

# ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛОВ ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ

Г. В. КУЗНЕЦОВ,  
А. Н. ТАРАЩАН



АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР  
Институт геохимии  
и физики минералов

Г.В.КУЗНЕЦОВ, А.Н.ТАРАЩАН

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛОВ ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ

5/25

Киев Наукова думка 1988



УДК 549:535.37

Люминесценция минералов гранитных пегматитов / Кузнецов Г.В., Таращан А.Н.; Отв. ред. В.И.Павлишин; АН УССР. Ин-т геохимии и физики минералов. — Киев : Наук. думка, 1988. — 180 с. — ISBN 5-12-000194-7.

В книге приведены оригинальные данные люминесцентных исследований основных породообразующих (полевые шпаты, кварц, слюды) и аксессуарных (сподумен, берилл, апатит, гранат и др.) минералов из гранитных пегматитов с различной геохимической специализацией. Значительное внимание уделено природе люминесцентных свойств и обоснованному построению структурно-химических моделей центров излучения. Рассматривается и анализируется связь люминесцентных характеристик с составом, кристаллохимическими и структурными особенностями минералов. Показаны основные закономерности эволюции структурно-химического состояния минералов в ходе развития процесса пегматитообразования. На основании люминесцентных свойств для большинства рассматриваемых минералов выделены их типоморфные особенности и разработаны индикаторные рентгенолюминесцентные параметры.

Для минералогов, геохимиков, петрологов, занимающихся вопросами изучения, поисков и разведки пегматитовых месторождений, проблемами типоморфизма минералов, а также специалистов в области люминесценции минерального вещества.

Ил. 100. Табл. 11. Библиогр.: с. 170–176 (157 назв.)..

Ответственный редактор *В.И.Павлишин*

Утверждено к печати ученым советом  
Института геохимии  
и физики минералов АН УССР

Редакция литературы о Земле  
Редактор *С.А.Свердлова*

К 1904020000-629 КУ-2-199-88  
М221 (04)-88

ISBN 5-12-000194-7

© Издательство "Наукова думка", 1988

Люминесценция как раздел спектроскопии природного кристаллического вещества находится на стыке минералогии и геохимии с физикой твердого тела и является органической частью физики минералов, ставшей в последние десятилетия важным аспектом геологических исследований. Начиная с первого поисково-диагностического этапа люминесцентные исследования интенсивно развивались в направлении установления качественной связи спектральных характеристик с различными физико-химическими факторами минералообразования. Выявились возможности эффективного использования люминесцентных свойств минералов в типоморфном анализе в качестве геохимических и термодинамических индикаторов.

Для современной минералогии с ее усложняющимися задачами комплекс люминесцентных методов предоставляет широкие возможности изучения структурно-химического состояния вещества на атомно-электронном уровне уже как функции варьирующих условий его образования. Решение таких задач потребует количественной оценки люминесцентных параметров, осмысливаемых как с физической и кристаллохимической стороны в форме вещественно-структурно-энергетических моделей, так и с геологической, геохимической и генетической — в виде количественных характеристик состава и термодинамических факторов.

Предлагаемая работа представляет собой попытку обобщения и систематизации люминесцентных свойств основных минералов гранитных пегматитов, рассмотренных, насколько это удалось, в широком формационном и геохимическом диапазоне.

Пегматиты — специфические геологические образования, имеющие многие черты изверженных пород и рудных жил, формирующихся в широком диапазоне температур и давлений. Это уникальный объект для минералогических исследований, поскольку эволюция состава и свойств отдельных минеральных видов может быть прослежена в нескольких направлениях. С помощью межформационного анализа устанавливается минералогический контроль наиболее общих факторов пегматитообразования, связанных в первую очередь с глубиной

и температурными условиями, сопряженными, конечно, с определенной геохимической обстановкой. При внутриформационном анализе в пределах отдельных пегматитовых полей характеристики минерала сопоставляются с характером полезной минерализации и степенью ее проявления. Особый интерес представляет изучение пространственно-временной эволюции минерального вида в конкретном пегматитовом процессе на уровне последовательных генераций и парагенетических ассоциаций.

Эволюционный, т.е. закономерно развивающийся, характер изменения структурно-химического состояния кристаллического вещества как раз и послужил основой для предлагаемой систематизации люминесцентных свойств минералов. При таком подходе наиболее отчетливо выявляются устойчивые (диагностические), закономерно варьирующие (индикаторные) и дискретные, специфические (типоморфные) характеристики минерала, потенциально пригодные для генетико-информационного анализа.

Эффективное использование люминесцентных характеристик в геологической (и, в частности, минералогической) практике предполагает выработку некоторых объективных и рациональных критериев генезиса минералов в числовой параметрической форме. Этому вопросу в данной работе уделено особое внимание. Вместе с тем здесь не рассматриваются или рассмотрены в ограниченном объеме некоторые важные особенности люминесценции минералов, широко используемые и имеющие самостоятельное значение, в частности термолюминесценция полевых шпатов и кварца. Не представлен анализ фотолюминесценции большинства второстепенных и редких типоморфных минералов. Материал для исследований в основном был собран при полевых работах, проводимых в разных регионах СССР. Отдельные серии образцов минералов любезно предоставлены нам Г.П.Луговским, В.В.Рябцевым, А.В.Волошиным, А.К.Рубом, А.Г.Михайловым, А.С.Весельевым, за что авторы выражают этим товарищам свою благодарность.

Авторы глубоко признательны А.Н.Платонову за плодотворное сотрудничество и полезные советы, А.И.Гинзбургу и В.И.Павлищину за обсуждение и критические замечания ряда затронутых в книге вопросов, а также Н.В.Шоскиной за содействие в выполнении экспериментальных исследований и оформлении рукописи.

## ГЛАВА 1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

### СУЩНОСТЬ ЯВЛЕНИЯ. ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ

Люминесценция — это спонтанное неравновесное излучение вещества, характеризующееся длительностью, существенно превышающей период световых колебаний. Люминесцирующее вещество может находиться в различном агрегатном состоянии — газообразном, жидком и твердом (аморфном или кристаллическом). Во всех случаях излучение, вызываемое определенными энергетическими воздействиями, связано с присутствием так называемых центров люминесценции. В твердом кристаллическом веществе ими являются специфические микродефекты непрерывной матричной решетки, способные трансформировать энергию возбуждения в фотоны излучения оптического диапазона.

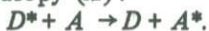
Выделение в структуре кристалла бездефектной и дефектной частей имеет принципиальное значение. Бездефектная часть (матрица кристалла) имеет стехиометрический состав, обладает трансляционной симметрией и дальним порядком. Микродефекты кристалла, имеющие размеры атомов, в общем случае представляют собой локальные нарушения строгой стехиометрии состава и периодичности заполнения решетки. Ими могут быть примесные элементы в узлах или междоузлиях, анионные и катионные вакансии и их агрегаты, нарушения электрического заряда основных ионов и т.д. Довольно часто дефектами являются комплексы, радикалы или квазимолекулы. Структурные микродефекты — необходимая принадлежность реальных кристаллов, они во многом определяют широкое разнообразие их так называемых структурно-чувствительных свойств (оптических, электрических, магнитных, тепловых и др.).

Явление люминесценции в кристаллическом веществе обусловлено существованием специфических типов микродефектов — оптически активных центров (ОАЦ). Их функциональная роль в люминесцентном процессе может быть разной. Центры излучения — это образования, трансформирующие энергию внешнего по отношению к ним возбуждения в электромагнитное излучение оптического диапа-

зона (1–7 эВ). Акт излучения представляет собой испускание фотона люминесценции в результате энергетической релаксации центра — перехода из нестабильного возбужденного электронного состояния в основное, устойчивое, и регистрируется в виде полос или линий в спектре люминесценции. Их спектральное положение практически не зависит от способа возбуждения (оптического, рентгеновского, корпускулярного, термического, электрического, химического, механического) и определяется в основном типом центра, а также геометрическими и энергетическими параметрами его связи с ближайшими координационными элементами структуры.

Простейший случай люминесцентного процесса, представленный лишь прямой передачей энергии возбуждения единственному типу центров излучения, в реальных кристаллах практически не осуществляется. Неизбежность самых разнотипных микродефектов значительно усложняет механизм и кинетику внутрикристаллической миграции и передачи энергии. Совместное нахождение разных центров излучения, например, может привести к эффекту неаддитивного их проявления в результате энергетического взаимодействия центров: а) может наблюдаться увеличение интенсивного излучения одного центра при падении излучения другого; б) интенсивности полос или линий, принадлежащих одному центру, могут перераспределяться по величине; в) центром излучения становится микродефект или активатор, не излучающий при отсутствии соактиватора.

Безызлучательный перенос энергии от одних центров к другим с излучением последних составляет процесс сенсibilизированной люминесценции, при которой возбужденный донор ( $D$ ) может отдать всю свою энергию или часть ее активатору ( $A$ ):



Если донор и акцептор — однотипные центры, осуществляется процесс миграции энергии ("обобщественной" кристаллом), заканчивающийся излучением или дезактивацией (тушением). В любом случае донор следует рассматривать как элемент комплекса ОАЦ.

Обратным процессом по отношению к сенсibilизации является дезактивация, или тушение. Центры тушения (не относимые к комплексу ОАЦ) представляют собой различные специфические микродефекты структуры, обладающие безызлучательными электронными переходами в основное состояние с испусканием фононов (например, центры окраски) или даже макродефекты типа дислокаций, включений и т.д. Особый вид тушения, довольно распространенный в природном кристаллическом веществе, — концентрационное тушение, возникающее при повышенных концентрациях потенциально излучающего активатора. В этом случае расширяются пространственный и временной диапазоны миграции энергии возбуждения, что приводит к увеличению вероятности безызлучательной дезактивации при относительно низкой концентрации собственно центров тушения. Классические и наиболее распространенные центры тушения в минералах — примесные или струк-

турные элементы, вызывающие их окрашивание, в частности переходные элементы (марганец, железо, медь и др.). Поэтому в целом способность вещества люминесцировать довольно четко коррелирует (с обратным знаком) с интенсивностью его окраски.

Внутрикристаллический безызлучательный перенос энергии возбуждения в системе ОАЦ по своей природе существенно отличается от переноса заряда, т.е. переноса электрона или дырки. Его характерная черта — изменение кинетики и механизма люминесцентного процесса, оцениваемого по ряду параметров, например по длительности и закону затухания. Выделяют несколько типов безызлучательной передачи (индуктивный резонанс, обменное взаимодействие, нерезонансный и излучательно абсорбционный переносы), механизм, особенности и основные эффекты которых подробно рассмотрены в работах [64, 65, 119].

К комплексу ОАЦ следует причислить еще одну группу центров, образование которых связано с ионизацией регулярных или микродефектных элементов структуры кристалла. В процессе ионизации, состоящем в отрыве и переносе носителя заряда (электрона или дырки) за счет внешней энергии создаются неравновесные образования, называемые соответственно дырочными или электронными центрами. В процессе рекомбинации, т.е. восстановления состояния, предшествовавшего ионизации, ряд центров (активаторных или "решеточных") релаксирует с излучением, свойственным этому активатору при обычном неионизирующем возбуждении. В соответствии с механизмом возбуждения и излучения такие центры рассматриваются как центры рекомбинации.

Процесс ионизации не обязательно приводит к немедленной рекомбинации. В многообразии микродефектов кристалла практически всегда существуют образования, играющие роль ловушек для электронов или дырок, которые, не принимая непосредственного участия в излучении, имеют тем не менее важное значение в общем люминесцентном процессе. Это так называемые центры захвата. Им соответствуют определенные энергетические уровни, которые могут быть акцепторными в случае захвата дырок или донорными при захвате электронов. Обычно существует несколько видов центров захвата, различающихся знаком (электронный или дырочный) и глубиной энергетического уровня. Глубина уровня определяет степень стабильности и среднее время жизни носителя заряда в ловушке до рекомбинации. Освобождение заряда из ловушки — сложный процесс, состоящий из термической активации носителя заряда и освобождения с кристалла энергии возбуждения, реализуемой в испускании фотонов при наличии центров люминесценции в рекомбинирующей паре или в фоновой дезактивации на центрах тушения при его отсутствии.

Таким образом, центры захвата следует рассматривать как весьма важную составную часть комплекса ОАЦ; без учета их роли и взаимодействия с остальными активными центрами кинетика и механизм люминесцентного процесса в целом не могут быть поняты.

Завершая наиболее общее рассмотрение специфических функциональных проявлений ОАЦ, заметим, что независимо от механизма элементарного процесса, ведущего к люминесценции, излучение в конечном итоге происходит при спонтанном электронном переходе из одного энергетического состояния в другое.

## МЕТОДЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Возбуждение люминесценции, как уже отмечалось, может осуществляться самыми различными видами внешних энергетических воздействий. Способ возбуждения определяет конкретный спектроскопический метод с присущими ему физическими, аппаратными, методическими и, что самое главное, в прикладных исследованиях, информативными особенностями. В мировой минералогической практике наибольшее распространение получили методы: фотолюминесценции (ФЛ), возбуждаемой фотонами ультрафиолетовой или коротковолновой видимой области спектра; рентгенолюминесценции (РЛ), возбуждаемой с помощью излучения обычных рентгеновских трубок; термолюминесценции (ТЛ), стимулирующей излучение за счет термического освобождения запасенной (возбуждающей) энергии ионизации. Первые два стационарных метода наиболее близки по характеру получаемой структурно-химической информации.

Фотолюминесценция характеризуется преобладанием прямого возбуждения центров излучения. Внутрикристаллическая ионизация, создающая дополнительные пары электронных и дырочных центров, осложняющая характер люминесцентного процесса, происходит лишь при возбуждении в области фундаментального поглощения вещества или при оптическом разрушении центров окраски (что нередко устлавливается по индуцируемой оптическим возбуждением в области прозрачности вещества ТЛ).

Основной спектроскопической характеристикой материала, изучаемого методом ФЛ, является спектр излучения, представленный набором полос и (или) линий, распределенных обычно в видимом и ближком инфракрасном диапазоне длин волн от 400 до 1000 – 1100 нм. Каждой полосе или линии соответствует вполне определенный центр излучения, но отдельный центр излучения может быть представлен и характерным набором полос и линий. При изучении минералов в большинстве случаев приходится иметь дело с полосчатым спектром. Линейчатые спектры характерны лишь для систем, активированных ионами  $TR^{2+}$ ,  $TR^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ . Основными параметрами полосы излучения являются спектральное положение максимума излучения ( $\lambda_{max}$ ), интенсивность излучения ( $I_{max}$ , или  $I_{\lambda_{max}}$ ) и полуширина ( $\delta$ ), измеряемая как разность длин волн ( $\lambda_2 - \lambda_1$ ), соответствующих излучению, равному половине максимального (рис. 1, а). Линейчатый спектр обычно харак-

теризуется лишь спектральным положением отдельных линий ( $\lambda_{1,2...n}$ ) и соотношением интенсивностей основных из них.

Излучение активатора в каждой кристаллической системе имеет вполне определенное спектральное положение и полуширину полосы, что является основой для его диагностики. С изменением состава матрицы оба параметра могут варьировать в некоторых пределах соответственно изменению структурного окружения активатора. Полуширина полосы в ряде случаев служит определяющим признаком типа центра излучения: для примесных активаторов она обычно составляет 50–100 нм, для комплексных и решеточных центров излучения она, как правило, выше 100 нм.

В спектрах сложноактивированных систем часто приходится иметь дело с перекрыванием близко расположенных полос излучения или искажением их формы в результате реабсорбции излучения. Корректное разделение полос и установление асимметричных искажений предполагает изучение их элементарных истинных форм, использование селективного возбуждения или терморadiационных воздействий.

Спектры люминесценции дают важную информацию об изоморфных замещениях в минералах, позволяя однозначно устанавливать форму вхождения элементов-примесей (изоморфные или в виде микровключений самостоятельных минералов), определять их валентность (поскольку каждый примесный ион в зависимости от валентности имеет свой спектр излучения), механизмы валентных превращений при различных видах энергетического (температура, радиация) или химического воздействия на кристалл, определять координацию и локальную симметрию примесного центра, устанавливать способ локальной компенсации заряда при гетеровалентных замещениях и типы образующихся при этом центров, определять распределение примесей по структурно-неэквивалентным позициям и т.д.

В качестве примера рассмотрим апатит [49]. Наличие в решетке апатита двух катионных позиций  $\text{Ca}_I$  и  $\text{Ca}_{II}$  с (точной симметрией

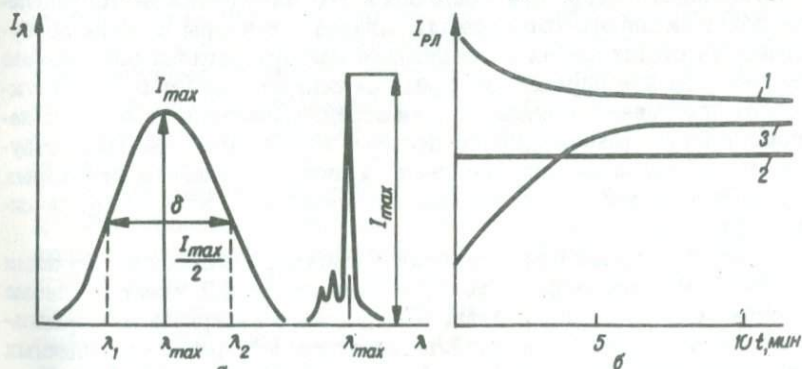
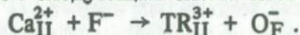


Рис. 1. Основные параметры спектров излучения (а) и характер кинетики РЛ (б): 1 – отрицательный; 2 – стабильный; 3 – положительный

$C_3$  и  $C_5$  соответственно) позволяет предположить возможность образования, по крайней мере, двух структурно-неэквивалентных центров люминесценции. Можно также ожидать, что число этих типов центров станет больше благодаря множественности способов компенсации зарядов при гетеровалентных замещениях:  $TR^{3+} \leftarrow Ca^{2+}$  (образование вакансий  $V_F^-$ ,  $V_{Ca^{2+}}$ ,  $O_F^-$ , замещение двух соседних позиций  $Ca^{2+}$  двумя ионами  $TR^{3+}$  с компенсацией  $V_{O^{2-}}$ , образование парных центров  $TR_{Ca}^{3+} - Na^+$  и др.). Методы химического анализа, как известно, позволяют в лучшем случае оценивать лишь общее содержание ионов TR в минерале и не дают ответа на эти вопросы.

Наши исследования центров люминесценции апатита позволили установить [49], что в природные кристаллы разного химического состава и генезиса ионы TR входят преимущественно в трехвалентном состоянии (за исключением Eu и Sm, которые могут быть стабильно двухвалентны) и практически всегда в позиции  $Ca_I$  (девятивершинник). Вхождение ионов TR в позиции  $Ca_{II}$  (семивершинник), обнаруженное в активированных в кислородной атмосфере синтетических и природных кристаллах, в минералах реализуется весьма редко.

Основным регулирующим фактором при распределении TR (а возможно, и других гетеровалентных примесей) по катионным позициям в апатите является характер "дефектности" галоидной цепочки, т.е. должна реализоваться следующая схема изоморфных замещений:



Учитывая это обстоятельство, полагаем, что концентрация ионов  $TR^{3+}$  в позиции  $Ca_{II}$ , отражая степень замещения фтора кислородом, может служить индикатором окислительных условий минералообразования и использоваться для оценки последних.

Изучение спектра ФЛ существенно облегчается при получении спектра возбуждения свечения, представляющего собой зависимость интенсивности люминесценции (в конкретной полосе) от длины волны возбуждающего света при постоянной его интенсивности (определение полос активного поглощения). Анализ структуры спектра возбуждения (в общих чертах он аналогичен спектру поглощения) обычно используется для определения природы центров излучения, их структурного положения, локальной симметрии, выявления структурно-неэквивалентных разновидностей центров. Кроме того, спектры возбуждения иногда позволяют выяснять характер и механизм некоторых внутрискристаллических процессов в системе ОАЦ, в частности сенсбилизационных.

При всех достоинствах с точки зрения эффективности изучения природы люминесценции и ее механизма метод ФЛ имеет и слабые стороны. Очень ограничен охват минерального материала. В нормальных условиях (при комнатной температуре, использовании обычных ртутно-кварцевых источников возбуждения) более или менее интенсивным свечением обладает относительно незначительное число минера-

лов, часто лишь отдельные разновидности. Сложности стабилизации возбуждения снижают точность и воспроизводимость измерений. Все это ограничивает возможность использования параметров ФЛ как количественные характеристики при проведении корреляционных исследований. Эти проблемы в значительной мере устраняются, если применить более энергичный способ возбуждения люминесценции при надежной стабилизации его режима, например рентгеновского излучения.

РЛ в ряду методов, связанных с ионизирующим возбуждением свечения в кристалле, представляется наиболее рациональной и эффективной. Это вызвано, в первую очередь, технической отработанностью рентгеновской аппаратуры, простотой ее регулирования, доступностью. Кроме того, среди прочих видов ионизирующих излучений рентгеновское в минимальной степени влияет на исходное структурное состояние вещества (имеется в виду разрыв связей, образование вакансионных и интерстициальных дефектов).

Взаимодействие рентгеновского излучения с кристаллическим веществом приводит прежде всего к ионизации элементов структуры и созданию каскада вторичных электронов. Последние порождают высокоэнергетичные электронные возбуждения основного вещества, которые после ряда промежуточных процессов распадаются на стабильные электронные возбуждения типа экситонов электронно-дырочных пар, способных возбуждать примесные (активаторные) или "дефектные" центры свечения. Само свечение ОАЦ при рентгеновском возбуждении, так же как и при фотовозбуждении, связано с внутрицентровыми электронными переходами между различными энергетическими уровнями. Спектральное положение полос и линий люминесценции при этом не меняется, хотя их интенсивности могут относительно перераспределяться.

Иногда при рентгеновском облучении не наблюдается свечение, интенсивно проявляющееся при фотовозбуждении. Это характерно для образований, энергетически слабо связанных с основной решеткой кристалла. Таким образом диагностируются специфические молекулярные комплексы или сорбированное вещество (в частности, органическое), локализуемое в области макродефектов минерала. И напротив, в отдельных случаях ионизация решетки приводит к образованию новых излучающих ОАЦ, не устанавливаемых в необлученном материале.

В целом анализ спектров РЛ проводится по тем же, рассмотренным для ФЛ, основным параметрам. Кроме того, следует добавить еще несколько параметров, определяющих переходный процесс установления стационарного свечения (в максимуме полосы или линии): для конкретного центра излучения; например характер разгорания РЛ, который может быть положительным (свечение растет до установившегося состояния — разгорание) и отрицательным (свечение падает — затухание). Лишь в отдельных случаях у центров с устойчивым зарядовым

состоянием ( $\text{Ce}^{3+}$ , например) свечение стабильно в течение всего времени возбуждения.

Отдельным центрам излучения присущи определенные диагностические параметры — характер разгорания (знак), форма кривой и продолжительность разгорания, более или менее выдержанные в различных кристаллических матрицах. В то же время в отдельных генетических разновидностях минерала, отличающихся какой-либо спецификой примесного состава, характер разгорания может существенно измениться, вплоть до противоположного знака (см. рис. 1, б). По-видимому, особенности переходного процесса для одного центра отражают и общее коллективное взаимодействие в комплексе ОАЦ, действующем как единая связанная система. Несмотря на очень слабую изученность переходных люминесцентных процессов в минералах, их параметры можно отнести к ряду структурно-чувствительных и потенциально информативных при изучении типоморфизма состава и структурных особенностей.

Рентгенолюминесцентные свойства характерны для широкого круга минералов, обладающих даже относительно невысоким пропусканием света оптического диапазона. Точность и воспроизводимость измеряемых параметров, их широкая дисперсия ставят РЛ в ряд наиболее эффективных методов минералогического исследования.

ТЛ — особый метод нестационарной люминесцентной спектроскопии. Как явление она обусловлена наиболее сложными процессами в системе ОАЦ, в которых в общем случае участвуют центры: 1) захвата (ловушки) электронов и дырок; 2) электронно-дырочной рекомбинации; 3) излучения. Центры рекомбинации могут быть одновременно и центрами излучения. Возникновению ТЛ предшествует возбуждение (ионизация) регулярных или микродефектных элементов кристаллической решетки с последующей локализацией оторванных носителей заряда на центрах захвата. Основной характеристикой центра захвата является так называемая энергетическая глубина уровня захвата (глубина ловушки) — энергия термической ионизации центра захвата, составляющая обычно от 0 до 2 эВ и обуславливающая определенное положение пика ТЛ на температурной шкале. Термическое освобождение захваченных зарядов, их рекомбинация с излучением и составляют термолюминесцентный процесс, регистрируемый в виде кривых ТЛ, отражающих изменение интенсивности свечения при повышении температуры кристалла (обычно равномерном). Максимумы или пики на кривых ТЛ соответствуют определенным центрам захвата, освобождение электронов или дырок из которых при температуре, отвечающей максимуму, происходит с наибольшей скоростью.

Основными параметрами кривой ТЛ являются интенсивности отдельных пиков и температурные положения их максимумов. Главные факторы, определяющие интенсивность пика: концентрации центров захвата и степень их заполнения, концентрации центров рекомбинации,

излучения и тушения. В природных кристаллах с большим разнообразием ОАЦ кривые ТЛ обычно представлены серией перекрывающихся пиков; однопиковые (с элементарными пиками) кривые крайне редки.

В некоторых случаях в качестве параметра ТЛ используется запасанная светосумма — интегральная величина, определяемая как площадь под кривой ТЛ и являющаяся мерой радиационного воздействия на вещество.

Различают природную и искусственную ТЛ, первая из которых обусловлена естественными ионизирующими воздействиями в посткристаллизационной истории минерала, вторая — индуцируется различного рода ионизирующим облучением в лабораторных условиях.

По чувствительности к терморadiационным изменениям структурно-химического состояния кристалла метод ТЛ не имеет аналогов. Это достоинство метода может обернуться и негативной стороной: сравнительное исследование природной ТЛ (особенно ее низкотемпературной части) корректно лишь при строго выдержанных температурных и радиационных условиях (включая солнечное освещение) нахождения кристалла в предызмерительный период. При отборе минералов из обнажений, открытых разработок и отвалов эти условия обычно не выполняются, что усложняет или ограничивает использование количественных характеристик естественной ТЛ.

Более полное представление о процессе и механизме ТЛ создается при изучении ее спектрального состава в отдельных пиках. Определение функциональных связей центров захвата с конкретными центрами излучения в сложных системах дает некоторые основания для построения структурно-вещественных моделей ловушек. Именно построение моделей центров захвата — наиболее сложная проблема люминесцентных исследований, поскольку эти центры, не регистрируемые в явном виде, невозможно привязать к конкретным элементам структуры без привлечения косвенных, часто умозрительных соображений. Значительную помощь в этом случае могут оказать любые методы статистики и динамики электронно-дырочных центров, особенно ЭПР.

Рассмотренные методы люминесцентной спектроскопии с разных сторон фиксируют проявление ОАЦ. Неверно и недостаточно рассматривать их лишь как отдельные образования, механически объединяющиеся в тот или иной комплекс. На примере ТЛ видно, что это сложная система взаимодействующих элементов, проявляющая себя как некоторая надструктура реального кристалла. Каждый конкретный метод люминесцентной спектроскопии выявляет отдельные специфические характеристики системы и лишь их комплексное применение может способствовать решению основной задачи — полному описанию ее структурно-вещественного состава и динамического поведения в изменяющихся условиях.

Основные и наиболее содержательные люминесцентные характеристики минерала — спектры излучения в стационарной люминесценции и кривые высвечивания (энергетические спектры центров захвата) в термолюминесценции. Для каждого минерала эти характеристики в большей или меньшей степени варьируют в связи с особенностями его образования и неоднозначны даже в пределах одного кристалла. Характеристиками второго порядка являются особенности свечения: наличие, доминирующая роль или отсутствие полос отдельных центров в спектрах; количественное соотношение концентраций определенных центров; энергетические или кинетические особенности центров, их терморadiационная устойчивость и т.д.

В наборе спектров разной конфигурации, получаемом обычно для серии образцов минерала (близких или различных генетически) с методической стороны целесообразно выделить две группы характеристик: относительно устойчивые и наиболее переменные. Их роль в информационном анализе существенно различна в зависимости от уровня изучения минерала (онтогенез, типоморфизм, пространственно-временное развитие минералообразующего процесса, корреляционные задачи и т.д.).

В спектрах излучения минерала существенно выделение сквозных центров, наличие которых регулярно для данного вида. К таким центрам, например, относятся алюмокремнекислородные комплексные центры (т.е. решеточные) в силикатах, TR-центры в апатите и флюорите,  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ -центры в силикатах,  $Mn^{2+}$ -центры в кальците и сподумене. Они используются для диагностики, но малоинформативны при типоморфном анализе. При решении корреляционных задач или изучении развития конкретных геологических процессов в относительно стабильных геохимических условиях статистические параметры их концентрации или ее закономерное изменение, соответственно, могут играть основную роль.

Отдельно следует рассматривать пары или группы коррелирующих центров, концентрации которых обладают четко выраженной взаимозависимостью, иногда функциональной. Во многих силикатах обратной корреляцией обладают концентрации  $Fe^{3+}$ - и  $Mn^{2+}$ - $Fe^{3+}$ -центров и решеточных центров. Отдельные группы TR-центров в апатитах и флюоритах имеют прямую или обратную связь. Обычно это явление обусловлено закономерно изменяющимися геохимическими условиями образования минерала и может быть использовано для оценки его эволюционной позиции.

Особую группу составляют нерегулярные центры, характерные лишь для спектров отдельных, особых генетических разновидностей минерала. Роль их особенно важна в типоморфном анализе. В некоторых случаях наличие таких центров характеризует определенную геохи-

мическую обстановку кристаллизации (например,  $\text{Cr}^{3+}$  в изумруде и гиддените, TR в отдельных минералах) и может использоваться в качестве геохимических индикаторов. В других случаях эти индикаторы специфических условий или способа кристаллизации, как  $\text{Fe}^{3+}$  в сподумене, образовавшемся по петалиту, или  $\text{Cr}^{3+}$  в цезиевом берилле из приконтактной зоны редкометалльного пегматита.

До настоящего времени большинство люминесцентных минералогических исследований построено на качественном сравнительном анализе конфигураций спектров. Как количественная мера люминесценции широко используются интенсивности полос излучения или пиков ТЛ, измеряемые разными исследователями по своим системам относительных единиц. Численные значения люминесцентных параметров не являются при этом объективными характеристиками вещества, сопоставление результатов, полученных в различных лабораториях, требует использования общих эталонных образцов и неудобных пересчетов. Определение абсолютной концентрации центров излучения остается серьезной нерешенной проблемой.

Эффективный выход из сложившегося положения на данном этапе — использование в качестве рациональных люминесцентных характеристик безразмерных отношений интенсивностей полос излучения. Такие характеристики (при их корректном выборе) аналогичны так называемым геохимическим индикаторным отношениям типа  $\text{K/Rb}$ ,  $\text{Ba/Rb}$ ,  $\text{Nb/Ta}$ ,  $\text{Zr/Hf}$  и т.д., хорошо зарекомендовавшим себя и широко используемым в практике геохимических исследований пород и минералов. С другой стороны, они получаются в процессе одной съемки спектра и практически не зависят от множества варьирующих условий люминесцентного измерения — интенсивности возбуждения, навески образца, системы относительных единиц и являются объективной характеристикой вещества. Для многих минералов можно выделить также люминесцентные индикаторные отношения, включающие в себя, например, пару центров, концентрации которых связаны отрицательной корреляцией, или пару — стабильный и переменный центры. Так, для полевых шпатов выделена целая серия люминесцентных индикаторных отношений, эффективно используемых (избирательно) при решении задач оценки фазового состава, типоморфного анализа, минералогического картирования, корреляции пород, поисков и оценки редкометалльных рудопроявлений различной специализации [46]. Для ряда силикатов такой характеристикой является отношение концентраций  $\text{Fe}^{3+}$ -центров к концентрациям  $\text{Mn}^{2+}$ -центров или решеточных алюмокремнекислородных центров.

В некоторых случаях, в частности при изучении минералов пегматитов, задачей исследования являются получение вполне определенных характеристик состава минерала и оценка содержания конкретного примесного элемента, определяющего позицию минерала в объекте или тип объекта. Обычно эти элементы (для пегматитов —  $\text{Li}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Be}$  и  $\text{Sn}$ ) сами по себе не излучают ни в каком состоянии. В то же

время некоторые из них, особенно редкощелочные, в ряде структур (Li в кварце, Cs в берилле) создают специфические микродефектные образования в основной решетке, проявляющиеся как центры излучения. В таком случае последние могут быть использованы как мера для качественной оценки количества стимулирующего элемента.

Корректное решение задачи по оценке количественного содержания излучающего элемента в большинстве случаев недостижимо. Это обусловлено неоднозначностью концентрационной зависимости излучения, сложными взаимодействиями в комплексе ОАЦ, процессами миграции энергии возбуждения и тушения. Лишь в редких случаях — при повышенном совершенстве структуры и состава минерала и относительно низкой концентрации активатора можно более или менее надежно оценить содержание последнего. Таким условиям отвечают в первую очередь маложелезистые разности минералов.

При анализе и интерпретации люминесцентных характеристик интенсивность излучения естественно рассматривать как количественную меру излучающих элементов. В настоящей работе интенсивность излучения определяется нами как относительная концентрация излучающих центров, но ее не следует смешивать с концентрацией центров данного типа. Это особенно важно при интерпретации кривых ТЛ, где интенсивность пика можно рассматривать лишь как относительную концентрацию взаимодействующих центров захвата и центров излучения.

Пегматиты – специфический тип геологических образований, как никакой другой привлекающий внимание минералогов многих направлений разнообразием минерального состава, уникальностью целого ряда индивидуальных проявлений минералов, вариациями их состава и физических свойств, практической ценностью (источник многих видов минерального сырья – редкометалльного, технического и камнесамоцветного).

Глубокое минералогическое изучение пегматитов, заложенное работами А.Е.Ферсмана, приобрело большое значение и для многих других областей геологии – геохимии, петрологии, петрографии, учения о месторождениях полезных ископаемых и рудообразования. Не говоря уже об основной и до сих пор остро дискуссионной проблеме генезиса пегматитов, трудно перечислить все вопросы и задачи, стоящие перед исследователями процессов пегматитообразования, основные из которых, по А.И.Гинзбургу [23], составляют новое научное направление, сформировавшееся в последние годы – учение о пегматитах.

Среди проблем, потенциально решаемых комплексом современных минералогических методов, к первостепенным относятся следующие:

- 1) изучение внутреннего зонального строения пегматитовых тел;
- 2) анализ характера изменения и количественная оценка геохимических и термодинамических факторов, контролирующей стадийность пегматитового процесса и закономерную смену последовательных парагенетических минеральных ассоциаций;
- 3) отражение внутри- и межформационной пространственно-временной вещественной эволюции в составе, состоянии и свойствах сквозных минералов;
- 4) изучение поведения и роли отдельных химических элементов или их комплексов в развитии пегматитового процесса, фракционирования и концентрации их в отдельных минералах;
- 5) установление надежных и эффективных минералогических критериев формационной принадлежности, геохимической и металлогенической специализации пегматитов;

б) сравнительный анализ структурно-химического состояния минералов пегматитов и их аналогов в смежных геологических образованиях — изверженных горных породах и гидротермальных жилах.

#### ФОРМАЦИОННАЯ ТИПИЗАЦИЯ ПЕГМАТИТОВ

Корректное решение отмеченных выше минералогических проблем несомненно должно базироваться на обоснованной классификации пегматитов, отражающей основные специфические термодинамические и геохимические условия их формирования, характер, способ и стадийность процесса минералообразования, особенности общей и полезной минерализации. В геологической практике широко распространена формационная группировка пегматитов, предложенная А.И.Гинзбургом и Г.Г.Родионовым [20] и основанная, в первую очередь, на глубинности их образования. По характеру минерализации, сопряженной с термодинамическими факторами, они были условно названы редкоземельными, слюдоносными, редкометалльными и хрусталеносными и соответствуют формациям больших, средних, умеренных и малых глубин.

Основные различия пегматитов состоят в их минералогической и геохимической специфике, ярко выраженной в типоморфных чертах порообразующих, второстепенных и редких минералов.

Пегматиты редкоземельного типа, формирующиеся на больших глубинах (более 8–10 км), обычно не имеют промышленной специализации, если не учитывать обогащенности редкоземельными минералами — монацитом, ортитом и др., и почти полностью состоят из кварца и полевого шпата. Для них характерны повышенные содержания Ca, Ba, Sr, Mo, Ti, Fe, Th, U и TR и пониженные — Li, Rb, Cs, Be, Ta, Mn, Sn. Выделяются два геохимических типа редкоземельных пегматитов [40] — ураново-редкоземельный и ниобиево-иттриевый или, по Б.М.Шмакину [135], ниобиево-редкоземельный. Типоморфные минералы — флюорит, биотит и редкоземельные (монацит, эвксенит, гадолинит, самарскит, фергусонит, ксенотим).

Поля распространения редкоземельных пегматитов часто содержат жильные тела, не имеющие явно выраженной типоморфной минерализации. Определение их генетической принадлежности в этом случае вполне возможно на основании структурно-химических характеристик порообразующих минералов — кварца и полевого шпата.

Слюдоносные (мусковитовые) пегматиты, образующиеся на глубинах 7–10 км, по минеральному составу обычно разделяют на собственно мусковитовые и редкометалльно-мусковитовые [23, 134], называемые также берилл-мусковитовыми. Специфика состава мусковитовых пегматитов выражена довольно слабо; он во многом аналогичен составу редкоземельных пегматитов и характеризуется повышен-

ным содержанием Ba, Sr, Pb и существенной ролью фемических элементов Fe, Mg, Ti, а также Th, U и TR [134]. В целом содержание редких и литофильных элементов повышено по сравнению с редкоземельными пегматитами, особенно резко в редкометалльно-мусковитовом подтипе [93, 134]. Мусковитовые пегматиты всегда содержат плагиоклаз и крупнопластинчатый мусковит; типоморфные минералы — турмалин (шерл), биотит, апатит, гранат, реже ортит, монацит, берилл.

Редкометалльные пегматиты, формирующиеся на средних глубинах — 3,5–7 км [23], отличаются наибольшей вариацией вещественного и минерального состава. Именно они представляют собой образования максимально достижимого эволюционного развития пегматитового процесса, что отражается в большом разнообразии состава, структур, минеральных ассоциаций и комплексов, в широко варьирующей геохимической специализации пегматитов.

Существует целый ряд различных классификаций редкометалльных пегматитов, представленных в работах А.Е.Ферсмана [127], К.А.Власова [13], А.А.Беуса [10], А.И.Гинзбурга и др. [23], Н.А.Солодова [108], В.В.Гордиенко [27]. В их основу положены структурно-текстурные признаки или соотношения основных породообразующих и типоморфных минералов. Все они в том или ином виде противопоставляют пегматиты простого состава со слабо дифференцированной структурой, практически не имеющие рудной редкометалльной минерализации, сложно дифференцированным объектам с бериллиево-тантало-цезиево-литиевой минерализацией. В целом редкометалльные пегматиты отличаются резко повышенные концентрации Li, Rb, Cs, Be, Nb, Ta, Sn, В, Р, Ga, Ge, Tl, т.е. в основном редких и литофильных элементов, и в то же время пониженные содержания Ca, Ba, Sr, Fe, Ti, Mg, Cr, Zr. Значение характерных для глубинных пегматитов U и Th здесь невелико, а TR практически нет. Многие минералы или их разновидности являются абсолютно типоморфными для редкометалльных пегматитов, так как встречаются только в них. Это цветные турмалины, розовый берилл, сподумен, лепидолит, поллуцит, петалит, эвкрипит, некоторые тантало-ниобаты, фосфаты и др. Кроме того, в редкометалльных пегматитах вариация свойств и состава практически всех минералов, как основных, так и второстепенных, имеет наибольший размах, что обеспечивает эффективное использование минеральных характеристик для типизации и оценки практической полезности объектов.

Хрусталеносные (камерные или миароловые) пегматиты образуются среди материнских гранитоидов на самых малых глубинах — 1,5–3,5 км [23]. Обычно они не имеют явно выраженной геохимической специфики, и содержания в них редких элементов не представляют практического интереса. По составу они близки к безрудным слабо дифференцированным типам описанных выше пегматитов, хотя степень дифференциации в них самих может быть довольно высокой [52]. К типоморфным можно отнести минералы, свободно кристаллизующиеся в полостях или миаролах, — кварц, берилл, топаз, флюорит,

представляющие практический интерес для техники и ювелирной промышленности.

Не все пегматиты, однако, можно безоговорочно отнести к соответствующей глубинной формации. Условия образования, состав и минерализация некоторых из них оказываются промежуточными между соседними формациями [23]. Так, М.Е.Салье и В.А.Глебовицкий [93] выделяют мусковит-редкометалльную формацию, Б.М.Шмакин [134] — редкометалльно-мусковитовые пегматиты. Миароловые пегматиты Восточной Сибири по характеру минерализации могут быть отнесены к хрусталеносным или редкометалльным [121].

Несколько сложнее обстоит дело с амазонитовыми пегматитами Северо-Запада СССР и Урала, рассматриваемыми как редкометалльно-редкоземельные и редкоземельно-редкометалльные [58] соответственно. Эти пегматиты характеризуются признаками, общими для двух несмежных формаций — повышенной концентрацией редкоземельных элементов, с одной стороны, и редкощелочных и редкометалльных — с другой, обычно не сочетающимися в пределах одного поля.

Кроме того, в поле развития пегматитов определенной формации находятся тела с простым кварц-полевошпатовым составом, не имеющие явной рудной минерализации, и называемые обычно керамическими. Выявление формационной принадлежности таких образований на основе изучения лишь основных минералов (кварца и полевого шпата) имеет особое практическое значение.

В целом можно отметить, что внутри каждой формации существуют крайние члены — простые кварц-полевошпатовые пегматиты и сложные, зонально дифференцированные, с широким спектром минерального состава и, главное, повышенной редкометалльностью, контролирующей степень развития пегматитового процесса или "вызревания" пегматита.

Рассмотренная выше и широко принятая в отечественной геологии формационная классификация была положена в основу отбора и систематизации исследуемого минерального материала. Так как равноценно охватить все разнообразие гранитных пегматитов практически невозможно, основное внимание уделено сложным пегматитам с редкометалльной специализацией, наиболее всесторонне изученным классическими минералогическими и геохимическими методами, максимально сконцентрировавшими и дифференцировавшими информацию о характере и особенностях эволюции пегматитообразующего процесса. В наименьшей степени изучены минералы редкоземельных пегматитов, мало распространенных на территории страны.

Для удобства и упрощения в дальнейшем изложении в некоторых случаях используются обозначения типа пегматита, отражающие: формационную принадлежность (римские цифры I, II, III, IV соответственно для редкоземельной, слюдоносной, редкометалльной и хрусталеносной формаций); степень дифференцированности (нижний индекс 0 — простые неспециализированные керамические тела; отсутствие

индекса — среднедифференцированные; верхний индекс \* — высокодифференцированные); межформационное положение (индексы I, II, III, IV, фиксирующие наличие дополнительных признаков, свойственных иным формациям, например, редкометалльно-редкоземельный амазонитовый пегматит Кольского п-ова — I<sub>III</sub>); практическое значение.

Основные типы пегматитов, минералы которых изучались нами наиболее широко и детально, представлены в табл. 1. В большинстве случаев одному локальному типу пегматитов соответствует несколько отдельных тел, имеющих определенные минералогические различия и рассматриваемых в дальнейшем отдельно при сравнительном анализе.

Таблица позволяет проследить и генетико-информационную нагрузку, потенциально приходящуюся на конкретный минерал. Так, при межформационном сравнении пегматитов абсолютно сквозными являются только породообразующие минералы — кварц, полевые шпаты и мусковит. Именно для них важно выделить, с одной стороны, качественные (может быть, дискретные) типоморфные особенности, специфически характеризующие определенную формацию, с другой — сквозные (непрерывные) параметры, закономерно варьирующие по величине при переходе от одной формации к другой. Роль второстепенных и редких минералов в таком анализе представляется вспомогательной.

### ЭВОЛЮЦИЯ ПЕГМАТИТОВОГО ПРОЦЕССА

Эволюцию пегматитового процесса характеризует в первую очередь постепенное снижение температуры минералообразующей системы и падение давления летучих компонентов, фиксирующееся в закономерном изменении состава минеральных ассоциаций и самих минералов. На основании многочисленных исследований установлено, что эволюция вещественного состава пегматита в пространстве и времени наилучшим образом контролируется по содержаниям малых элементов — примесей в породообразующих минералах или слагающих редкие и акцессорные минералы. При этом содержание фемических элементов — Ca, Fe, Mg, Ti, Zr, а также Ba, Sr, TR закономерно понижается; а литофильных, летучих и редких — Li, Rb, Cs, Tl, Sn, Be, Ta, Nb, B, F — повышается. Кроме того, важным фактором служит автолизия минералов, особенно эффективно проявляющаяся на заключительных стадиях.

На характере поведения малых элементов основано применение различных минералого-геохимических индикаторов, разработанных для минералов или их комплексов (структурных зон) с целью оценки степени развития пегматитового процесса. Ими обычно являются отношения содержаний определенных взаимозависящих (например, при

Типы пегматитов и их минералы, исследованные люминесцентными методами

Тип		Место нахождения	Минералы	
формационный	условный		типоморфные	исследованные
Редкоземельный	I <sub>0</sub>	Украина	—	Микроклин, альбит, кварц, мусковит
	I <sub>0</sub>	Восточная Сибирь	—	Микроклин, кварц
	I <sub>0</sub>	Северо-Запад СССР	Амазонит	Микроклин, кварц, альбит
	I	Украина	Колумбит, самарскит, монацит, ортит	Микроклин, альбит, кварц, мусковит, гранат, берилл
	I	Восточная Сибирь	Ортит, сфен, фергусонит, турмалин	Микроклин, альбит, кварц, гранат
22	I	Северо-Запад СССР	Амазонит	Микроклин, альбит, кварц
	I <sub>III</sub>	То же	Амазонит, гадолинит, монацит, иттрофлюорит	Микроклин, альбит, кварц, гранат, флюорит
Мусковитовый	II <sub>0</sub>	" "	—	Микроклин, плагиоклаз, кварц, мусковит, апатит
	II	" "	—	Микроклин, плагиоклаз, кварц, мусковит, апатит, гранат
	II	" "	—	Микроклин, плагиоклаз, кварц, мусковит, апатит, гранат
	II <sub>III</sub>	" "	—	Микроклин, альбит, кварц, мусковит, флюорит
Редкометалльный	III <sub>0</sub>	Украина	—	Микроклин, альбит, кварц, берилл
	III <sub>0</sub>	Восточный Казахстан	—	Микроклин, альбит, кварц, гранат, берилл
	III <sub>0</sub>	Восточная Сибирь	—	Микроклин, кварц, берилл
	III <sub>0</sub>	Северо-Запад СССР	—	Микроклин, альбит, кварц, берилл
	III <sub>0</sub> -III	Украина	Колумбит, турмалин	Микроклин, альбит, кварц, мусковит, апатит, берилл
	III	То же	Сподумен, турмалин	Микроклин, альбит, кварц, мусковит, апатит, берилл, сподумен, гранат
23	III	Восточный Казахстан	Сподумен, тантало-ниобаты	Микроклин, альбит, кварц, мусковит, апатит, берилл, сподумен, гранат
	III	Урал	Лепидолит, цветной турмалин	Альбит, кварц, лепидолит, турмалин
	III	Восточная Сибирь	Сподумен, лепидолит, цветной турмалин	Микроклин, альбит, кварц, мусковит, сподумен, лепидолит, турмалин
	III	Северо-Запад СССР	Сподумен, тантало-ниобаты	Микроклин, альбит, кварц, мусковит, апатит, берилл, сподумен
	III <sub>I</sub>	Урал	Амазонит, топаз, фенакит	Микроклин, альбит, кварц, берилл, топаз, апатит
	III*	Восточный Казахстан	Сподумен, лепидолит, поллуцит, цветной турмалин, танталаты	Микроклин, альбит, кварц, мусковит, апатит, берилл, лепидолит, сподумен, петалит, монтебразит, поллуцит
	III*	Восточная Сибирь	Петалит, сподумен, эвкрипит, лепидолит, топаз, танталаты	Микроклин, альбит, кварц, мусковит, апатит, берилл, лепидолит, сподумен, петалит, монтебразит, литиофилит
III*	Северо-Запад СССР	Поллуцит, сподумен, лепидолит, цветной турмалин, танталаты	Микроклин, альбит, кварц, мусковит, апатит, берилл, лепидолит, сподумен, турмалин, монтебразит, поллуцит, гранат, литиофилит	
Хрусталеносный	IV <sub>0</sub>	Украина	Апофиллит, сфалерит	Микроклин, кварц, топаз, апофиллит, гранат
	IV	То же	—	Микроклин, альбит, кварц, флюорит
	IV	Центральный Казахстан	Флюорит	Микроклин, альбит, кварц, флюорит
	IV*	То же	Технический кварц, берилл	Микроклин, альбит, кварц, флюорит, берилл, фенакит
	IV*	Украина	Технический кварц, топаз, берилл, фенакит	Микроклин, альбит, кварц, флюорит, топаз, берилл, фенакит
IV <sub>III</sub>	Восточная Сибирь	Цветной турмалин, лепидолит	Микроклин, альбит, кварц, лепидолит, берилл, гранат	

изоморфизме) элементов: K/Rb, K/Cs, K/Ba, Rb/Cs, Rb/Tl, Cs/Tl, Li/Rb, Ba/Rb, Ba/Sr, Ba/Cs, Mg/Li, Ti/Nb, Ti/Sn, Nb/Ta, Zr/Hf, Pb/Rb, Sr/Rb,  $\Sigma$  Ce/ $\Sigma$  Y, значения которых обычно понижаются в процессе эволюции состава [23, 108, 110, 134, 147].

Для ряда минералов установлены четкие однозначные тенденции изменения примесного состава от ранних генераций к поздним. Эти же тенденции выдерживаются для минералов однотипных ассоциаций (зон) при переходе от простых пегматитов к сложно дифференцированным. В рассматриваемых нами минералах это прежде всего увеличение содержаний Rb в калиевом полевоом шпате, Cs в берилле, Li в кварце, мусковите, турмалине, Mn в гранате и уменьшение — Fe в турмалине, берилле, сподумене.

Можно полагать также, что процесс автолизии приводит к закономерному увеличению степени структурного совершенства кристаллов, очевидному для некоторых минералов (например, в миароловых заноршевых пегматитах).

Эффективный контроль эволюции структурно-химического состояния минерала на основе люминесцентных характеристик предполагает и соответствующий отбор образцов. Для большинства рассматриваемых нами пегматитов образцы выделялись по мере возможности из всех выявленных или вскрытых структурных зон, с учетом максимально возможного числа генераций, различающихся размером выделений, морфологией, цветовыми характеристиками, составом непосредственной минеральной ассоциации. В ряде случаев изучалось и зональное или неоднородное строение монокристаллов.

Определенный интерес в эволюционном аспекте может представлять и попарный анализ непосредственно контактирующих минералов, при котором изменения люминесцентных характеристик одного контролировались бы в зависимости от характеристик другого. При таком подходе могут выявиться, во-первых, сравнительная информативная ценность и надежность каждого из них и, во-вторых, некоторые особенности, связанные со способом и условиями их образования. Такое исследование было проведено для пар: кварц — микроклин, кварц — альбит, кварц — лепидолит, микроклин — альбит, берилл — сподумен, турмалин — кварц и др.

### ПОЛЕВОЙ ШПАТ

Полевой шпат — главный породообразующий минерал гранитных пегматитов, в любых их типах слагающий 50–70 % объема тела. Большинство существующих классификаций пегматитов основано на составе и роли полевых шпатов, образующих основные зоны, структуры и парагенезисы. Естественно, что и информация о структурно-химическом состоянии полевых шпатов, полученная в полном объеме, должна достоверно отражать главные закономерности и тенденции пегматитового процесса, его специфику.

Полевые шпаты пегматитов представлены калиевым полевым шпатом — микроклином, реже ортоклазом, и кальциево-натриевым — альбитом (№ 0–5), реже альбит-олигоклазом (№ 5–15) и крайне редко олигоклаз-андезином. Основная роль принадлежит микроклину и альбиту, выделяющимся практически на всех этапах формирования пегматитовых тел. Эти разновидности и были изучены люминесцентными методами в наибольшем объеме.

Изучению природы люминесцентных свойств полевых шпатов посвящено значительное количество работ, различающихся детальностью и широтой охвата материала. В наименьшей степени исследована редко и слабо проявляющаяся ФЛ [71, 119, 143], в большей степени РЛ [46, 51, 66, 67, 119] и ТЛ [68, 119]. Наиболее успешными оказались исследования спектров РЛ, позволившие установить надежные вещественно-структурные модели центров, хорошо согласующихся с изменением основного и примесного состава минерала.

### ЦЕНТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ

С современных позиций полевые шпаты следует рассматривать как сложную структурную систему, включающую в себя большое многообразие изоморфных и примесных элементов, катионных и анионных вакансий, различных примесно-ва-

кансионных группировок и т.д., образующих большое количество электронных и дырочных центров, многие из которых являются ОАЦ. Большинство этих центров достаточно хорошо изучено разными методами, в том числе и ЭПР (например,  $Ti^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Pb^{+}$ ,  $O^{-}-Pb$ ,  $O_2^{3-}$ ,  $Al-O^{-}-Al$ ,  $SiO_3^{3+}$  ( $E^1$ ),  $O^{-}-Al$  и др. [64, 65]).

В щелочных полевых шпатах к настоящему времени установлено восемь основных типов излучающих ОАЦ, образовавшихся либо в результате внедрения в кристалл примесных ионов ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Tl^{+}$ ,  $Pb^{+}$ ), либо при стабилизации дырки на одном из атомов кислорода алюмокремниевых тетраэдров ( $SiO_4^{3-}$ ,  $AlO_4^{-}$ ) с различным типом компенсации избыточного заряда. Вопрос о корректности той или иной структурно-энергетической модели центров излучения настоятелен и требует детального анализа, поскольку он тесно связан с пониманием всех люминесцентных процессов в сложной системе ОАЦ. Типичные спектры РЛ представлены на рис. 2.

Прежде чем перейти к детальному рассмотрению характеристик и моделей отдельных центров, сделаем несколько замечаний общего плана. В отличие от примесных центров, имеющих, как правило, в структурно и химически различных системах более или менее стабильные спектральные и кинетические характеристики люминесценции, по которым они с высокой достоверностью идентифицируются, дырочные и электронные центры излучения (решеточные или центры на собственных дефектах структуры) в природных минералах исследованы теоретически очень слабо. Так, до настоящего времени нет единства мнений относительно моделей дырочных центров в силикатах. Наиболее широко используется модель дырочного центра на одном из ионов кислорода в тетраэдре, в котором центральный атом (в данном случае  $Si^{4+}$ ) замещается ионом с меньшей валентностью (например,  $Al^{3+}$ , наиболее часто,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$  и т.д.). В отличие от оксидов щелочноземельных металлов [59] для природных кислородсодержащих минералов практически не обсуждались возможные модели  $V$ -центров (катионная вакансия, захватившая две дырки,  $V_K^{2-} + 2e^+$ ),  $V^-$ -центров ( $V_K^{2-} + e^+$ ),  $V_m^-$ -центров (изоморфное замещение катиона ионом с меньшей

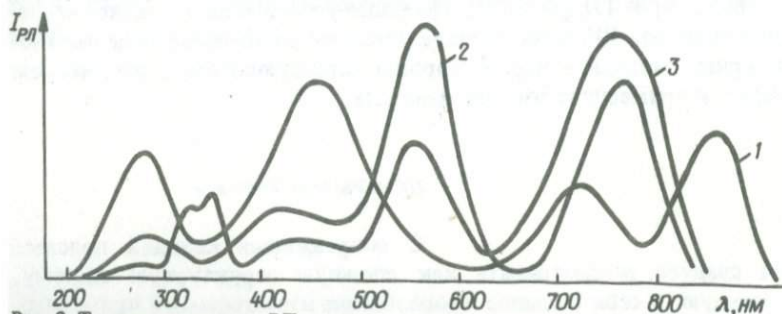


Рис. 2. Типичные спектры РЛ полевых шпатов:  
1 — микроклин; 2 — альбит; 3 — средний плагиоклас

валентностью) и др. Катионные вакансии имеют высокую стабильность. Исследования температурных областей подвижности элементарных дефектов в кислородсодержащих кристаллах показали, что наиболее подвижными дефектами в них, как правило, являются междоузельные ионы, а катионные и анионные вакансии не участвуют в процессах отжига до очень высоких температур. Например, в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  катионные вакансии не участвуют в процессах отжига до  $650^\circ\text{C}$  (энергия активации миграции катионных вакансий  $\sim 3 \cdot 10^5$  Дж/моль).

Кроме того, наличие собственной люминесценции при низких температурах в относительно малопримесных кристаллах силикатных минералов, совпадающей по спектральным характеристикам с излучением решеточных центров, свидетельствует о единой природе ОАЦ, различающихся, как и в оксидных системах [59], лишь способом стабилизации дырок. Так, по данным Ч.Б.Лушика, М.А.Куусмана, Т.И.Кярнера и др. [59], в кристаллах  $\text{MgO}$  независимо от природы активирующих примесей ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{OH}^-$  и др.) образуются центры, дающие при рентгеновском или катодном возбуждении близкие по спектральному положению полосы излучения с максимумами 5,1 – 5,3 эВ. По данным ЭПР, эти центры представляют собой дырки, локализованные на ионах кислорода, возмущенных замещающими катионными примесными ионами или структурными дефектами (анионными и катионными вакансиями) и выступающими в качестве компенсаторов избыточного заряда, т.е. в  $\text{MgO}$  имеет место так называемая косвенная активация люминесценции, а излучательные переходы осуществляются в ионах кислорода. То же характерно и для природных кристаллов силикатов: при электронной рекомбинационной люминесценции, вызванной рентгеновским возбуждением, любой стабильный в данных условиях (при данной температуре) дырочный центр может стать центром излучательной рекомбинации независимо от способа его стабилизации. В одном случае – это центры на дефектных тетраэдрах, стабилизированных вакансиями ( $\text{Al} - \text{O}^- \dots \text{V}_\text{O}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_3^{3-}$  и др.), изоморфными ( $\text{Al} - \text{O}^- - \text{Al}$ ,  $\text{Al} - \text{O}^- \dots \text{M}_\text{K}^{2+}$ ,  $\text{Si} - \text{O}^- \dots \text{M}_\text{K}^{2+}$ ) или интерстициальными ( $\text{SiO}_3^{3-} - \text{Li}$ ,  $\text{SiO}_3^{3-} - \text{Na}$  и др.) примесями, в другом – для стабилизации дырочного центра (локализации дырки) требуется значительно понизить температуру кристалла, поскольку центрами дырочного захвата и излучательной рекомбинации выступают относительно неглубокие ловушки на невозмущенных тетраэдрах, концентрация которых значительно превосходит концентрацию глубоких, причем поверхностные дефекты играют в данном случае решающую роль. Особенно важно при этом, что конечный излучательный акт происходит в ионе кислорода. Отсутствие излучения в процессе захвата кислородным центром дырки, характер кинетики разгорания и температурной зависимости интенсивности излучения при рентгеновском возбуждении свидетельствуют в пользу модели внутрицентровых переходов в ионах  $\text{O}^{2-}$  [73], имеющих заполненную электронную  $p$ -оболочку (основное электронное состояние  $2p^6$  ( $^1S_0$ )), первые возбужден-

ные уровни  ${}^2P_{1,2,3}$  и  ${}^1P_1$  ( $2p^5 3S$ ). Полосы поглощения и излучения обусловлены переходами  ${}^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$  и  ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$  соответственно. Энергия переходов определяется локальным кристаллическим полем, в котором находятся поглощающий и излучающий ионы, и зависит в первую очередь от энергии связи  $O^-$ -центров с окружающими ионами, степени ее ковалентности, координации и локальной симметрии окружения и ряда других факторов, определяющих также и энергетику сложных центров, в состав которых входит "дефектный" кислородный ион, их термическую стабильность и величину стоковского сдвига. Вполне логично поэтому предположить, что при переходе от высококоординированных структур с преимущественно ионной связью к кристаллам с ковалентной связью спектроскопические свойства  $O^-$ -центров будут существенно меняться. Так, в кристаллах  $MgO$  полосы излучения, связываемые с кислородными центрами, расположены в УФ-области спектра (230–240 нм) [59], в то время как в кристаллах кварца и полевых шпатов — в области 400–500 нм.

Таким образом, приведенные данные позволяют предположить, что при рентгеновском возбуждении в переносе энергии от основного вещества к центрам излучения в щелочных полевых шпатах, как и в кристаллах оксидов щелочноземельных металлов, доминирует электронно-дырочный механизм. Причем люминесценция имеет характер электронной рекомбинационной, возникающей при рекомбинации электронов с дырочными  $O^-$ -центрами, стабилизированными различными примесными или собственными дефектами (что обуславливает разную энергию полос излучения). С такой моделью хорошо согласуются результаты по разгоранию РЛ амазонита, механизм которого можно объяснить следующим образом. При поглощении кристаллом рентгеновского излучения образуются высокоэнергетические электронные возбуждения, распадающиеся на возбуждения типа электронно-дырочных пар и экситонов, которые взаимодействуют с примесными или собственными дефектами решетки. При этом электронный компонент экситона (или свободный электрон) захватывается на положительно заряженном дефекте (электронной ловушке), а его дырочный компонент (или свободная дырка) мигрирует по кристаллу до захвата на сложных (комплексных) центрах с образованием  $O^-$ -центра. По мере накопления  $O^-$ -центров все большее число экситонов (или свободных электронов) встречается с ними и аннигилирует с излучением — происходит рост интенсивности полос свечения до установления динамического равновесия при определенной интенсивности возбуждения. Концентрация свободных электронных ловушек при этом уменьшается.

Таким образом, независимо от деталей механизма рассмотренных выше процессов конечным этапом рентгеновского возбуждения люминесценции полевых шпатов является рекомбинация электронов (или излучательная аннигиляция экситонов) на дырочных  $O^-$ -центрах

с последующим излучением  $(O^{2-})^*$  или передачей энергии рекомбинации примесным активаторным центрам путем индуктивного резонанса или обменного взаимодействия.

Так, в кристаллах с повышенным содержанием (от  $10^{-3}$  % и выше) в тетраэдрических позициях примесных элементов, имеющих незаполненные  $d$ -состояния, которые расщепляются внутрискристаллическим полем, люминесценция при рекомбинации электронов с дырками на  $O^-$ -центрах может быть обусловлена и внутрицентровыми  $d$ -переходами между расщепленными кристаллическим полем уровнями. В кристаллах полевых шпатов с  $d-d$ -переходами связано свечение тетраэдрически координированных ионов  $Fe^{3+}$  [119].

Для удобства введем некоторые обозначения центров:

Al-центр — дырочные центры  $AlO_4^{4-}$  с различным типом стабилизации ( $Al-O^- - Al$ ,  $Al - O^- - Si \dots V_K$ ,  $Al - O^- - V_0$ ,  $Al - O^- \dots M_K^{2+}$ ).

Si-центр — дырочные центры  $SiO_4^3-$  с различным типом стабилизации, а также центры типа  $SiO_3^{3-}$  ( $E'$ -центры).

$Fe^{3+}$ -центр — центр излучения тетраэдрически координированных ионов  $Fe^{3+}$  ( $FeO_4$ ).

$Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ -центры — активаторные примесные центры излучения, изоморфно замещающие катионы в решетке полевых шпатов.

Рассмотрим более детально модели, спектроскопические и кинетические характеристики ряда наиболее важных центров люминесценции в полевых шпатах.

**$Fe^{3+}$ -центр.** Роль примесных ионов  $Fe^{3+}$  как активаторов люминесценции минералов уже не вызывает сомнения, хотя и мало еще изучена. В настоящее время надежно установлено активирующее действие тетраэдрически координированных ионов  $Fe^{3+}$ , обуславливающих красную люминесценцию многих силикатов. Тем не менее во многих случаях схемы энергетических уровней, электронных переходов и механизмы люминесцентных процессов практически не изучены. Это в значительной мере относится и к полевым шпатам, хотя они и были первыми минералами, в которых обнаружена люминесценция ионов  $Fe^{3+}$ .

В случае центров  $Fe - O^- - Al$  (или  $Fe - O^- - Si$ ) излучение при рентгеновском возбуждении, как отмечалось выше, происходит при внутрицентровых  $d - d$ -переходах в ионах  $Fe^{3+}$ . Однако в отличие от других "кислородных" центров свечение ионов  $Fe^{3+}$  хорошо возбуждается и оптическим способом в собственных полосах поглощения. Спектры возбуждения (рис. 3) люминесценции ионов  $Fe^{3+}$  в щелочных полевых шпатах состоят из ряда полос с разными интенсивностью и полушириной, соответствующими спин-запрещенным электронным переходам из основного состояния  ${}^6A_1 ({}^6S)$  на уровни вышележащих квантовых состояний  ${}^4D$  и  ${}^4G$ . Спектроскопические параметры и идентификация полос возбуждения (поглощения) ионов  $Fe^{3+}$  в микроклине и альбите при-

Таблица 2  
Положение максимумов полос в спектрах возбуждения люминесценции ионов  $Fe^{3+}$  в щелочных полевых шпатах [77]

Микроклин		Альбит		Электронный переход
$\lambda$ , нм	$\nu$ , $cm^{-1}$	$\lambda$ , нм	$\nu$ , $cm^{-1}$	
371	26950	373	26800	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(D)$
380	26320	379	26390	
410	24390	413	24210	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(D)$
417	23980	421	23750	
435	22990	436	22940	${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1(G)$
445	22470	449	22270	
445	22470	449	22270	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(G)$
455	21980	456	21930	
481	20790	490	20410	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(G)$
506	19760	507	19720	
530	18870	536	18660	
558	17920	567	17640	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(G)$
608	16450	614	16290	
635	15750	652	15340	

изводилось по расчетным параметрам Рака  $B$  и  $C$ . Наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных значений энергии электронных переходов для ионов  $Fe_{IV}^{3+}$  было получено при значениях: для микроклина —  $B = 630 \text{ см}^{-1}$ ;  $C = 3185 \text{ см}^{-1}$ ;  $Dq = 720 \text{ см}^{-1}$ ; для альбита —  $B = 640 \text{ см}^{-1}$ ;  $C = 3140 \text{ см}^{-1}$ ;  $Dq = 770 \text{ см}^{-1}$ .

Сравнительный анализ полученных результатов показывает: при одинаковой конфигурации спектров возбуждения для микроклина характерно большее расщепление  ${}^4E$ -уровней, в то время как для альбита наблюдается общее смещение полос одноименных переходов в красную область спектра, что свидетельствует о различии в симметрии и размерах (сила кристаллического поля) координационного полиэдра. Предварительная интерпретация спектров  $Fe^{3+}$  в полевых шпатах была приведена в работе [119], в которой различие в спектральных характеристиках микроклина и альбита объяснялось различным структурным положением  $Fe^{3+}$  (изоморфное замещение  $Al^{3+}$  или  $Si^{4+}$ ). В дальнейшем было сделано предположение, что в полевых шпатах  $Fe^{3+}$ -центры люминесценции занимают две структурно-неэквивалентные тетраэдрические позиции  $T_1(o)$  и  $T_1(m)$ , вследствие чего в переходе от микроклина к альбиту и далее к лабрадору полосы, отвечающие одинаковым электронным переходам, испытывают длинноволновое смещение (максимум полосы излучения смещается от 700 до 740 нм).

Нами проведены детальные исследования спектров возбуждения люминесценции ионов  $Fe^{3+}$  в разных по упорядоченности калиевых полевых шпатах (спектры регистрировались с высокими разрешениями и точностью), которые показали, что независимо от положения ионов  $Fe^{3+}$  в структуре полевого шпата ( $T_1(o)$ ,  $T_1(m)$ ,  $T_2(o)$ ,  $T_2(m)$ ), их спектры возбуждения существенно не различаются. Переход от пол-

ведены в табл.2. Как видно из рис.3 и таблицы, расщепление  ${}^4E(D)$ ,  ${}^4T_2(D)$ ,  ${}^4E$ ,  ${}^4A_1(G)$ ;  ${}^4T_2(G)$  и  ${}^4T_1(G)$ - термов на максимально возможное число компонентов (полное снятие орбитального вырождения) обусловлено низкой симметрией кристаллического поля, воздействующего на ион  $Fe^{3+}$  ( $C_1$  или  $C_s$ ). Ромбическое искажение тетраэдра уже снимает практически все орбитальное вырождение, а моноклинная составляющая увеличивает расщепление. Определение схемы электронных уровней про-

ностью упорядоченной (максимальный микроклин) к разупорядоченной структуре (ортоклаз) приводит лишь к падению интенсивности излучения  $\text{Fe}^{3+}$  и менее четкому проявлению тонкой структуры полос возбуждения. Аналогичные результаты получены и при искусственном разупорядочении микроклина (прокалка при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 70 ч). Эти данные убедительно свидетельствуют о том, что независимо от структурного положения  $\text{FeO}_4$ -тетраэдры сохраняют практически постоянными размеры и симметрию, которые меняются лишь при переходе от одного типа полевого шпата к другому (калиевый полевой шпат — альбит — более основной плагиоклаз).

Экспериментально определено, что смещение полос за счет разупорядоченного распределения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в калиевых полевых шпатах приблизительно равно 10 нм для полосы люминесценции и 1–2 нм для полос возбуждения. Падение интенсивности полос — результат того, что при статистическом распределении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  по тетраэдрическим позициям образуются обменно-связанные пары  $\text{Fe}-\text{O}^- - \text{Fe}$ , которые уменьшают концентрацию участвующих в излучении центров (концентрационное тушение). Размывание тонкой структуры полос связано с неоднородным уширением полос за счет множественности  $\text{Fe}^{3+}$ -центров излучения с несколько отличающимися параметрами.

Поскольку размеры тетраэдров в калиевых полевых шпатах и альбите (а соответственно и  $\text{FeO}_4$ -тетраэдры) отличаются незначительно,

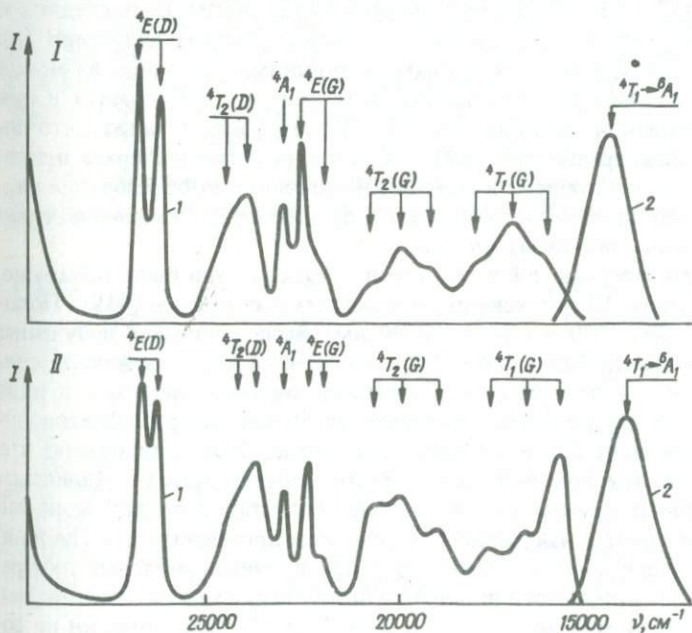


Рис. 3. Спектры возбуждения (1) и излучения (2) люминесценции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в микроклине (I) и альбите (II)

различие кристаллических полей, а следовательно, и длинноволнового смещения полос возбуждения и люминесценции, объясняется влиянием второй координационной сферы. При переходе от микроклина к альбиту уменьшается расстояние  $Fe^{3+}$  — щелочной металл (в микроклине —  $r_iK^+ = 0,133$  нм, больший объем элементарной ячейки, близкий к сферическому К-полиэдр; в альбите  $r_iNa^+ = 0,098$  нм, меньший объем элементарной ячейки, искаженный Na-полиэдр), что сказывается на размерах элементарной ячейки и приводит к увеличению силы кристаллического поля  $Dq$  в позиции  $Fe^{3+}$ .

В микроклин-пертитах, где ионы железа входят в калиевую и натриевую фазы, полоса  $Fe^{3+}$ -центров в спектре излучения находится между полосами чистых микроклинов и альбитов (700–740 нм). Это позволяет по спектральному положению полосы излучения  $Fe^{3+}$  судить о фазовом состоянии щелочного полевого шпата.

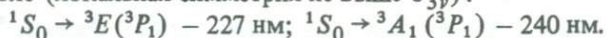
Примесные ионы  $Fe^{3+}$  играют особую роль в процессах тушения люминесценции решеточных Si- и Al-центров, полосы излучения которых в области 350–500 нм, как правило, доминируют в спектрах маложелезистых образцов полевых шпатов. С ростом концентрации  $Fe^{3+}$ -центров интенсивность их излучения, проходя через максимум, существенно понижается из-за внешнего тушения, которое можно объяснить как конкуренцией за захват свободных носителей заряда в рекомбинационных процессах между центрами, с одной стороны  $FeO_4^{4-}$ , с другой —  $SiO_4^{3-}$  и  $AlO_4^{4-}$ , так и передачей энергии возбуждения от последних к  $Fe^{3+}$ -центрам путем индуктивного резонанса (полосы излучения Si-, Al-центров полностью перекрываются полосами поглощения ионов  $Fe^{3+}$ ). Аналогичное взаимодействие этих центров наблюдается и при термовысвечивании полевых шпатов. Следует также отметить, что повышение концентрации примесных ионов в решетке минерала приводит к усложнению процессов люминесценции и за счет образования парных ОАЦ, следствием чего является существенное изменение спектральных характеристик излучения.

**Tl<sup>+</sup>-центр.** Впервые УФ-излучение полевых шпатов было обнаружено при изучении РЛ интенсивно окрашенных амазонитов [119]. Полоса с  $\lambda_{max} = 285$ –290 нм ( $\delta = 35$ –40 нм) была приписана излучению ионов  $Pb^{2+}$ , замещающих ионы  $K^+$ , на основании корреляционной связи интенсивности полосы с концентрацией свинца в минерале и ряда оптико-спектроскопических характеристик. В дальнейших исследованиях, проведенных на более обширном материале, было установлено, что это излучение присуще полевым шпатам разного состава — калиевым и кальциево-натриевым [51, 66]. При сопоставлении вариации интенсивности полосы излучения с изменением примесного состава выявилось определенное несогласие с ранее принятой моделью центра. Максимальные концентрации центров были обнаружены в наиболее высокоурбидиевых микроклинах (до 4–5 %  $Rb_2O$ ), практически не содержащих свинца. На образцах микроклинов из самых различных редкометаллических пегматитов северо-запада СССР, Украины, Урала, Восточ-

ного Казахстана, Восточной Сибири было установлено, что независимо от типа объекта концентрация центров УФ-люминесценции связана с содержанием рубидия практически линейной зависимостью, и рост концентрации связан с эволюционным развитием пегматитового процесса, обуславливающим обычно уменьшение содержания свинца в микроклине [108, 134, 135]. Положительная корреляция интенсивности полосы 285 нм с содержанием свинца наблюдается лишь в микроклинах (особенно четко в амзонитовых разновидностях) из пегматитов редкометалльно-редкоземельной и редкоземельной специализации, в которых пространственно-временное изменение состава минерала характеризуется одновременным накоплением рубидия и свинца [134, 135].

Экспериментально, методом твердофазной диффузной активации было установлено, что элементом-активатором излучения в области 235–290 нм является  $Ti^{+}$  [51], роль которого в пегматитовом процессе по данным многочисленных исследований и обобщений совершенно аналогична роли рубидия. Равенство размеров и заряда ионов  $Ti^{+}$  и  $Rb^{+}$  определяет их равноценность и в кристаллохимическом отношении.

В качестве модели центра излучения, таким образом, был принят ион  $Ti^{+}$ , изоморфно замещающий  $K^{+}$  в решетке микроклина. Были получены (при температуре жидкого азота) спектры возбуждения ФЛ (рис. 4). Спектр возбуждения люминесценции в полосе 287 нм (переход  ${}^3P_1 - {}^1S_0$ ) представлен двумя близко расположенными полосами с  $\lambda_{max}$  (равными 228 и 240 нм), соответствующими предположительно внутренним переходам в  $Ti^{+}$ -центре с основного состояния  ${}^1S_0$  на компоненты расщепления  ${}^3P_1$ -уровня в низкосимметричном кристаллическом поле (локальная симметрия не выше  $C_{3v}$ ):



При детальном анализе спектров РЛ микроклинов устанавливается, что во многих случаях УФ-полоса элементарна и состоит по край-

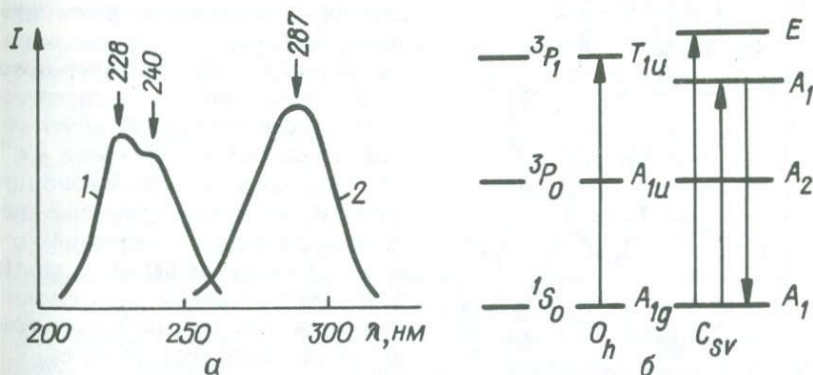


Рис. 4. Спектры возбуждения (1) и излучения (2) люминесценции ионов  $Ti^{+}$  калиевых полевых шпатах (а) и схема энергетических уровней  $Ti^{+}$  в различных энергетических полях (б)

ней мере из двух полос с максимумами в области 280–295 нм, это иногда приводит к смещению положения максимума. Можно предположить, что обе полосы обусловлены разными модификациями активаторного центра, отличающимися локальным окружением, симметрией и т.д. Кроме такого предположения, нуждающегося в выяснении, следует учесть и тот факт, что УФ-излучение интенсивно проявляется и в полевых шпатах кальциево-натриевого состава, особенно в пертитах и альбите, развивающемся по микроклину. Интенсивности излучения в сопряженных калиевой и натриевой фазах примерно пропорциональны, но необходимо принять во внимание, что эффективность УФ-люминесценции в альбите в силу большей химической чистоты и структурного совершенства, а возможно, и вследствие кристаллохимических факторов, существенно превышает эффективность излучения в микроклине, как это устанавливается и для излучения  $Fe^{3+}$ . Поэтому шкала оценки концентрации  $Tl^{+}$ -центров по интенсивности излучения в микроклине совершенно не применима к плагиоклазам.

В кинетическом отношении  $Tl^{+}$ -центр стабильно характеризуется плавным, относительно кратковременным разгоранием РЛ и практически повторяет кривую разгорания РЛ  $Al$ -центра.

Генетическая информативность  $Tl^{+}$ -центров предопределяется их природой. Прежде всего они характеризуют рубидиовость полевого шпата – первостепенный фактор, контролирующий развитие, степень дифференциации и редкометалльности пегматита.

**$Ce^{3+}$ -центр.** В спектрах РЛ альбитов и плагиоклазов определенной генетической принадлежности устанавливается характерная двухпиковая

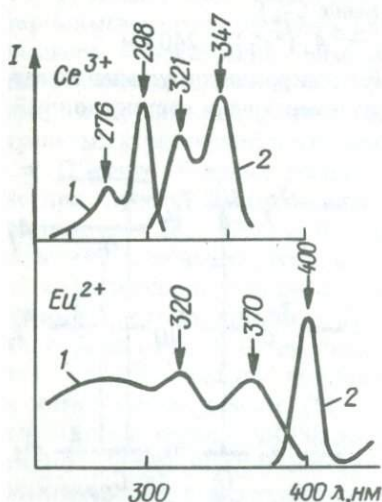


Рис. 5. Спектры возбуждения (1) и излучения (2) люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{2+}$  в альбите (при температуре жидкого азота)

полоса в ближней УФ-области с  $\lambda_{max I} = 321$  и  $\lambda_{max IV} = 347$  нм, которая обладает весьма стабильной конфигурацией при терморрадиационных воздействиях, что свидетельствует о принадлежности этих полос к одному центру свечения. Первоначально это излучение было зарегистрировано при рентгеновском возбуждении и интерпретировалось как излучение ионов  $Ce^{3+}$  на основании характерной конфигурации полос и редкоземельной специализации пород, содержащих соответствующие полевые шпаты [119]. Исследования спектров возбуждения ФЛ подтвердили правильность такой интерпретации.

В кристаллической решетке альбита ион  $Ce^{3+}$  изоморфно замещает  $Na^{+}$  или  $Ca^{2+}$  и находится в

деформированном кислородном полиэдре с локальной симметрией ниже  $C_2$ . Его основное состояние  ${}^2F$ , так же как и первое возбужденное состояние  ${}^2D$  ( $5d$ -состояние), расщепляется на два мультиплета ( ${}^2F_{7/2}$ ,  ${}^2F_{5/2}$  и  ${}^2D_{5/2}$ ,  ${}^2D_{3/2}$  соответственно) вследствие спин-орбитального взаимодействия и действия локального кристаллического поля. Интерконfigurационные оптические переходы между этими мультиплетами приводят к появлению в спектрах возбуждения и люминесценции характерной дублетной структуры (рис. 5). В зависимости от физико-химических условий образования механизм локальной компенсации избыточного заряда  $\text{Ce}^{3+}$  в полевых шпатах, так же как и локальная симметрия активаторных  $\text{Ce}^{3+}$ -центров могут быть разными. По-видимому, в реальном кристалле существует не один, а несколько типов центров. Можно предположить, что наиболее вероятен вакансионный механизм компенсации заряда с образованием парных центров типа  $\text{Ce}^{3+} - V_{\text{K}}^-$ .

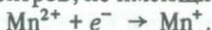
Возбуждение РЛ иона  $\text{Ce}^{3+}$  в полевых шпатах имеет специфическую кинетику. Как правило, происходит относительно небольшое разгорание свечения. В то же время иногда может быть зафиксировано разгорание, затухание или жестко стабильное свечение в генетически и спектроскопически однородных образцах, не имеющих каких-либо специфических факторов, с которыми можно было бы связать это различие. Причина, вероятно, кроется в неконтролируемых процессах внутрикристаллической трансформации энергии в системе ОАЦ и нуждается в дальнейшем изучении, поскольку по характеру кинетики можно судить о специфических особенностях структурно-химического состояния минерала.

**Eu<sup>2+</sup>-центр.** В спектре ФЛ полевых шпатов излучение  $\text{Eu}^{2+}$  представлено одной интенсивной полосой с  $\lambda_{\text{max}} \approx 400$  нм и полушириной порядка 20 нм (электронный переход  $4f5d \rightarrow {}^8S_{7/2}$ ). Наиболее интенсивные полосы возбуждения люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  в плагиоклазе 320 и 370 нм, для которого в основном и характерен этот центр (см. рис. 5). Свечение  $\text{Eu}^{2+}$  часто трудно выделить на фоне широкополосного излучения  $\text{Si}^-$ -центров, к тому же они обладают аналогичным характером кинетики РЛ.

**Mn<sup>2+</sup>-центр.** Разновидности этого центра характерны в основном для образцов плагиоклаза, в решетке которых ионы  $\text{Mn}^{2+}$  замещают  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ . Роль иона  $\text{Mn}^{2+}$  как активатора зеленой люминесценции подтверждают эксперименты по синтетическим плагиоклазам с добавкой марганца [143] и наши данные по исследованию спектров возбуждения. В спектрах ФЛ и РЛ альбита максимум полосы излучения  $\text{Mn}^{2+}$  находится около 570 нм с колебаниями в пределах 10–15 нм для разных образцов. В спектре возбуждения люминесценции  $\text{Mn}^{2+}$  (рис. 6) наблюдаются полосы поглощения 344, 363, 402 нм, соответствующие электронным переходам  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(D)$ ,  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(D)$  и  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ ,  ${}^4E(G)$ . Интенсивная полоса в более длинноволновой области, максимум которой зафиксировать не удалось, соответствует, ве-

роятно, усиленному переходу  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1 (G)$ . Как известно, усиление оптических переходов  ${}^6A_1 \rightleftharpoons {}^4T_1 (G)$  в ионах  $Mn^{2+}$  происходит благодаря снятию спиновых запретов в обменно-связанных парах  $Mn-Mn$  или в результате образования комплексов  $Mn^{2+}$  с электронно-дырочными центрами, сохраняющих характер спектров  $3d$ -ионов, хотя и меняющих свою интенсивность в сотни раз за счет заимствования интенсивности разрешенных переходов. Образование обменно-связанных пар  $Mn-Mn$  вряд ли возможно из-за низких концентраций марганца в альбите. Второй случай более вероятен, так как при замещении  $Na^+ \rightarrow Mn^{2+}$  компенсация избыточного заряда осуществляется катионной вакансией, способной захватывать на ближайшем ионе кислорода дырку. При изоморфном замещении  $Mn^{2+} \rightarrow 2Na^+$  могут образовываться также так называемые нецентральные ионы со смещенным из узла кристаллической решетки равновесным положением, в которых значительно усилены электронные переходы.

Для  $Mn^{2+}$ -центров в альбите характерно изменение яркости РЛ в сторону как падения по сравнению с первоначальной, так и возрастания, что свидетельствует о многообразии типов центров и различном механизме их возбуждения. Падение яркости связано, вероятнее всего, с преобразованием  $Mn^{2+}$ -центров, не имеющих локальной компенсации:



При локализации электронов на  $Mn^{2+}$ -центрах захвата свечение не возникает. Основная причина разгорания РЛ — образование новых центров рекомбинации. Можно предположить, что такие центры создаются в процессе радиационного воздействия на кристалл в результате захвата дырок катионными вакансиями (дырка локализуется на одном из ионов  $O^-$ ) — основной канал рекомбинации или при захвате дырок ионами  $Mn^{2+}$  ( $Mn^{2+} + e^+ \rightarrow Mn^{3+}$ ), что менее вероятно. Свечение ионов

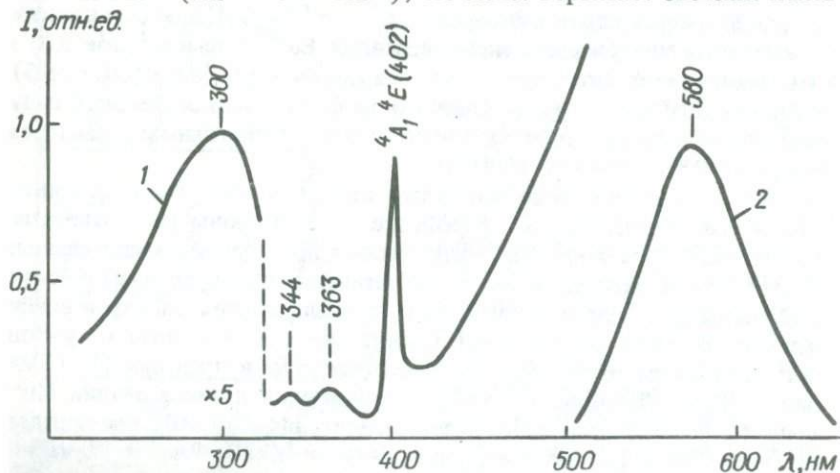
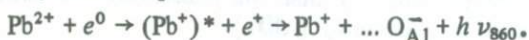


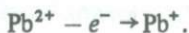
Рис. 6. Спектры возбуждения (1) и излучения (2) люминесценции ионов  $Mn^{2+}$  в альбите

$Mn^{2+}$  в этом случае возбуждается за счет энергии рекомбинации свободных электронов с  $O_{V_k}$ -центрами.

**Pb<sup>+</sup>-центр.** В спектре люминесценции полевых шпатов с этим центром мы связываем ИК-полосу с  $\lambda_{\max} = 860$  нм. Впервые люминесценция ионов  $Pb^{2+}$  в ИК-области была обнаружена в кристаллах  $KCl - Pb$  [72], в которых  $Pb^{2+}$ -центры образовывались из  $Pb^{2+}$  ионов в результате облучения кристаллов рентгеновскими лучами.  $Pb^{2+}$ -центры обладают высоким квантовым выходом  $\sim 0,3$ . ИК-люминесценция характерна только для калиевых полевых шпатов и максимальна в кристаллах амазонита, характеризующихся, как известно, повышенным содержанием свинца. Полоса 860 нм отмечается в спектрах как ФЛ, так и РЛ. При фотовозбуждении она обусловлена внутрицентровыми переходами  $7^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{1/2}$  в ионах  $Pb^{2+}$ . В спектрах возбуждения (рис. 7) наблюдается две полосы с максимумами 380 нм (переход  $6^2P_{1/2} \rightarrow 7^2P_{1/2}$  и 550 нм (переход  $6^2P_{1/2} \rightarrow 7^2S_{1/2}$ ). После отжига кристаллов при  $650^\circ C$  и более высоких температурах ИК-фотолюминесценция исчезает и увеличивается интенсивность РЛ. У отожженных образцов калиевого полевого шпата, содержащих примесные ионы  $Pb^{2+}$ , ФЛ в полосе появляется даже при кратковременном рентгеновском облучении, и интенсивность ее повышается с дозой. При рентгеновском возбуждении свечения есть результат диссоциации экситонов (с захватом электронов на  $Pb^{2+}$ -центрах с образованием возбужденных  $Pb^{2+}$ -центров, переход которых в нормальное (основное) состояние приводит к излучению квантов света с длиной волны 860 нм. Схематически этот процесс можно изобразить следующим образом:



Для  $Pb^{2+}$ -центров в природных образцах всегда характерно падение яркости РЛ со временем, которое связано, как правило, с преобразованием  $Pb^{2+}$ -центров:



**Al-центр ( $AlO_4^{4-}$ ).** С этим центром в калиевых полевых шпатах связывают широкую ( $\delta \approx 0,6$  эВ) полосу в сине-голубой области спектра, интенсивность которой для разных кристаллов варьирует очень широко. Однако данная полоса практически сохраняет свое спектральное положение. Наблюдается смещение положения ее максимума в пределах 450–490 нм (для большинства образцов калиевых полевых шпатов  $\lambda_{\max} = 460-470$  нм), которое, по нашему мнению, обусловлено тем, что реальный кристалл всегда содержит не однородную совокупность, а несколько типов физически неэквивалентных дырочных центров на "дефектных"

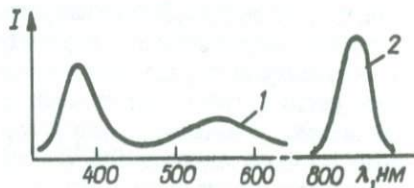
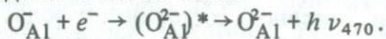


Рис. 7. Спектры возбуждения (1) и излучения (2) люминесценции  $Pb^{2+}$ -центров в микроклине

алюмокислородных тетраэдрах ( $\text{AlO}_4^-$ ). Близкие по энергетическим параметрам центры свечения, отличающиеся лишь характером локальной компенсации избыточного положительного заряда на ионе  $\text{O}^-$ , которые в дальнейшем обозначаются Al-центры. Различные компенсаторы заряда вызывают и различное изменение локального силового поля, что приводит к изменению электронных уровней центра и, как следствие, к изменению его спектроскопических характеристик. Как показали многочисленные измерения спектров ЭПР и люминесценции [65, 119], в полевых шпатах наиболее распространенным Al-центром излучения является центр, образующийся при изоморфном замещении  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$  в кремнекислородных тетраэдрах, т.е. при вхождении двух ионов  $\text{Al}^{3+}$  в соседние тетраэдрические позиции, в результате чего при рентгеновском облучении может образоваться стабильный при комнатной и более высоких температурах дырочный центр  $\text{Al} - \text{O}^- - \text{Al}$ . Среди других механизмов образования Al-центров рассмотрим возможность стабилизации дырки на одном из ионов кислорода в тетраэдре  $[\text{AlO}_4]$  и при замещении соседнего с алюминием кремния другими трехвалентными ионами ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$  и др.), интерстициальными ионами одновалентных щелочных металлов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) и катионными вакансиями ( $\text{O}^- - V_k$ ). В любом случае РЛ происходит вследствие рекомбинации свободного электрона (или излучательного распада электрона) с дыркой на кислородных ионах по схеме



Возбужденный ион  $\text{O}_{\text{Al}}^{2-}$  релаксирует в основное состояние с испусканием фотона. Индекс внизу у символа указывает, что центр относится к тетраэдрическому комплексу  $[\text{AlO}_4]$ .

Характер кинетики разгорания РЛ микроклина одинаков для полос 470 и 710 нм, что свидетельствует о едином механизме возбуждения этих центров. Время установления динамического равновесия меняется от образца к образцу и составляет примерно 5–10 мин.

**Si-центр ( $\text{SiO}_4^{3-}$ ).** В некоторых малопримесных, обычно слабо окрашенных, силикатах фиксируется синяя или голубая люминесценция, не сопоставляемая с присутствием какого-либо элемента-активатора. Начиная с работ по изучению люминесценции фенакита, относительно широкополосное и малоустойчивое по отношению к термическим и радиационным воздействиям излучение в области  $\sim 370$ – $450$  нм большинством исследователей интерпретируется как дефект заряда на кислородной подрешетке структуры (обычно дырочный). Причину, вызывающую дефект заряда, а соответственно и конкретную модель центра, часто установить не удается. В отдельных случаях такие центры излучения можно связать с широко распространенными в силикатах парамагнитными центрами типа  $\text{SiO}_4^{3-}$  [64], стабильными при локальной зарядовой компенсации.

В полевых шпатах с центром типа  $\text{SiO}_4^{3-}$  сопоставляется излучение в полосе с  $\lambda_{\text{max}} = 390$ – $400$  нм ( $\delta = 0,5$  эВ), проявляющееся в группе

плаггиоклазов при рентгеновском возбуждении. В калиевых полевых шпатах этой полосы нет. Процесс излучения, обусловленный электронной рекомбинацией, происходит по схеме



При фотовозбуждении, не обеспечивающем ионизацию тетраэдрических комплексов, люминесценция не происходит.

При анализе спектров РЛ образцов плаггиоклазов определенную трудность составляет дифференциация Si- и Eu<sup>2+</sup>-центров. Их излучение совпадает и по положению максимума, и по кинетике переходного процесса. Оба типа центра — затухающие, у Si-центров затухание более сильное (установившееся значение может упасть до 30 % начального). Наиболее существенно различаются центры по полуширине полосы (~ 140 нм у Si-центра и ~ 80 нм у Eu<sup>2+</sup>-центра). Кроме того, отсутствие Ce<sup>3+</sup>-центров позволяет исключить и наличие Eu<sup>2+</sup>-центров благодаря их корреляционной связи.

Сколько-нибудь значимой информативной роли Si-центров в генетическом плане для полевых шпатов из пегматитов не обнаружено. Практически их наличие может учитываться при оценке фазового состава микроклин-пертитов, когда нет более надежных признаков — полос излучения Mn<sup>2+</sup>, смещения максимума полосы Fe<sup>3+</sup>.

#### РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Для комплекса из восьми центров излучения теоретически можно было бы ожидать весьма широкого разнообразия типов спектров РЛ. В реальных условиях минералообразования возникают далеко не все потенциально возможные сочетания центров люминесценции, обуславливающие определенные конфигурации спектров, что несколько упрощает их анализ и позволяет установить наиболее общие факторы, отражающие фазовый состав, особенности примесного состава полевых шпатов и соответственно геохимические особенности их образования.

Наиболее ограничен набор центров в собственно калиевом полевом шпате: Tl-, Al-, Fe- и Rb-центры, причем последний встречается только в нем. Для альбита особенно характерны Si-, Mn- и Fe-центры и для более основных плаггиоклазов дополнительно Ce- и Eu-центры. Используя селективную проявленность некоторых центров в определенных фазах, можно выделить рентгенолюминесцентные характеристики, позволяющие проводить определенный контроль калиево-натриево-кальциевого состава полевых шпатов. Так, для оценки относительного количества кальциево-натриевой фазы в микроклин-пертитах можно использовать отношение концентрации Mn-центров к концентрации Al- или Rb-центров. Таким образом достаточно эффективно выделяются

участки повышенной альбитизации в микроклиновых зонах пегматита. Менее удобно с той же целью использовать положение максимума излучения Fe-центров, смещающееся от 700–720 нм в микроклине до 740–760 нм в плагиоклазах. Количество кальциевой фазы в полевых шпатах большинства пегматитов невелико, но для мусковитовых и редкоземельных пегматитов, содержащих олигоклаз, оно может контролироваться по концентрации Ce-центров.

Набор примесных центров излучения уже в силу своей вещественной природы характеризует особенности состава минерала и среды его образования. Наиболее важную роль при этом играют  $Ce^{3+}$ ,  $Tl^{+}$  и  $Fe^{3+}$ -центры. При оценке общей геохимической специализации пегматитов принципиальную роль играет наличие или отсутствие в полевых шпатах  $Tl^{+}$  и  $Ce^{3+}$ -центров. В редкометалльных пегматитах чистой линии, отличающихся высоким содержанием редких щелочных элементов и практическим отсутствием TR, в полевых шпатах любого состава повышены концентрации Tl-центров и совсем нет Ce-центров. Последние же достаточно четко проявляются в альбит-олигоклазах из пегматитов хрусталеносной, мусковитовой и редкоземельной формаций, причем концентрации Tl- и Ce-центров в них могут варьировать вполне синбатно, что уже отмечалось выше.

Содержание железа в полевом шпате имеет значение прежде всего для оценки железистости пегматитообразующего вещества. Известно, что в редкометалльных пегматитах с комплексной рудной минерализа-

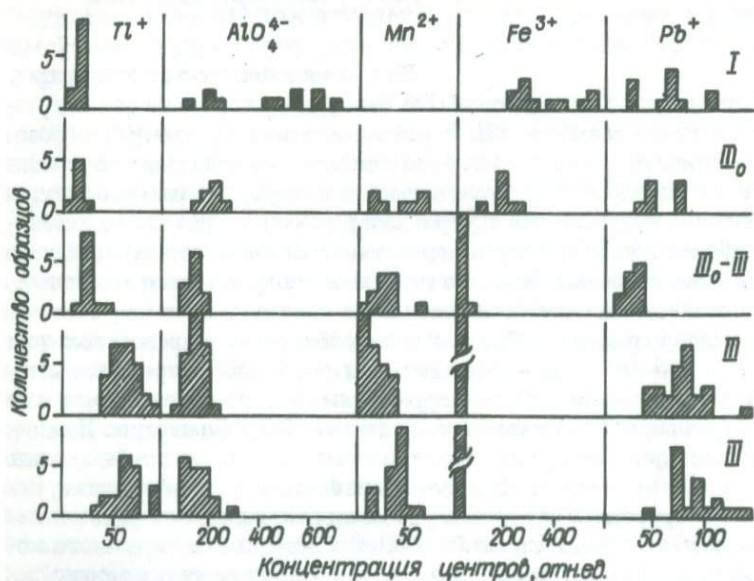


Рис. 8. Распределение концентраций центров излучения в микроклинах из пегматитов Украины.

Римские цифры — типы пегматитов

цией содержится минимальное количество железа, имеющее к тому же тенденцию понижаться от ранних стадий кристаллизации к поздним [108, 134]. Концентрация  $Fe^{3+}$ -центров фиксирует лишь часть общего железа, находящуюся в алюмокремнекислородных тетраэдрах, без учета его возможного катионного или внеструктурного состояния. Тем не менее закономерности изменения концентрации Fe-центров вполне совпадают с характером вариации общей железистости состава пегматита, что позволяет использовать это обстоятельство при практической оценке железистости минерала или вмещающей его зоны.

**Микроклин.** Основные закономерности вариации спектров РЛ микроклинов в пегматитах устанавливаются при изучении широких серий образцов, выделяемых и группируемых по разным принципам: разные точки отбора в пределах одной зоны пегматитового тела; разные зоны или минеральные ассоциации дифференцированного пегматита; одноименные зоны пегматитов, принадлежащих к одному полю; одноименные или подобные зоны пегматитов с различной геохимической специализацией. В первом случае вариация минимальная и связана в основном с колебаниями содержания натриевой фазы. Максимальная вариация спектров характерна для группы микроклинов, относящихся к существенно различным типам пегматитов.

На рис. 8 показано распределение концентраций центров излучения в микроклинах из пегматитов Украины, различающихся по минералогической и геохимической специализации (типы I—III). Аналогичные данные приведены на рис. 9 для микроклинов из амазонитовых пегматитов одного из полей Северо-Запада СССР, разных по степени дифференциации и масштабу проявления редкометалльно-редкоземельной минерализации (типы I<sub>0</sub>—I<sub>III</sub>). Учитывая общие характеристики пегматитов, можно выделить ряд основных закономерностей, характеризующих изменения конфигурации спектров РЛ:

1) от пегматитов простого состава к дифференцированным и от неспециализированных к редкометалльным в микроклинах закономерно и существенно возрастают концентрации Tl-центров;

2) концентрация Fe-центров, максимальная в пегматитах простого состава и пегматитах редкоземельного типа, резко уменьшается при переходе к редкометалльным пегматитам. При этом в амазонитах она в среднем значительно выше, чем в обычных микроклинах, что характерно для пегматитов более щелочного состава;

3) в микроклинах из пегматитов Украины концентрация Al-центров изменяется относительно слабо, но в среднем уменьшается с ростом редкометалльности пегматита. В амазонитовых пегматитах, производных от щелочных гранитов, концентрация Al-центров повышается соответственно увеличению концентрации Tl-центров и падению Fe-центров;

4) концентрация Pb-центров возрастает в обеих сериях образцов с переходом от простых недифференцированных пегматитов к дифференцированным редкометалльным, но, как показано ниже, в наиболее

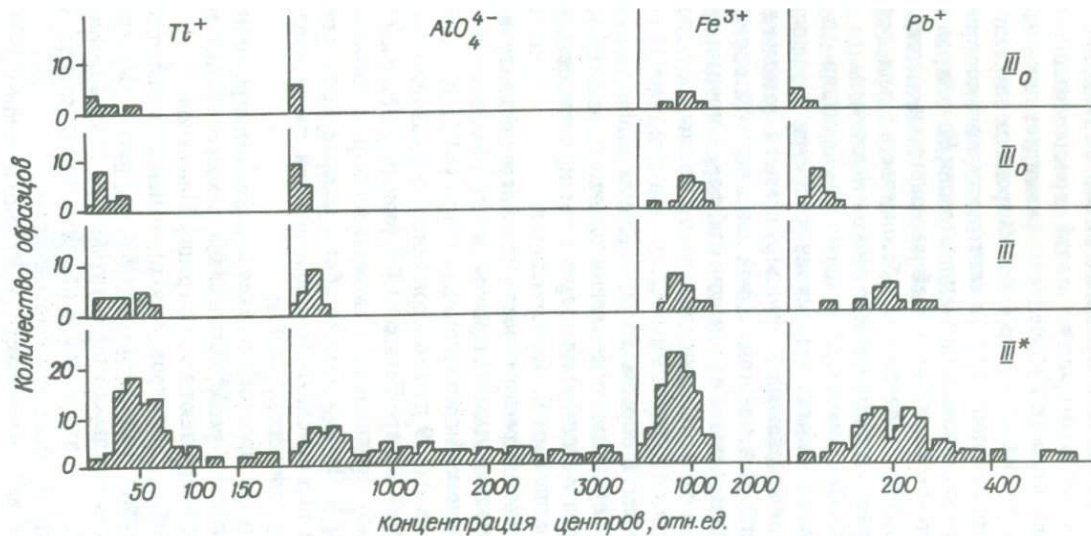


Рис. 9. Распределение концентраций центров излучения в микроклинах из амазонитовых пегматитов Северо-Запада СССР.

Римские цифры — типы пегматитов

развитых пегматитах с комплексной редкометалльной минерализацией, не охваченных рассматриваемыми сериями, вновь уменьшается до полного исчезновения. В амазонитах эти центры естественным образом отражают повышенное содержание свинца.

Обобщение этих закономерностей позволяет выделить концентрации  $Tl^+$ ,  $Al^-$  и  $Fe^{3+}$  центров, варьирующие в наиболее широких пределах, в качестве основных характеристик спектра РЛ, определяющих генетические особенности микроклина. Ограничиваясь этими тремя типами центров, спектры можно представить графически на тройной диаграмме  $Tl^+ - AlO_4^{4-} - Fe^{3+}$ , где фигуративная точка является нормированным спектром образца без учета концентраций отдельных центров. В таком виде на рис. 10 показаны спектры РЛ микроклинов из пегматитов разной геохимической специализации: редкометалльной и мусковитовой, редкоземельной и редкоземельно-редкометалльной. Эволюция РЛ-спектров микроклинов из пегматитов редкометалльной, с одной стороны, и редкоземельной и мусковитовой специализации — с другой, в процессе их развития и усложнения, таким образом, несколько различна, что схематически отражено на рис. 11.

Микроклинам неспециализированных керамических пегматитов простого состава соответствует поле вблизи полюса  $Fe^{3+}$ , что определяется их повышенной железистостью и крайне низкими содержаниями таллия и рубидия. При этом концентрация  $Fe$ -центров превышает концентрацию  $Al$ -центров.

Высокорубидиевым и безжелезистым микроклинам из сложно дифференцированных редкометалльных пегматитов с комплексной це-

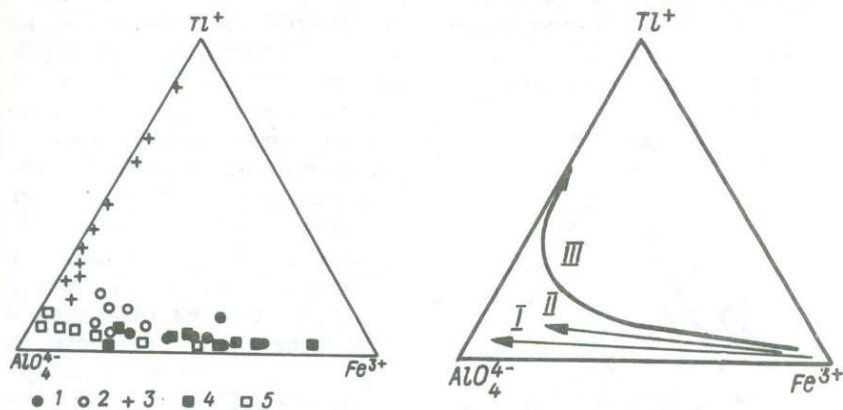


Рис. 10. Диаграмма  $Tl^+ - AlO_4^{4-} - Fe^{3+}$  для микроклинов из пегматитов: 1 — кварц-полевошпатового; 2 — с аксессуарным колумбитом; 3 — комплексно-редкометалльного; 4 — мусковитового; 5 — редкоземельного

Рис. 11. Схема эволюции нормированных спектров РЛ микроклинов в пегматитовом процессе.

Римские цифры — типы пегматитов

зиево-тантало-бериллиевой минерализацией соответствуют точки на оси  $Tl^+ - AlO_4^{4-}$ . При этом концентрация  $Tl$ -центров превышает концентрацию  $Al$ -центров;  $Pb$ - и  $Fe$ -центров нет.

Микроклины из продуктивных мусковитовых или достаточно дифференцированных редкоземельных пегматитов занимают поле в районе полюса  $AlO_4^{4-}$ . В комплексе центров излучения доминируют  $Al$ -центры, постоянно присутствуют  $Fe$ - и  $Pb$ -центры. При повышенных содержаниях редких щелочных элементов или повышении степени редкометалльности пегматита фигуративные точки несколько смещаются в сторону полюса  $Tl^+$ .

Рассмотренный характер эволюции нормированных спектров на диаграмме  $Tl^+ - AlO_4^{4-} - Fe^{3+}$  ( $T - A - F$ ) позволяет перейти к оценке спектров по некоторым рациональным параметрам. В качестве таких параметров наиболее удобно использовать численные отношения концентраций центров излучения:

$$Tl^+/AlO_4^{4-}; Tl^+/Fe^{3+}; AlO_4^{4-}/Fe^{3+},$$

или упрощенно

$$T/A; T/F; A/F.$$

Значения этих параметров могут быть получены на диаграмме  $T - A - F$  — проецированием фигуративных точек из полюсов на оси диаграммы, как показано на рис. 12 для  $T/A$ .

На примере наиболее сложной и развитой эволюции микроклинов из редкометалльных пегматитов (см. рис. 10) видно, что эти отношения прогрессивно возрастают по мере увеличения степени проявления редкометалльной минерализации и усложнения ее состава. Положение фигуративной точки микроклина на треугольной диаграмме полностью определяется по любым двум из трех рассматриваемых параметров. Иногда некоторое неудобство представляет неравномерность шкал,

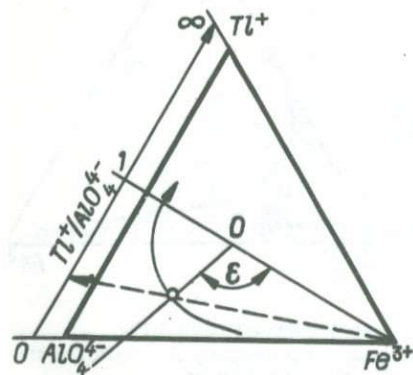


Рис. 12. Графическое представление индикаторных параметров РЛ микроклина ( $Al^+/AlO_4^{4-}$  и  $\epsilon$ )

очень широкая вариация значений (от нуля до бесконечности) и соответственно различная чувствительность параметров к изменению причинных генетических факторов. Этот недостаток в определенной мере устраняется при введении обобщенного "эволюционного" параметра  $\epsilon$  (см. рис. 12), значение которого соответствует углу, образованному радиусом-вектором фигуративной точки и полярной осью в системе координат, полюсом которой является геометрический центр треугольной диаграммы, осью — прямая, соединяю-

щая его с полюсом  $F(Fe^{3+})$ . Величина  $\epsilon$  вычисляется в радианах из уравнения:

$$\epsilon \approx \text{Arc tg} \sqrt{3} \frac{A - T}{2F - A - T}.$$

Вариация величины  $\epsilon$  для всех генетических разновидностей микроклинов составляет 0–4,17 рад.

Полученная таким образом система четырех параметров —  $T/A$ ,  $T/F$ ,  $A/F$  и  $\epsilon$  весьма удобна для практического применения как при массовых, так и при единичных люминесцентных измерениях. Основное достоинство этих безразмерных параметров — независимость их значений от режима и условий измерений, используемой аппаратуры и навески образца, что определяет рациональность их практического использования. Поскольку их значения прямо соотносятся со степенью развития пегматитового процесса, зональной и минералогической дифференцированностью объекта, масштабом развития рудной минерализации, то

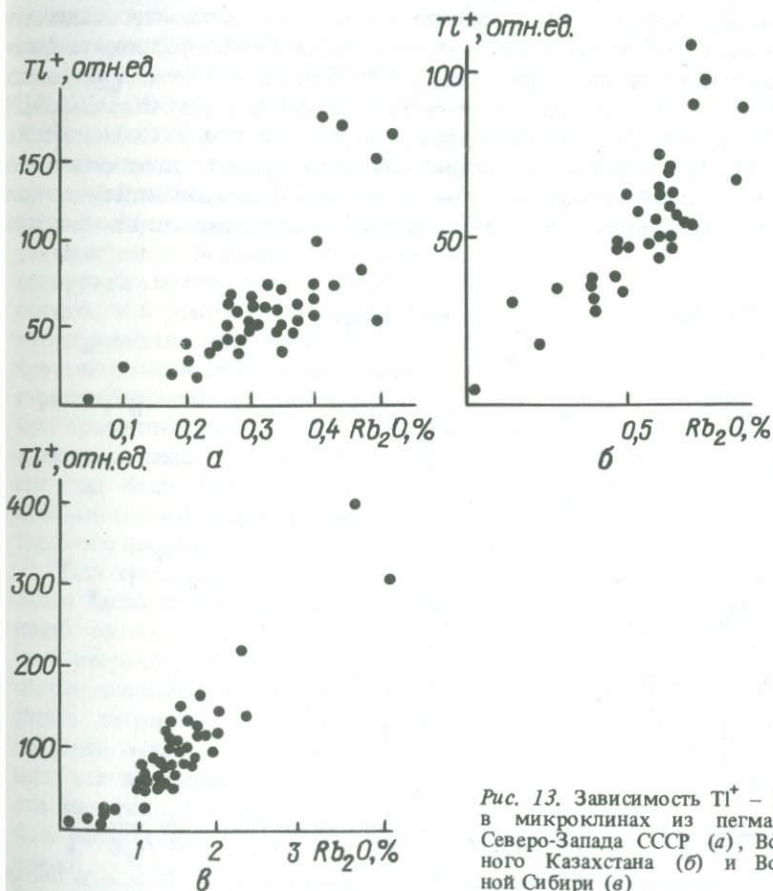


Рис. 13. Зависимость  $Tl^+$  —  $Rb_2O$  в микроклинах из пегматитов Северо-Запада СССР (а), Восточного Казахстана (б) и Восточной Сибири (в)

при изучении полевых шпатов указанные параметры следует рассматривать как индикаторные в отношении рудоносности и металлогенической специализации.

Анализ РЛ щелочных полевых шпатов из пегматитов разной формационной принадлежности, приводимый ниже, основан в значительной мере на практическом применении описанной системы информативных характеристик.

При изучении калиевых полевых шпатов из пегматитов обычно первостепенное внимание уделяется содержанию примесных элементов, считающихся индикаторными. Это в первую очередь Li, Rb, Cs, Tl, Pb [108, 134]. Основным интерес представляют Rb и Tl, наилучшим образом отражающие степень эволюции и дифференцированности пегматита, его "зрелости". В рентгенолюминесцентных характеристиках содержание этих элементов вполне надежно фиксируется по концентрации  $Tl^+$ -центров. Так, на рис. 13 концентрация  $Tl^+$ -центров сопоставлена с содержанием  $Rb_2O$  для микроклинов из объектов, относящихся к трем разным пегматитовым полям — амазонитовых редкометалльно-редкоземельных пегматитов Северо-Запада СССР (типы I, I<sub>III</sub>), редкометалльных пегматитов Восточного Казахстана (типы III<sub>0</sub>, III, III\*) и редкометалльных петалитовых пегматитов Восточной Сибири (типы III<sub>0</sub>, III, III\*). Образцы отбирались из самых разных зон и минеральных ассоциаций пегматитов. Концентрация  $Tl^+$ -центров четко положительно коррелирует с содержанием  $Rb_2O$  и может рассматриваться как

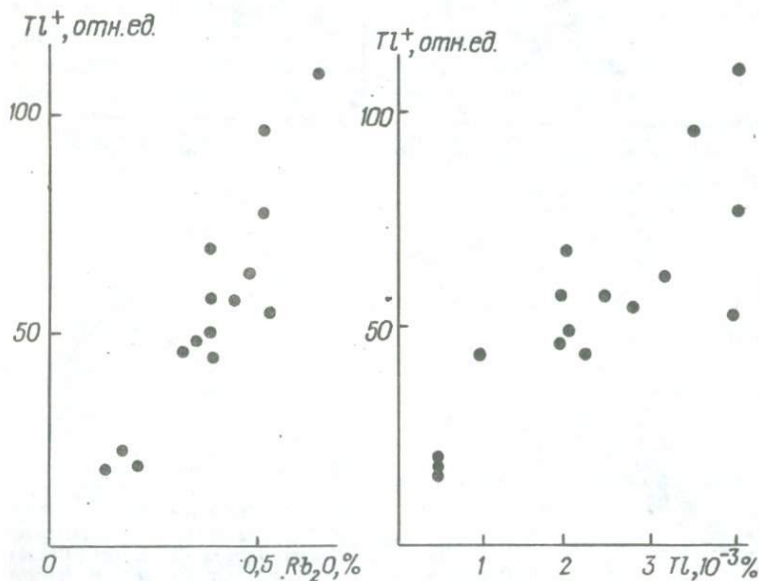


Рис. 14. Зависимости  $Tl^+$  —  $Rb_2O$  и  $Tl^+$  — Tl у микроклинов из пегматитов Восточного Казахстана

мера последнего в различных объектах. Это имеет важное значение в связи с вниманием, уделяемым исследователями полевых шпатов именно содержанию рубидия, используемому как самостоятельно, так и в форме индикаторного отношения  $K/Rb$ .

Содержание таллия в полевых шпатах (жестко связанное с содержанием рубидия) в среднем на два порядка ниже, анализируется до настоящего времени относительно редко, точность анализа, по-видимому, ниже, чем для рубидия. Для микроклинов из двух берилл-танталитовых пегматитов Восточного Казахстана (тип III) на рис. 14 представлено сравнительное соотношение концентраций  $Tl^+$ -центров с содержанием рубидия и таллия.

Рубидиевость микроклина может достаточно эффективно оцениваться и по индикаторным рентгенолюминесцентным характеристикам, что для параметров  $T/A$ ,  $T/F$  и  $\epsilon$  показано на примере серии микроклинов из редкометалльных пегматитов Восточного Казахстана на рис. 15 (образцы те же, что и на рис. 14). Существенно, что чувствительность индикаторных параметров по отношению к рубидию неравномерна и повышается с ростом содержания последнего. Это позволяет считать, что рентгенолюминесцентные характеристики микроклина — более чувствительный признак эволюции его структурно-химического состояния, чем примесный состав, определяемый традиционными мерами, и потому должны быть более эффективными при минералогическом анализе пегматитового процесса.

Для сравнительной оценки пегматитов часто пользуются характеристиками состава блокового микроклина — широко распространенной, легко обнаруживаемой и выделяемой генерации минерала. При этом важное значение имеет степень внутризональной или внутриблоковой однородности минерала, определяющейся способом образования блоковой зоны (последовательная кристаллизация, собирательная перекристаллизация).

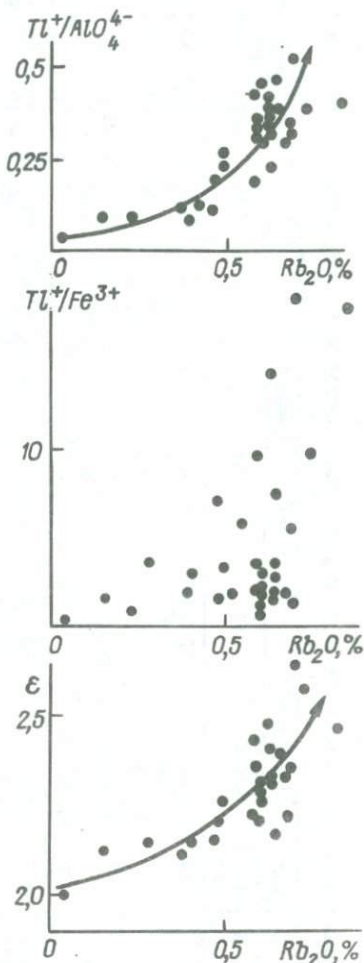


Рис. 15. Соотношение индикаторных параметров РЛ с содержанием  $Rb_2O$  в микроклинах из пегматитов Восточного Казахстана

Таблица 3  
 Аналитические и люминесцентные характеристики образцов микроклина, выделенных из одного блока (редкометалльный пегматит, тип III\*)

Характеристика образцов	Количество образцов	Статистические данные	Аналитические данные, %			Люминесцентные характеристики				
			Li	Rb	Cs	Tl <sup>+</sup>	AlO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Tl <sup>+</sup> /AlO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	Mn <sup>2+</sup> /AlO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>
Блок в целом	14	Вариация	0,026-0,11	1,38-1,88	0,029-0,11	46-120	4-98	20-198	1-14,2	0,3-49,5
		Среднее	0,071	1,60	0,072	81	32,4	82,6	5,9	12,76
		Дисперсия	0,001	0,034	0,0008	568	738	3478	22,3	279,5
Микроклин	7	Вариация	0,06-0,11	1,63-1,88	0,07-0,11	83-120	29-98	20-55	1-3,43	0,3-1,89
		Среднее	0,09	1,77	0,092	102	54,9	36,4	2,11	0,79
		Дисперсия	0,00035	0,0075	0,00014	189	434	162	0,589	0,251
Альбитизированный микроклин	7	Вариация	0,026-0,11	1,38-1,63	0,029-0,095	46-71	4-18	60-198	3,9-14,2	3,3-49,5
		Среднее	0,055	1,45	0,056	60,1	10	129	9,69	24,7
		Дисперсия	0,00098	0,0081	0,0008	77,6	35,7	2535	15,28	272

Анализ однородности был проведен на крупном метровом блоке микроклина из редкометалльного пегматита петалитового типа (Восточная Сибирь, тип III\*). Для 14 образцов из периферийных, центральных и промежуточных участков блока были получены аналитические и люминесцентные характеристики, статистически обобщенные в табл. 3. Сравнение аналитических и люминесцентных данных показывает, что вариации и дисперсии последних существенно выше. При относительно простом наборе центров излучения - Tl<sup>+</sup>, AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, Mn<sup>2+</sup>, характерном для высокоурбидиевых безжелезистых микроклинов, наибольшей вариацией обладает соотношение Mn- и Al-центров, определяющее степень альбитизированности микроклина. Какой-либо пространственной закономерности изменения характеристик, могущей свидетельствовать о наличии определенной зональности в блоке, не установлено. Пятнистый характер неоднородности наилучшим образом согласуется с образованием блока путем собирательной перекристаллизации. С увеличением содержания альбитовой компоненты в образцах закономерно снижаются содержания Pb, Rb и концентрации Tl-центров. Образцы с соотношением Mn<sup>2+</sup>/AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup> > 2, соответствующие наиболее альбитизированным участкам, как показал детальный анализ, обладают специфическим соотношением люминесцентных параметров, не свойственным для относительно чистого микроклина (см. табл. 3). При строгом анализе, проводимом для собственно микроклинов, такие образцы желательнее исключить из рассмотре-

ния или корректировать их характеристики соответствующими пересчетами. В целом с точки зрения люминесценции к относительно чистым микроклинам можно относить лишь те разности, в которых концентрация  $Mn^{2+}$ -центров не превышает концентрацию  $Al$ -центров.

При изучении варьирующих свойств минерала в объеме сложнопонзональных тел основную трудность представляет адекватный набор образцов. Наиболее надежные результаты получаются при выделении минерала из керна скважин, секущих все или большую часть пегматитовых зон. Таким образом была изучена одна из редкометалльных пегматитовых жил Восточной Сибири (тип III). У микроклинов, выделенных из разных жильных зон, сопоставлялись лишь содержание рубидия и концентрация  $Tl^+$ -центров (рис. 16). Для трех образцов из осевой альбитовой зоны и образца из зоны нижнего эндоконтакта данные РЛ следует отнести к некорректным ( $Mn^{2+}/AlO_4^- > 2$ ).

Представленное распределение содержания рубидия и концентрации  $Tl^+$ -центров в микроклине по глубине скважины, с одной стороны, демонстрирует обычное закономерное накопление рубидия и таллия по мере перехода от ранних зон к поздним, с другой — позволяет в некоторой степени скорректировать данные, полученные для существенно альбитизированных образцов, приведя их к собственно калиевой форме. Отношение  $Mn^{2+}/AlO_4^-$  в свою очередь эффективно маркирует

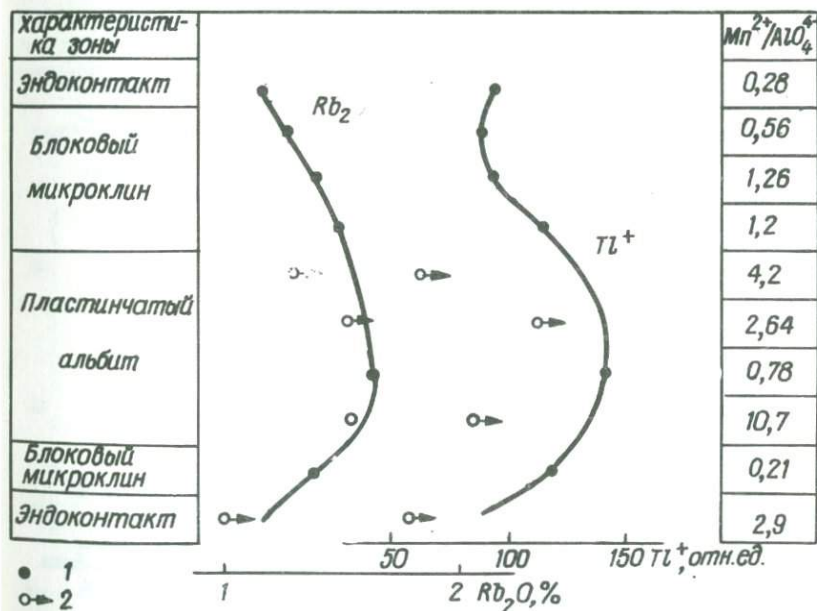


Рис. 16. Содержание  $Rb_2O$  и концентрация  $Tl^+$ -центров в микроклине по разрезу пегматитовой жилы (Восточная Сибирь): 1 — относительно чистые микроклины; 2 — с повышенным содержанием альбитовой компоненты

зоны широкого развития альбита, с которым во внутренних зонах обычно и связана редкометалльная минерализация.

В рассмотренном типичном редкометалльном пегматите спектры РЛ собственно микроклина представлены набором лишь двух центров —  $Tl^+$  и  $AlO_4^{4-}$ . Более сложный состав спектров, например у микроклина из редкометалльно-редкоземельных амазонитовых пегматитов, развитых в одном из полей Северо-Запада СССР. Их существенная и отличительная особенность — весьма высокие концентрации  $Fe^{3+}$ - и  $Pb^{2+}$ -центров, что связано, очевидно, с повышенной щелочностью исходного пегматитового вещества (и соответственно железистостью) и высоким содержанием свинца ( $Pb^{2+}$ -центра). Для одного из наиболее сложно дифференцированных пегматитовых тел этого региона (тип I<sub>III</sub>) на треугольной диаграмме (рис. 17) представлено соотношение нормированных спектров РЛ для микроклинов, выделенных из разных структур-

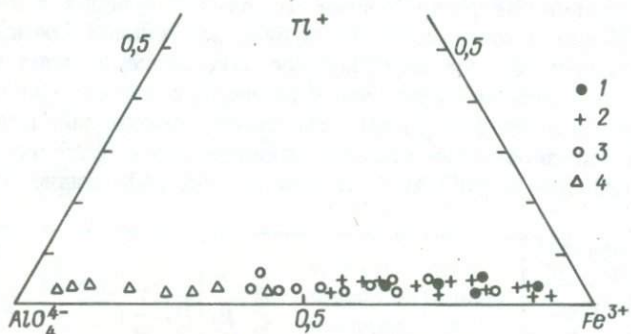


Рис. 17. Рентгенолюминесцентные характеристики амазонитов из различных зон пегматита:

1 — контакт с гнейсами; 2 — пегматоидная зона; 3 — блоковая зона; 4 — участки с тантало-висмутовой минерализацией

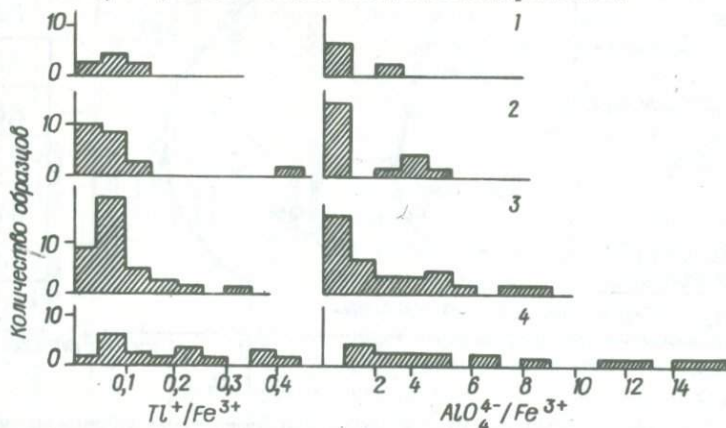


Рис. 18. Распределение индикаторных рентгенолюминесцентных характеристик в амазонитах из различных зон (см. рис. 17) пегматита (Северо-Запад СССР)

ных зон, включая участки с явным проявлением редкометалльной минерализации.

Развитие пегматитового процесса и соответствующее изменение состава микроклина — амазонита проявляется прежде всего в закономерном изменении соотношения концентраций Fe- и Al-центров в пользу последних. Как и в типичных редкометалльных пегматитах, отмечается рост концентрации  $Tl^+$ -центров в соответствии с увеличением рубидиевости микроклина (см. рис. 13, а) от внешних зон к внутренним. В целом эволюция структурно-химического состояния амазонита наиболее четко отражается на индикаторных отношениях  $Tl^+/Fe^{3+}$  и  $AlO_4^{4-}/Fe^{3+}$  (рис. 18). Следует отметить, что отношение  $AlO_4^{4-}/Fe^{3+}$  контролирует и окраску амазонита, варьирующую в этом пегматите: синеватую у раннего железистого и относительно низкорубидиевого ( $< 1,5$ ) и зеленую у высокорубидиевого ( $> 1,5$ ) (рис. 19).

Для сравнения на рис. 20 представлено изменение рентгенолюминесцентных характеристик четырех последовательных по времени и пространственному положению выделений микроклина из амазонитового пегматита Урала, относимого к редкоземельно-редкометалльному типу ( $III_1$ ), с изменением окраски минерала от обычной светло-розовой (1—2) до типичной амазонитовой (3—4).

В зонально-структурном аспекте микроклин внутригранитных пегматитов хрусталеносной формации (типы  $IV_0 - IV^*$ ) наиболее детально изучен на примере камерных пегматитов Украины. Для него характерен полный набор центров излучения со средними значениями их концентраций. По сравнению с микроклином из редкометалльных пегматитов  $Tl$ -центров в нем меньше при высоком содержании  $Fe^{3+}$ -центров. От микроклина из пегматитов с редкоземельной специализацией его отличают более низкие концентрации Al-, Pb- и Fe-центров. Всегда присутствуют связанные с пертитовой фазой или с альбитовым замещением Ce-, Eu- и Mn-центры.

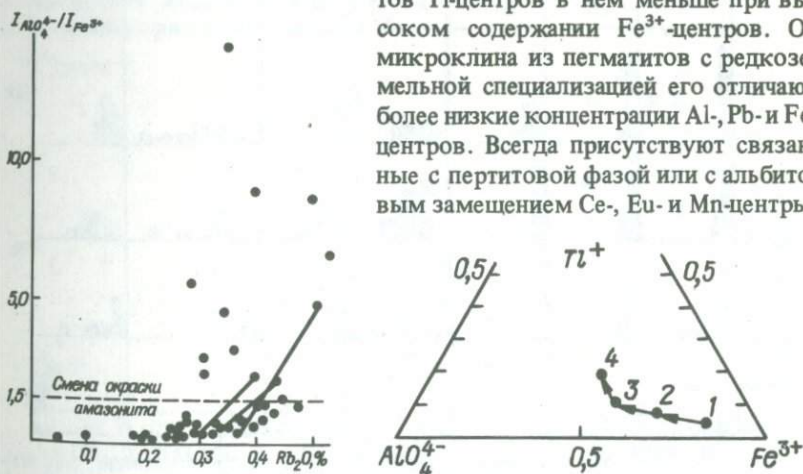


Рис. 19. Зависимость  $I_{AlO_4^{4-}}/I_{Fe^{3+}}$  —  $Rb_2O$  у разноокрашенных амазонитов

Рис. 20. Рентгенолюминесцентные характеристики последовательных генераций (1—4) микроклина из пегматитового тела (Урал)

Распределение концентраций центров РЛ в микроклине различных структурных зон, начиная от измененного гранита, для продуктивного хрусталеносного и хорошо дифференцированного пегматита (типа IV\*), представлено на рис. 21. Наиболее удобные характеристики, контролирующие изменение структурно-химического состояния минерала в хрусталеносных пегматитах, — концентрация Тl-центров и индикаторное отношение  $Tl^+/Fe^{3+}$  (рис. 22). Такие индикаторные отношения, как  $Tl^+/AlO_4^{4-}$  и  $AlO_4^{4-}/Fe^{3+}$ , хорошо зарекомендовавшие себя при анализе редкометалльных и редкоземельных пегматитов, в данном случае оказываются весьма чувствительными к содержанию альбитовой компоненты, проявляющейся в этих микроклинах крайне неравномерно и резко понижающей концентрацию Al-центров.

Таким образом, изменение свойств РЛ микроклина, фиксируемое на последовательных этапах образования отдельного пегматита, независимо от его формационной принадлежности и геохимической специализации сводится в основном к двум наиболее важным закономерностям:

1) к росту концентрации Тl<sup>+</sup>-центров, отражающему последовательное накопление в минерале редкощелочных примесей и в первую очередь рубидия и таллия;

2) к падению концентрации Fe<sup>3+</sup>-центров, связанному с постепенным уменьшением общего содержания железа в минералообразующей среде, характерным для пегматитового процесса и определяющим в значительной мере известное явление автолизии минералов.

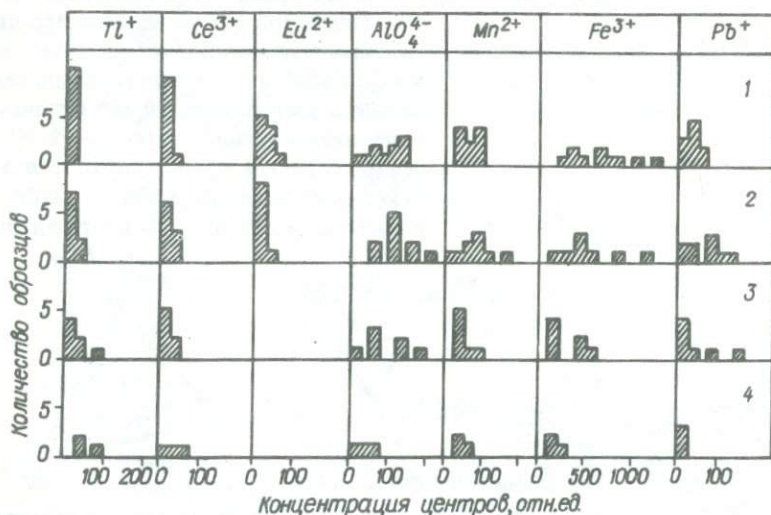


Рис. 21. Распределение концентраций центров РЛ в микроклинах из различных зон камерного пегматита (Украина): 1 — измененный гранит; 2 — графическая зона; 3 — кварц-полевошатовая зона; 4 — блоковая зона

Степень развития этих двух тенденций позволяет судить о степени эволюции всего пегматитового процесса, оценка которой должна определяться характеристиками наиболее поздних генераций микроклина. Наиболее лучшим образом для такой оценки подходит микроклин крупноблоковых зон, развитых в большинстве пегматитовых тел.

Возможность практического использования индикаторных люминесцентных характеристик для разбраковки и качественной оценки пегматитов внутри отдельных массивов, полей или регионов может быть продемонстрирована на объектах с самой разной геохимической и минералогической специализацией.

Пегматиты южной части Украинского щита представлены телами с различной специализацией — от простых керамических до редкометалльных [87], иногда с явно выраженной редкоземельной минерализацией [56]. Общие люминесцентные характеристики наиболее типичных пегматитов представлены на рис. 8. В пределах пегматитового поля с проявлениями существенно редкометалльных альбит-сподуменовых пегматитов (тип III) встречаются тела лишь со спорадическим проявлением редкометалльной минерализации в виде колумбита (промежуточный тип III<sub>0</sub> — III) или типично керамические кварц-полевошпатовые с графической структурой (тип III<sub>0</sub>). Сравнительная оценка степени их развития и практического значения достаточно эффективно может быть проведена по двум индикаторным люминесцентным характеристикам микроклина — концентрации Tl-центров и отношению  $Tl^+ / AlO_4^{4-}$  (рис. 23). Объекты с редкоземельной минерализацией (типы I<sub>0</sub>, I) легко вычлняются из этого ряда по следующим признакам: 1) высо-

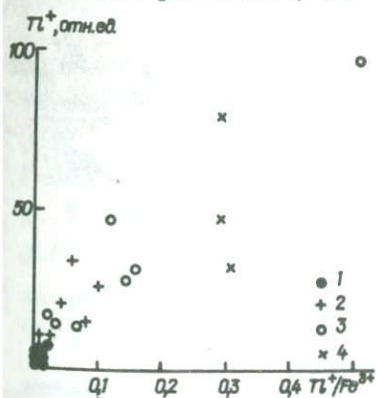


Рис. 22. Зависимость  $Tl^+ - Tl^+ / Fe^{3+}$  в микроклинах из разных зон пегматита: 1 — измененный гранит; 2 — графическая зона; 3 — кварц-полевошпатовая зона; 4 — блоковая зона

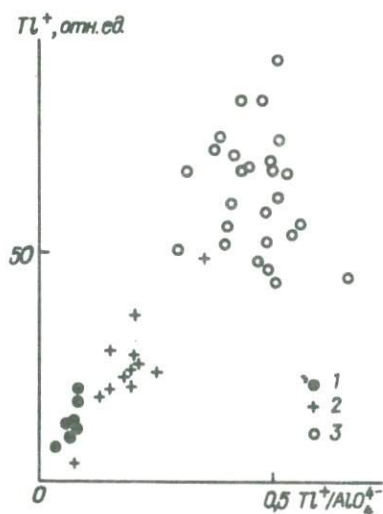


Рис. 23. Зависимость  $Tl^+ - Tl^+ / AlO_4^{4-}$  в микроклине из пегматитов Украины: 1 — кварц-полевошпатового; 2 — с акцессорным колумбитом; 3 — альбит-сподуменого

кая концентрация Al- и Fe-центров, т.е. крайне низкие индикаторные отношения  $Tl^+/Fe^{3+}$  и  $Tl^+/AlO_4^{4-}$ ; 2) наличие излучения  $Se^{3+}$  в микроклине с пертитами (или в альбит-олигоклазе).

Применение полного комплекса индикаторных рентгенолюминесцентных характеристик показано на рис. 24 для одного из полей развития берилл-танталитовых пегматитов в Восточном Казахстане, представленных типами III<sub>0</sub> (безрудный), III (малорудный) и III\* (рудный). Следует отметить, что при исследовании пегматитов с наиболее развитой комплексной редкометалльной минерализацией (цезиево-танталовый тип) применение индикаторных параметров  $Tl^+/Fe^{3+}$  и  $AlO_4^{4-}/Fe^{3+}$  теряет смысл, поскольку излучение  $Fe^{3+}$  в соответствующих микроклинах не наблюдается. Относительно широкий разброс характеристик на рис. 24 связан с тем, что в пегматитах находятся микроклины, относящиеся к различным генерациям и ассоциациям. Корректная оценка в таких случаях должна проводиться по минимальным, максимальным или средним числовым значениям характеристик.

Информативное содержание, получаемое при использовании обобщенной характеристики  $\epsilon$ , можно рассмотреть на примере амазонитовых пегматитов Северо-Запада СССР. На рис. 25 представлена вариация значений  $\epsilon$  для микроклинов из четырех различных тел — А, Б, В, Г. Их строение и минеральный состав можно рассматривать как этапы определенной эволюционной последовательности образования сложных дифференцированных пегматитов с повышенной редкометалльной минерализацией от амазонит-микроклиновых (А, Б) к микроклин-амазонитовым (В) и чисто амазонитовым (Г).

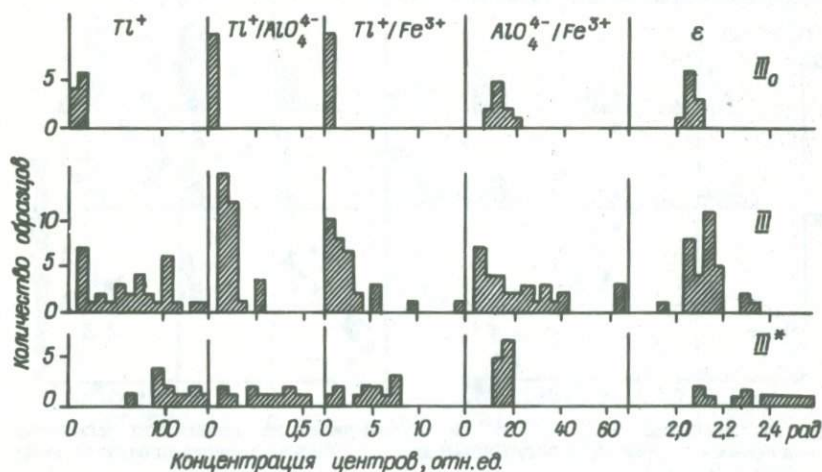


Рис. 24. Индикаторные рентгенолюминесцентные характеристики микроклинов из пегматитов с разной степенью развития редкометалльной минерализации. Римские цифры — типы пегматитов

Эволюционную позицию объектов отражают средние или максимальные значения  $\epsilon$ . В меньшей степени ее характеризуют минимальные значения, соответствующие ранним микроклинам из внешних или приконтактных зон. Это свидетельствует об ограниченной возможности оценки пегматита в целом, если основываться на изучении лишь наружной его части. На гистограмме наиболее дифференцированного пегматита *Г* явно выделяются по крайней мере две генерации микроклина, различаемые визуально по окраске. Самые низкие значения  $\epsilon$  соответствуют синеватому амазониту и крайне редкому розовому микроклину, максимальные — зеленому амазониту, с которым в наибольшей степени связаны участки проявления редкометалльной минерализации. Всем трем разновидностям микроклина соответствуют специфические соотношения  $Fe^{3+}$ - и  $AlO_4^{4-}$ -центров, как показано на рис. 26, для серии специально выбранных пар ассоциирующих разноокрашенных кристаллов.

Микроклины из мусковитовых пегматитов в люминесцентном отношении недостаточно изучены. В составе их спектров излучения не выявлено какой-либо специфики по сравнению с керамическими редкоземельными или ограниченно редкометалльными пегматитами. Несмотря на довольно ограниченное количество измерений, полученных для микроклинов из пегматитов Северной Карелии, можно определить основные тенденции вариации их люминесцентных свойств. При сопоставлении микроклинов, выделенных из жил различной продуктивности, — керамических (тип  $II_0$ ), слюдяно-керамических (тип  $II$ ) и жил с высокой слюдоносностью (тип  $II^*$ ) выявляется, что все основные индикаторные люминесцентные характеристики — концентрация  $Tl^+$ -центров, отношения  $Tl^+/AlO_4^{4-}$ ,  $Tl^+/Fe^{3+}$ ,  $AlO_4^{4-}/Fe^{3+}$  и обобщен-

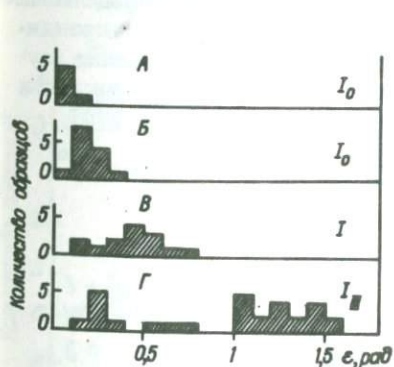
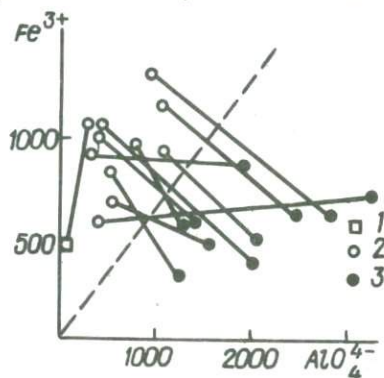


Рис. 25. Вариация  $\epsilon$  в микроклинах из разных амазонитовых пегматитов (А — Г) Северо-Запада СССР.

Римские цифры — типы пегматитов

Рис. 26. Соотношение концентраций  $Fe^{3+}$ - и  $AlO_4^{4-}$ -центров в разноокрашенных калиевых полевых шпатах (Северо-Запад СССР):

1 — розовый микроклин; 2 — голубовато-зеленый амазонит; 3 — желто-зеленый амазонит



ный параметр  $\epsilon$  закономерно возрастают с повышением продуктивности пегматитовой жилы. Соотношение параметров  $Tl^+/Fe^{3+}$  и  $AlO_4^{4-}/Fe^{3+}$  представлено на рис. 27. Очень низкие значения (до 0,07), вариации и дисперсия отношения  $Tl^+/AlO_4^{4-}$  более всего сближают исследованные жильные тела с пегматитами редкоземельной или (подобно амазонитовым) редкометалльно-редкоземельной специализации.

В то же время в отличие от пегматитов других типов весьма значимой оказалась концентрация  $Pb^+$ -центров, максимальная в микроклинах продуктивных мусковитовых жил. Соотношение характеристик  $Pb^+/Fe^{3+}$  и  $AlO_4^{4-}/Fe^{3+}$  для исследованных образцов (см. рис. 27) представляется зависимостью, близкой к функциональной. Это обстоятельство еще требует изучения и в случае его подтверждения на статистически представительном материале в качестве критерия мусковитоносности пегматита можно было бы использовать (кроме рассмотренных ранее) дополнительный безразмерный люминесцентный параметр  $Pb^+/Fe^{3+}$ .

Степень эволюции структурно-химического состояния микроклина в отдельном пегматитовом процессе может быть оценена по изменению индикаторных параметров от самых ранних генераций к наиболее поздним. В наиболее сложно дифференцированных редкометалльных пегматитах максимальны вариация этих параметров, а также начальные и конечные их значения. Каждый из формационных типов пегматитов характеризуется, предположительно, своей предельной степенью эволюции процесса минералообразования, судить о которой можно по максимальным значениям индикаторных параметров РЛ микроклинов. Среди изучающихся нами пегматитов внутри каждого формационного типа были выбраны объекты, отличающиеся наиболее сложными зональностью и минеральным разнообразием. Предельные максимальные значения индикаторных характеристик для микроклинов из таких пегматитов представлены в табл. 4. Среди наименее изученных пегматитов слюдоносной формации нет данных о микроклинах

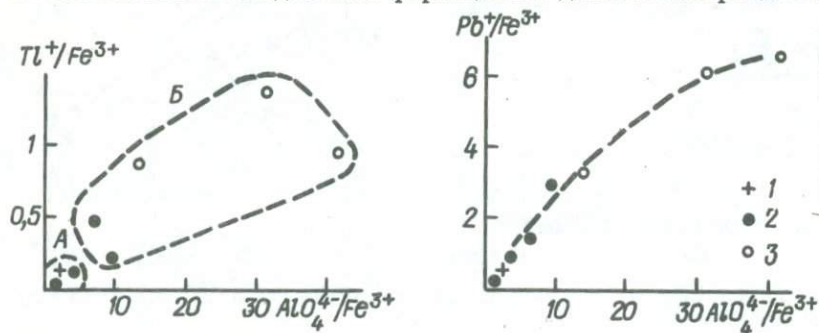


Рис. 27. Соотношения  $Tl^+/Fe^{3+}$  -  $AlO_4^{4-}/Fe^{3+}$  и  $Pb^+/Fe^{3+}$  -  $AlO_4^{4-}/Fe^{3+}$  в микроклинах из мусковитовых пегматитов Северо-Запада СССР: 1 - с редким мусковитом; 2 - с развитой мусковитизацией; 3 - с промышленным мусковитом; А - поле развития пегматитов типа II; Б - то же, типа II\*

Максимальные значения индикаторных рентгенолюминесцентных характеристик, установленные в микроклинах из пегматитов различных формационных типов

Тип пегматита	Регион	$Tl^+$	$Tl^+/AlO_4^{4-}$	$Tl^+/Fe^{3+}$	$AlO_4^{4-}/Fe^{3+}$	$\epsilon$
I <sub>III</sub>	Северо-Запад СССР	177	0,316	0,52	21,8	2,02
II*	То же	36	0,07	1,39	41,5	2,05
III*	" "	720	9	720/0	80/0	4
IV*	Украина	98	0,45	0,45	0,9	0,98

из пегматитов мусковит-редкометалльного типа (II<sub>III</sub>), у которых соответствующие значения рентгенолюминесцентных характеристик должны быть, по-видимому, выше приведенных в таблице.

В целом представленные данные могут служить определенными критериями оценки геохимической специализации и практической ценности самых разнообразных тел гранитных пегматитов.

Альбит. Из серии кальциево-натриевых полевых шпатов существенно кальциевый член в гранитных пегматитах редок — он характерен лишь для мусковитовых пегматитов, в редкоземельных встречается альбит-олигоклаз, а в качестве сквозного можно рассматривать лишь альбит.

По характеру РЛ альбит по сравнению с микроклином имеет ряд существенных особенностей:

- 1) более широкий набор возможных центров излучения определяет большее разнообразие спектров РЛ и их типов;
- 2) совпадение спектрального положения  $SiO_3^{4-}$  - и  $Eu^{2+}$ -центров и наложение соответствующего излучения на излучение  $AlO_4^{4-}$ -центров весьма затрудняет их разделение и количественную оценку их кон-

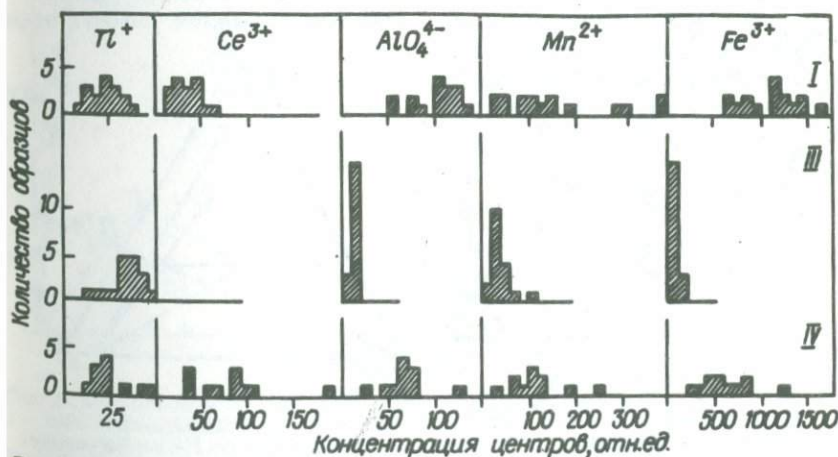


Рис. 28. Распределение концентраций центров РЛ в альбитах из разных пегматитов Украины. Римские цифры — типы пегматитов

центраций. Поэтому при обработке спектров для серий образцов с концентрацией основных Al-центров приходится сопоставлять интенсивность суммарной сложной полосы излучения Al- и Si-центров (Eu-центр достаточно редок);

3) альбит обладает большей эффективностью люминесценции, чем микроклин. Это, очевидно, связано с большей чистотой состава и совершенством структуры. Поэтому, например, интенсивное излучение примесных  $Tl^+$ - и  $Fe^{3+}$ -центров может наблюдаться и при крайне низких содержаниях соответствующих элементов. Столь резко выраженная зависимость люминесцентного выхода от общего микропримесного состава практически устраняет возможность сравнительной оценки этого состава у альбитов, образовавшихся в геохимически различной обстановке, по люминесцентным характеристикам. Лишь для альбитов, кристаллизовавшихся в одинаковых условиях (в границах одного пегматитового поля) и одним и тем же способом (для аналогичных генераций), такая оценка может быть корректной.

Вариацию состава спектров РЛ для различных генетических типов альбита рассмотрим на примере пегматитов Украины разных типов (рис. 28). Хотя образцы представляют самые различные зоны и минеральные ассоциации в каждом пегматите, достаточно четко выделяются типичные люминесцентные особенности альбита в определенном типе пегматита. Альбит редкометалльного пегматита (подобно микроклину) отличается минимальной концентрацией центров  $Fe^{3+}$  и максимальной —  $Tl^+$ . В нем совершенно нет  $Ce^{3+}$ -центров, что является его важной типоморфной особенностью. В редкоземельном пегматите альбит, на-

отличается минимальной концентрацией центров  $Fe^{3+}$  и максимальной —  $Tl^+$ . В нем совершенно нет  $Ce^{3+}$ -центров, что является его важной типоморфной особенностью. В редкоземельном пегматите альбит, на-

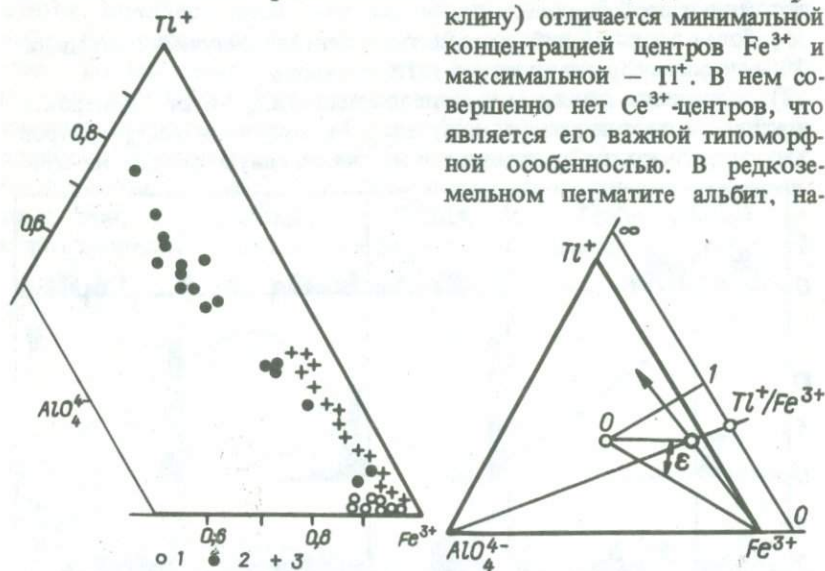


Рис. 29. Диаграмма  $Tl^+ - AlO_4 - Fe^{3+}$  для альбитов из разных пегматитов: 1 — кварц-полевошатового; 2 — с аксессуарным колумбитом; 3 — альбит-сподуменового

Рис. 30. Эволюция нормированных спектров РЛ альбита в пегматитовом процессе

против, высокожелезистый и низкоталлиевый. В хрусталеносном пегматите альбит занимает промежуточное положение по концентрациям  $Tl^+$ ,  $AlO_4^{4-}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ -центров, но обладает более высокой концентрацией  $Ce^{3+}$ -центров, чем альбит из редкоземельного пегматита.

Представление рентгенолюминесцентных характеристик альбита в виде нормированных спектров на тройной диаграмме  $Tl^+ - AlO_4^{4-} - Fe^{3+}$  (рис. 29) показывает, что практически для всех генетических типов этого минерала изменение положения фигуративных точек осуществляется вдоль одного определенного направления — от полюса  $Fe^{3+}$  к полюсу  $Tl^+$  и тем в большей степени, чем выше редкометаллическая специализация пегматита. Это направление соответствует переходу альбита от ранних минеральных ассоциаций к более поздним. Альбит из редкоземельных и специализированных керамических пегматитов группируется в области полюса  $Fe^{3+}$ .

Схематическая эволюция нормированного спектра РЛ альбита представлена на рис. 30. Ее характер свидетельствует о том, что роль индикаторных параметров  $Tl^+/AlO_4^{4-}$ ,  $Tl^+/Fe^{3+}$ ,  $AlO_4^{4-}/Fe^{3+}$  и  $\epsilon$ , применяемых для оценки эволюционной и геохимической позиции микроклина, у альбита совершенно иная. Так, вариация отношений  $Tl^+/AlO_4^{4-}$  и  $AlO_4^{4-}/Fe^{3+}$  иногда (например, для амазонитового пегматита) сводится к минимуму и теряет информативную значимость. В отдельных случаях отношение  $Tl^+/AlO_4^{4-}$  вполне может быть использовано, хотя и с разной степенью эффективности, определяемой его вариацией, как показано на рис. 31, для альбитов из редкоземельных и альбит-сподуменовых пегматитов Украины.

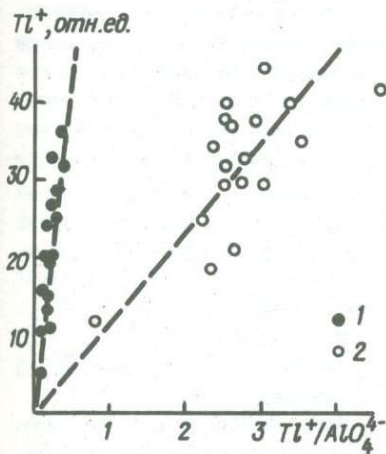


Рис. 31. Соотношение  $Tl^+ - Tl^+/AlO_4^{4-}$  в альбитах из пегматитов Украины: 1 — типа I; 2 — типа III

Обобщенный параметр  $\epsilon$  и отношение  $Tl^+/Fe^{3+}$  сохраняют свой эволюционный смысл, но для альбита угол на диаграмме (см. рис. 30), соответствующий величине  $\epsilon$  по сравнению с микроклином, отсчитывается в обратном направ-

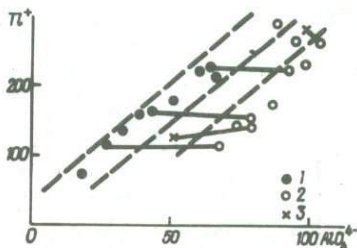


Рис. 32. Соотношение  $Tl^+ - AlO_4^{4-}$  у различных генераций альбита из амазонитовых пегматитов:

1 — средне- и крупнокристаллический альбит; 2 — пертиты; 3 — мелкозернистый альбит между кристаллами амазонита

лении и приобретает отрицательный знак. Таким образом, в качестве основных индикаторных рентгенолюминесцентных характеристик альбита для всех его проявлений в пегматитах можно рассматривать лишь  $Tl^+/Fe^{3+}$  и  $e$ .

Если в микроклине концентрация  $Tl^+$ -центров практически определяет состав и специфическую специализацию пегматита в отношении содержания редких щелочных элементов и редких металлов, то этого совершенно нельзя сказать о  $Tl^+$ -центрах в альбите. Самые высокие концентрации  $Tl^+$ -центров (излучающих, но не собственно  $Tl$ ) наблюдались нами в крупнопластинчатом альбите из амазонитового редкометалльно-редкоземельного пегматита (более 2000 отн. ед.), а также в альбите из мусковит-редкометалльного пегматита (до 600 отн. ед.). В обоих случаях отмечались и весьма высокие концентрации  $Fe^{3+}$ -центров. В то же время для комплексных литиево-бериллиево-цезиево-танталовых пегматитов концентрация  $Tl^+$ -центров в поздних альбитах не превышает нескольких десятков единиц, но при очень низких концентрациях  $Fe$ -центров. Во всех случаях альбит с сильным излучением  $Tl^+$  отбирали из существенно микроклиновых зон, в то время как генерация пластинчатого альбита (клевеландита), составляющего самостоятельную зону в комплексных редкометалльных пегматитах, оказывается относительно низкоталлиевой. Это обстоятельство приводит к предположению, что в первом случае альбит заимствовал таллий, концентрирующийся в калиевых минералах, т.е. развивался по микроклину. Возможность образования крупных кристаллов альбита в результате депертитизации калиевого полевого шпата в рассматриваемом амазонитовом пегматите предполагали М.Н.Остроумов и др. [75].

Сопоставление концентраций  $Tl$ -центров в идиоморфных кристаллах альбита и пертитах из непосредственно примыкающих кристаллов амазонита (образцы из нескольких разных участков пегматитового тела) показало, что они практически одинаковы (рис. 32). То же характерно и для мелкозернистого альбита, разделяющего иногда крупные кристаллы амазонита. При этом происходит некоторое уменьшение

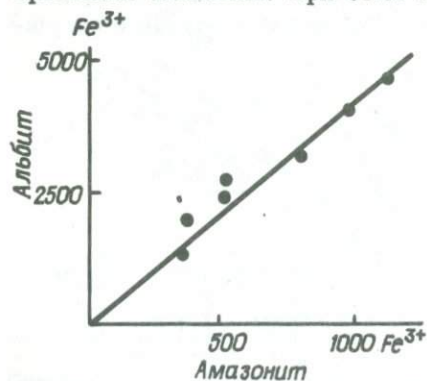


Рис. 33. Соотношение концентраций  $Fe^{3+}$ -центров в амазонитах и пертитовых вростках

концентрации  $AlO_4^-$ -центров (причем для крупнопластинчатых индивидов более существенное, чем для межкристаллического альбита), которая в довольно широких пределах четко коррелирует с концентрацией  $Tl$ -центров.

Интересный результат получен при сопоставлении концентраций  $Fe^{3+}$ -центров в собственно амазоните и его пертитовых вростках. Четкая линейная зависимость этих концентраций для кристаллов из разных участков

тела (рис.33) позволяет считать, что в пертитах целиком сохраняется все железо, находящееся в матрице кристалла до фазового распада, т.е. процесс распада не сопровождался миграцией тетраэдрически координированных ионов  $Fe^{3+}$ . Рисунок, кроме того, демонстрирует более высокую эффективность люминесценции ионов  $Fe^{3+}$  в альбите по сравнению с амазонитом, что объясняет отсутствие каких-либо разновидностей альбита без излучения  $Fe^{3+}$ .

Сопоставление пегматитов различной геохимической специализации на основе каких-либо сквозных рентгенолюминесцентных характеристик альбита представляется довольно сложным. Это обусловлено, с одной стороны, наличием в пегматитах значительного числа генераций и, по-видимому, способов кристаллизации, с другой — сложным варьирующим набором активных центров. Концентрационные соотношения центров излучения в альбите определенного типа часто носят сугубо типоморфный характер и не распространяются на альбит других типов, иногда генетически весьма близких. Так, излучение  $Mn^{2+}$ , характерное практически для всех альбитов из гранитных пегматитов, в большинстве случаев не имеет никакой закономерной связи ни с одним из активных центров. Но в одном из альбит-сподуменовых пегматитов Украины устанавливается четкая положительная корреляция излучения  $Mn^{2+}$  с концентрациями  $Tl^+$ - и  $Ce^{3+}$ -центров и обратная — с  $Fe$ -центрами. В данном случае относительная концентрация  $Mn^{2+}$ -центров может рассматриваться как положительный признак развития пегматитового процесса (рис. 34). В группе амазонитовых пегматитов одного из регионов Северо-Запада СССР излучение  $Mn^{2+}$  сравнительно равномерное во всех альбитах из относительно слабо дифференцированных пегматитов (типы  $I_0, I$ ), но оно совершенно не фиксируется в альбитах из полностью амазонитизированного редкометалльно-редкоземельного пегматита (тип  $I_{III}$ ).

Излучение  $Ce^{3+}$  в альбитах из типично редкометалльных пегматитов не наблюдается, но в альбитах из пегматитов редкоземельного, муско-

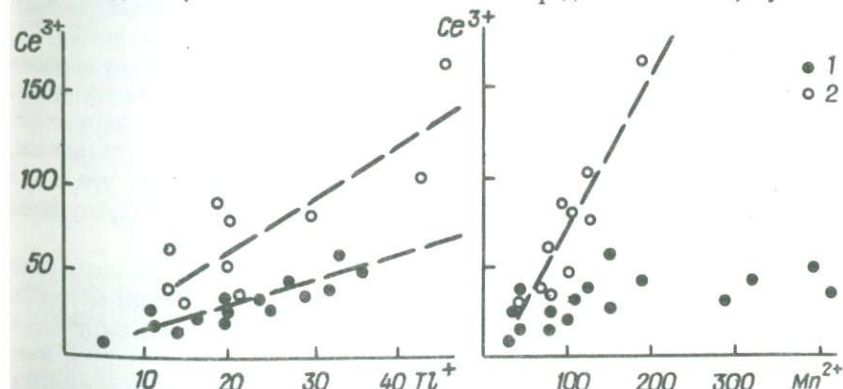


Рис. 34. Соотношение концентрации  $Ce^{3+}$ ,  $Tl^+$ - и  $Mn^{2+}$ -центров в альбитах из каменного (1) и редкоземельного (2) пегматитов Украины

витового и хрусталеносного типов фиксируется всегда, причем возрастает с ростом концентрации редких щелочных элементов, оцениваемой по концентрации Тi-центров. Но опять-таки в альбитах из амазонитовых пегматитов с довольно широко развитой редкоземельной минерализацией Се<sup>3+</sup>-центров нет вообще, что несомненно определяется спецификой этих пегматитов.

Рассматривая рентгенолюминесцентные свойства в целом, можно отметить, что их вариация не подчиняется столь определенным закономерностям, как у микроклина. Структурно-химическое состояние минерала, по-видимому, в большей степени чувствительно к локальным условиям и модифицируется при посткристаллизационных процессах. Поэтому для получения надежной характеристики пегматита и его особенностей желательнее комплексное использование люминесцентных свойств альбита и микроклина.

### КВАРЦ

Роль кварца в гранитных пегматитах определяется уже тем, что это единственный минерал, сохраняющий постоянно валовое содержание (25—35 %) и кристаллизующийся на всем протяжении пегматитового процесса вплоть до образования собственных мономинеральных ядер при его завершении или выполнения пустот на месте выщелоченных минералов в различных зонах пегматитовых тел после окончания собственно пегматитового процесса.

### СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Разными методами анализа в составе кварца устанавливается до трех десятков элементов. Основное внимание при традиционном анализе обычно уделяется примесям Са, Ва, Mg, Fe, Mn, Ti, Ge, Ga, Be, Nb, Та, К, Na, Li, Rb, Cs, играющим очень важную роль при оценке геохимической специализации пегматитов или изучении отдельных этапов их формирования. По кристаллохимическим данным, подтверждаемым соответствующими исследованиями, широко представленными в литературе, можно утверждать, что большая часть фиксируемых элементов находится в виде неструктурных примесей и различного рода твердых и жидких включений.

Из элементов, определяющих структурно-химическое состояние кварца, наибольшую роль играют Al, Fe, Ti, Ge, изоморфизм которых можно считать строго доказанным, и ряд элементов, компенсирующих электрический заряд при гетеровалентном изоморфизме, таких, как Na, Li, Н. Последние, хотя и не являются в полном смысле элементами структуры минерала, занимают, тем не менее, вполне определенные по-

ложения в каналах или интерстициях решетки в ионной или атомной форме. Na, Li, H, закономерно фиксированные относительно элементов основной решетки кварца и тесно связанные с ними энергетически, определяют образование целого комплекса статистических состояний структуры, проявляются в ряде специфических физических свойств минерала и могут рассматриваться как квазиструктурные элементы. В сумме содержание структурных и квазиструктурных элементов обычно не превышает 0,2–0,5 %, что свидетельствует об очень низкой изоморфной емкости кварца.

Простота стехиометрического состава и структуры кварца при относительно узких пределах изоморфных замещений находится в резком контрасте со сложностью и вариациями его структурно-химического состояния на электронном уровне, устанавливаемыми, например, различными радио- и оптико-спектроскопическими методами. Так, только изучение природы разнообразия окраски природного и искусственного кварца методами ЭПР и оптической спектроскопии позволило установить и построить структурные модели весьма обширного комплекса ОАЦ и центров ЭПР, связанных в основном с примесями Al, Fe, Ge, Ti, Na, Li, H и OH [42, 113, 128, 152, 153, 156, 157]. Кроме дефектных центров, связанных непосредственно с примесями, методами ЭПР и оптической спектроскопии установлен довольно широкий ряд микроструктурных дефектных образований непримесной природы. В него входят вакансии кислорода и кремния, дивакансии кислорода и кислород — кремний, междоузельный кислород, а также дефекты разрыва связей с образованием, например, немостикового кислорода [125, 128, 156, 157]. Дефекты такого типа, особенно вакансии, возникают и в процессе роста природного кварца, но более эффективно проявляются в природных и синтетических кристаллах, прошедших термическую и радиационную обработку (например, реакторное, протонное, электронное высокоэнергетическое облучение) [1, 145, 146, 150]. Хорошим примером служит комплекс дефектов, фиксируемых методом ЭПР и получивших название *E*-центров [156]. Широкое изучение последних привело к установлению их связи с условиями образования кварца и, следовательно, к возможности эффективного использования этой связи в решении некоторых практических задач [42, 70].

#### ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Люминесцентные исследования кварца до настоящего времени не носили систематического характера и наиболее детально и глубоко проводились в основном на синтетических кристаллах и кварцевых стеклах. Интересно, что природный кварц наиболее интенсивно изучался термолюминесцентным методом — очень чувствительным, но и весьма трудным при интерпретации результатов

без анализа и модельного построения всей системы ОАЦ, участвующих в люминесцентных процессах. Видимо, поэтому выводы и рекомендации некоторых исследователей по практическому использованию ТЛ кварца для генетически аналогичных месторождений носят порой прямо противоположный характер. Основу комплекса ОАЦ, на которой должны базироваться систематические исследования, составляют, конечно, центры излучения, изучаемые в основном методами стационарной ФЛ и РЛ.

**Фотолюминесценция.** Перспективы использования фотолюминесцентного метода при изучении природного кварца заложены в его кристаллохимических особенностях. Узость изоморфизма резко ограничивает возможность вхождения классических элементов-активаторов люминесценции. Имеющиеся в литературе данные по ФЛ системы  $\text{SiO}_2$  весьма скудны и относятся в основном к синтетическому и стеклоподобному материалу с беспримесными дефектными образованиями.

Так, свечение синтетического кварца и стекол в области 460 нм с внутрицентровым механизмом возбуждения связывается с кислородными вакансиями [125]. Облучение искусственного  $\alpha$ -кварца быстрыми нейтронами индуцирует излучение в области 650 нм, обусловленное образованием немостикового кислорода в локально аморфизованных областях кристалла [1]. Аналогичное свечение (670 нм) наблюдалось и в стеклообразном кремнеземе.

Определенный интерес могло бы представить изучение люминесценции такого распространенного активатора, как  $\text{Mn}^{2+}$ . Присутствие его в тетраэдрическом окружении установлено методом ЭПР в активированных кристаллах [63]. ФЛ, однако, для тетраэдрического  $\text{Mn}^{2+}$  обнаружена лишь в стеклообразном  $\text{SiO}_2$  [130], причем авторы этой работы рассматривают вхождение  $\text{Mn}^{2+}$  в структуру не в виде обычной примеси замещения, а как структурное образование в комплексе с дефектами типа обрыва связи.

Просмотр нами широкого набора образцов кварца из самых разнообразных пегматитов не выявил среди них индивидов со сколько-нибудь значительной ФЛ. Использование традиционных ртутно-кварцевых источников возбуждения люминесценции оказывается практически неэффективным для изучения природного кварца. Более перспективным, возможно, окажется использование лазерных источников с высокой плотностью возбуждения.

**Рентгенолюминесценция.** При рентгеновском возбуждении кварца люминесцентный выход относительно невысок. Так, интенсивность свечения основных центров в нем в среднем на порядок ниже, чем, например, в полевых шпатах. Тем не менее практически все изученные нами генетические типы и разновидности природного кварца обладают достаточным для регистрации излучением. Это обеспечивает реальную возможность широкого изучения, типизации и систематизации спектров излучения с их последующей интерпретацией в рамках самых разных конкретных практических задач.

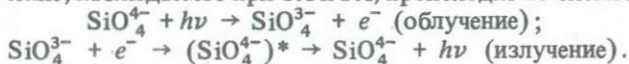
Основная часть рентгенолюминесцентного излучения природного кварца сосредоточена в относительно узкой области спектра (350—550 нм) и обусловлена набором центров излучения с весьма близкими энергетическими характеристиками, что проявляется в "размытом" характере спектра. По своей природе это дефекты заряда на кислородной подрешетке структуры, опосредованно связанные с изоморфными и интерстициальными "квазиструктурными" примесями. Указанный набор центров с варьирующим соотношением их концентраций является сквозным практически для всех разновидностей кварца, что существенно осложняет анализ и выделение "элементарных" центров. Дополнительные трудности создает и отсутствие спектров возбуждения люминесценции — основного инструмента при диагностике и структурном моделировании центров. Перечисленные обстоятельства объясняют существенный разброс в выделении, обозначении и систематизации таких центров излучения различными исследователями природного кварца.

Основными примесными активаторами люминесценции являются ионы  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ , роль которых по сравнению с собственными центрами довольно мала.

Вариация формы спектров РЛ кварца внутри пегматитовых тел, как показали исследования, минимальна в неспециализированных пегматитах простого состава и повышается с увеличением сложности, зональной и парагенетической дифференцированности объекта. При анализе такой вариации устанавливается (рис.35), что основное закономерное и относительно плавное изменение происходит в конфигурации коротковолновой части спектра, связанной с группой решеточных структурных дефектов, изучение которых поэтому представляется особенно важным.

Среди решеточных структурных дефектов, проявляющихся при РЛ, большинство исследователей в первую очередь выделяют зарядовые дефекты на алюмокремнекислородных радикалах типа  $SiO_m^n$  и  $AlO_m^n$  [30, 64, 119].

**Радикальные Si — Al-центры.** - Сложный характер коротковолновой РЛ кварца в области 350—550 нм (см. рис. 35) большинством исследователей связывается с комплексом дефектов заряда на алюмокремнекислородных радикалах [30, 101, 119]. Два основных регулярных центра в области 380—390 и 460—480 нм изучались наиболее детально. Центр УФ-излучения довольно однозначно интерпретируется как дефект заряда на кремнекислородных радикалах типа  $SiO_m^n$ . Концентрация центров существенно варьирует при термических и радиационных воздействиях на кристалл [101, 150]; с другой стороны, не было обнаружено какой-либо определенной связи ее с составом кварца. Была предложена модель [119], в которой свечение обусловлено дырочными  $SiO_4^{3-}$ -центрами — парамагнитными радикалами, широко распространенными во многих силикатах [64, 119]. Рекомбинационное излучение, наблюдаемое при ТЛ и РЛ, происходит по схеме:



В работах [64, 119] предполагается, что образование таких центров стимулируется разрывом регулярных кремнекислородных связей с образованием немостикового кислорода, что может происходить, например, при высокотемпературной обработке кварца. Эксперименты по термообработке кварца при  $1000^{\circ}\text{C}$  показали, что интенсивное свечение в области 380–390 нм появляется и в тех образцах, в которых до обработки его практически не было (рис. 36).

Следует отметить, что в модели излучения на возбужденном  $(\text{SiO}_4^{4-})^*$ -центре возможна и иная схема рекомбинационного процесса — потеря электрона  $\text{SiO}_4^{5-}$ -центром, сопровождающаяся деионизацией канального щелочного иона  $R^+ + e^- \rightarrow R^0$ .

Считается, что в нормальном состоянии большая часть междоузельных щелочных ионов локализована в качестве компенсаторов вблизи алюмокислородных комплексов. Высокотемпературный прогрев нарушает локальное равновесие и расположение щелочных элементов и в результате диффузии становится статистическим, при котором часть из них оказывается в кремнекислородном ближайшем окружении. Реальный режим охлаждения не мо-

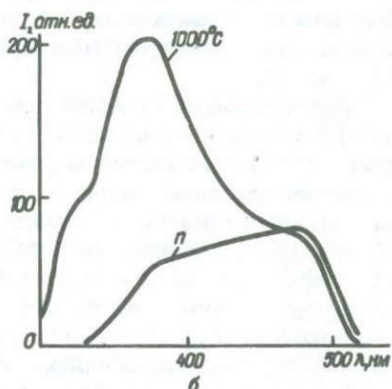
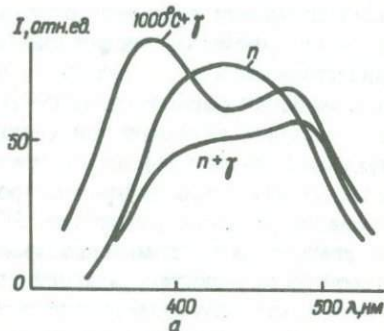
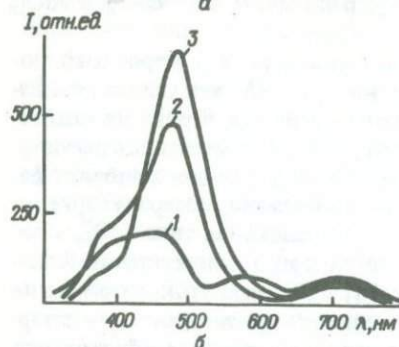
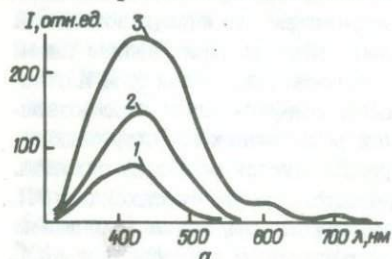
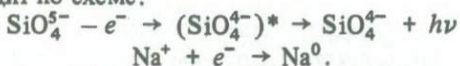


Рис. 35. Спектры РЛ кварца из альбит-сподуменовых пегматитов Украины (а) и миацоловых пегматитов Восточной Сибири (б): 1–3 — последовательные генерации кварца

Рис. 36. Изменение спектра РЛ кварца (n) при термообработке ( $T=1000^{\circ}\text{C}$ ) и облучении ( $\gamma$ ): а — кварц графической зоны; б — центральная часть крупного кристалла из занорыша

жет обеспечить полного возврата к первоначальной ситуации локального равновесия  $Al^{3+} - R^+$ . В первую очередь это касается  $Na^+$  — относительно крупного и менее подвижного иона по сравнению с  $Li^+$ . В кремнекислородном окружении естественным компенсатором для  $Na^+$  может быть именно электронный  $SiO_4^{5-}$ -центр. Процесс РЛ в этом случае происходит по схеме:



Реальное осуществление такой модели в наблюдаемом при термической обработке процессе образования центров УФ-излучения предполагает существенное уменьшение концентрации алюмокислородных комплексов с натриевой компенсацией, что позволяет дифференцировать последние в общем комплексе радикальных центров.

Роль  $SiO_4^{5-}$  центров в РЛ природного кварца всегда невелика, никогда эти центры не проявляются обособленно и не преобладают в спектре. Наиболее характерны они для кварца из пегматитов с редкометалльной минерализацией, установлены в кварце из пегматитов Восточного Казахстана (тип III\*), Украины (тип III), Восточной Сибири (тип III\*) (рис. 35). Не фиксируются или отмечаются в минимальном количестве в кварце из пегматитов редкоземельного, мусковитового или хрусталеносного типов. Так, среди основных разновидностей кварца из пегматитов Украины полоса 380–390 нм проявлена лишь в спектре крайне редкой его светло-розовой разновидности, выделенной из центральной части крупного кристалла в занорьше.

В кварце из редкометалльных пегматитов устанавливается некоторое закономерное уменьшение роли УФ-полосы в спектре излучения от ранних минеральных ассоциаций к поздним, сопровождающееся возрастанием более длинноволнового излучения. Характерный пример — изменение спектра кварца из пегматитов Украины (рис. 37).

В целом генетическая информативность кремнекислородных радикальных центров в кварце из пегматитов на данном этапе исследований представляется довольно ограниченной. Это связано, в первую очередь, с тем, что не выявлено какой-либо связи их со спецификой состава кварца или условий его образования в пегматитовом процессе. К тому же их отличает низкая концентрация и сложность выделения в спектре для корректных измерений.

Как признак принадлежности кварца к редкометалльному пегматиту излучение в области 380–390 нм может быть использовано, по-видимому, лишь в комплексе с другими, более надежными и эффективными.

Регулярное голубое свечение в области 450–470 нм большинством исследователей связывается с парамагнитными центрами, установленными в дымчатом кварце [145, 156], структурной моделью которых является дырка, локализованная на кислороде алюмокислородного тетраэдра [154]. Предполагается, что зарядовая компенсация таких центров осуществляется щелочными ионами  $Na^+$ ,  $Li^+$  или протонами, расположенными рядом в структурных каналах.

Практически спектр регистрируемого излучения в области 400–550 нм носит сложный переменный характер и состоит по меньшей мере из двух накладывающихся полос излучения – 430–440 и 480–490 нм. Лишь в отдельных образцах кварца голубое свечение может быть представлено одной полосой, наблюдаемой, например, в области 490 нм [150].

В природном кварце излучение в области 450–490 нм большинство исследователей связывает с общим типом дырочно-алюминиевых центров без конкретизации компенсирующего элемента. Вариации же положения максимума излучения, особенно при термических и радиационных воздействиях, проанализированные в работе [81], трактуются как переменное влияние излучения в области 400 нм (т.е.  $\text{SiO}_m^{\text{II}}$ -центров) и неоднородного оптического поглощения на центрах окраски. Для синтетического кварца в работе [60] были предложены модели, учитывающие различное влияние компенсаторов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  на положение максимума полосы излучения 457 и 467 нм соответственно. Сопоставление вариаций спектров излучения и щелочного состава не позволяет, как будет показано ниже, принять эти модели для природного кварца.

При анализе большого количества спектров РЛ кварца из пегматитов (полученных авторами на более чем 800 образцах) устанавливается, что по существу почти все они по положению максимума излучения могут быть сведены к двум типам – с преобладающим свечением в области 430–450 или 470–480 нм, промежуточные типы встречаются реже. Такое грубое разделение спектров четко соотносится с генетическими характеристиками кварца. Первый тип спектра соответствует кварцу из пегматитов простого состава, не имеющих явно выраженной геохимической специализации или наиболее ранним и высокотемпературным его генерациям в сложно дифференцированных специализированных пегматитах.

Изучение разгорания РЛ в области 420–480 нм до установившегося состояния при стационарном режиме возбуждения выявило нали-

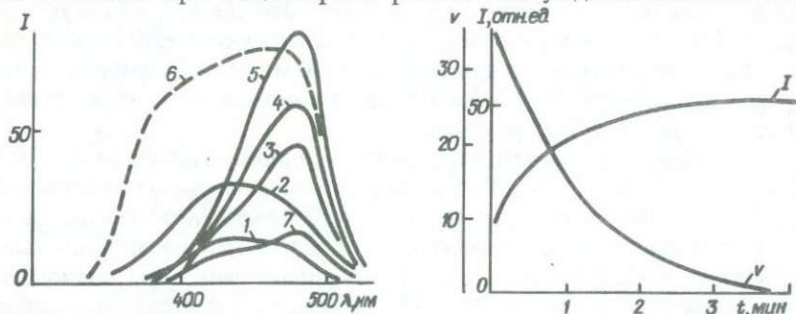


Рис. 37. Спектры РЛ кварца различных генераций из пегматитов Украины: 1 – кварц графической зоны; 2 – сотовый; 3 – дымчатый; 4 – желто-дымчатый; 5 – морион; 6 – розовая внутренняя зона крупного кристалла; 7 – бесцветный

Рис. 38. Кинетика разгорания ( $I$ ) и скорость нарастания РЛ ( $\nu$ ) в полосе 430 нм

ние двух различных по кинетике процессов. Излучение в области 420–450 нм характеризуется относительно быстрым разгоранием свечения и монотонным уменьшением скорости его нарастания (рис. 38). В области 470–480 нм излучение разгорается от нулевого значения и в течение довольно долгого начального периода возрастает линейно, затем наступает относительно длительный переход в установившийся режим (рис. 39). При этом длительность линейного разгорания и начальная скорость роста излучения тем больше, чем выше интенсивность стационарного излучения.

Таким образом, выявляется наличие двух существенно разных типов центров, определяющих свечение в голубой части спектра. Первый — излучающий в области 430–450 нм и не выделяемый большинством исследователей в качестве самостоятельного типа, является тем не менее сквозным и постоянным практически для всех генетических типов и разновидностей природного кварца. Его наличие, даже при двустороннем перекрытии ультрафиолетовым и более длинноволновым излучением надежно фиксируется по кривым разгорания люминесценции или по моментальной съемке.

Из потенциально возможного набора дырочных алюминиевых центров типа  $AlO_4^{4-}/R$ , устанавливаемых методом ЭПР, с данным центром излучения наилучшим образом согласуется радикал с локальной натриевой компенсацией, являющийся для природного кварца тривиальным, постоянным образованием. То, что излучение в области 430–450 нм доминирует в кварце, образовавшемся при относительно высоких температурах или в среде, бедной редкими щелочными элементами (в пегматитах простого кварц-полевошпатового состава), когда основной щелочной примесью служит Na, является веским аргументом в пользу такой модели. В рамках этой модели падение относительной роли излучения в области 430–450 нм и рост излучения центров  $SiO_m^{n-}-Na$  (380–390 нм) при высокотемпературной обработке можно объяснить как переход части Na от алюминиевых центров к кремнекислородным в результате разупорядочивающего диффузионного процесса.

Основными характерными чертами пегматитового кварца, обладающего интенсивным излучением в полосе 470–480 нм, являются: с точки зрения внешних признаков — наличие дымчатой окраски, с точки зрения структурной позиции в пегматитовом теле — принадлежность к поздним минеральным ассоциациям, особенно связанным с редкометалльной или редкощелочной минерализацией. Наиболее закономерным фактором изменения состава кварца в пегматитовом процессе является содержание Li, что

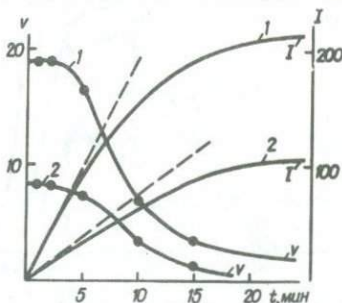


Рис. 39. Кинетика разгорания (I) и скорость нарастания РЛ (v) в полосе 480 нм для различных образцов (1 и 2) кварца

отмечалось в целом ряде исследований [37, 62, 78, 116]. По данным О.Д.Ставрова [113], содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  в кварце из безрудных пегматов составляет 0,0001–0,0003 %, в то время как в кварце из пегматов с литиевой минерализацией оно непрерывно возрастает с увеличением степени редкометалльности от 0,0014 до 0,047 %. Увеличение количества Li в решетке кварца с понижением температуры его кристаллизации отмечалось в работах [32, 116].

По данным работы [122], посвященной изучению совместного вхождения щелочных элементов в кварц в связи с окраской и концентрацией Al-центров, регистрируемых ЭПР, можно сделать вывод, что концентрация этих центров и плотность окраски в наибольшей степени определяются содержанием Li. Дымчатая или морионовая окраска у выращиваемого кварца может быть получена лишь при содержании  $\text{Li} > 7 \cdot 10^{-4} \%$ , независимо от количества Na. Необходимо отметить, что метод ЭПР, регистрирующий Al-центры, не дает прямого ответа на вопрос о типе компенсирующих ионов – Na, Li или H. В качестве модели центра, излучающего в области 470–480 нм, исходя из явно выраженной связи центра с образованием кварца в условиях обогащения Li, Rb, Cs, следует принять тип Al – Li. При такой модели вариации спектров РЛ в области излучения Al-центров у кварца из пегматов различной геохимической специализации получает вполне удовлетворительное обоснова-

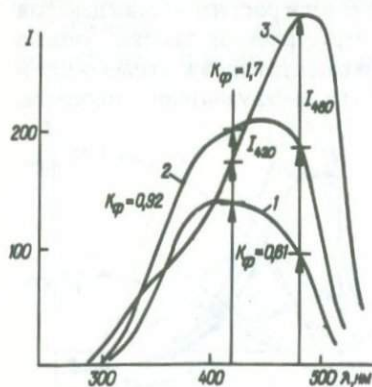


Рис. 40. Коэффициент формы ( $K_{\Phi}$ ) спектра РЛ для последовательных генераций кварца (1–3) из альбит-сподуменового пегматита

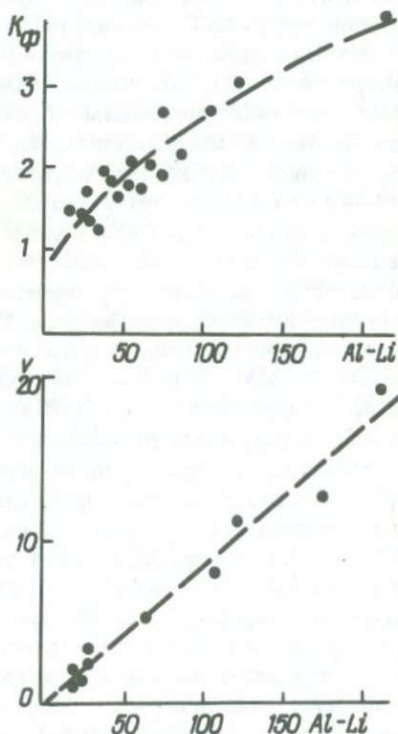


Рис. 41. Соотношение  $K_{\Phi}$  и  $\nu$  (в полосе 480 нм) с концентрациями Al-Li-центров в кварце из петалитовых пегматов Восточной Сибири

ние, а концентрацию Al — Li-центров можно рассматривать как индикаторный признак редкометалльной минерализации.

На практике для большей объективности и рациональности удобнее пользоваться индикаторными безразмерными отношениями. Для кварца таким параметром является отношение концентраций центров (Al — Li) / (Al — Na), вычисление которого часто усложняется (особенно, в существенно натриевых или существенно литиевых разностях) перекрытием полос излучения. Для приближенной оценки этой величины можно использовать отношение интенсивностей излучения при  $\lambda$ , равной 480 и 420 нм, названное нами коэффициентом формы спектра ( $K_{\phi} = I_{480} / I_{420}$ ), и варьирующее в пределах 0,6—4 в зависимости от вхождения щелочных элементов в состав кварца. Соотношение  $K_{\phi}$  с конфигурацией суммарного излучения Al-центров показано на рис. 40. Значение  $K_{\phi}$  вполне закономерно связано и с собственно концентрацией Al — Li-центров. В качестве характеристики структурно-химического состояния кварца можно использовать и кинетику разгорания РЛ для Al — Li-центров, учитывая, что скорость разгорания центров закономерно связана с их концентрацией. На рис. 41 концентрация Al — Li-центров сопоставлена с коэффициентом формы ( $K_{\phi}$ ) и начальной скоростью разгорания (см. рис. 39) для серии образцов из различных зон и участков петалитовых пегматитов Восточной Сибири. Показательно, что связь  $v$  с концентрацией центров имеет практически линейный функциональный характер.

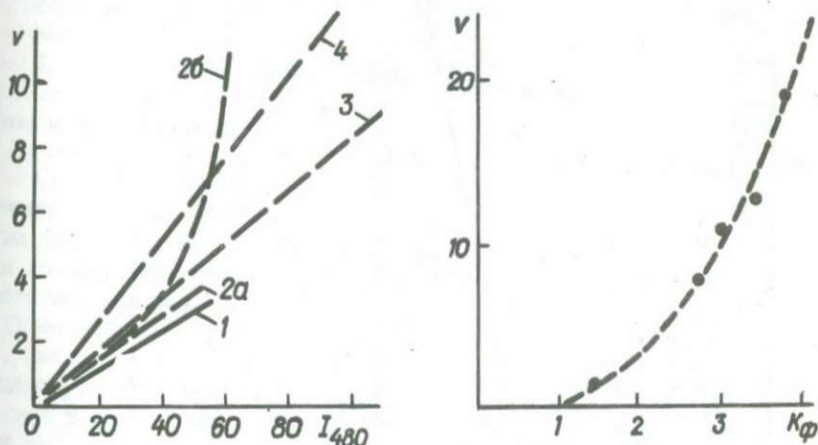


Рис. 42. Схематически аппроксимированный характер соотношений концентраций Al — Li-центров и  $v$  (в полосе 480 нм) в кварце из пегматитов различной специализации:

1 — камерные пегматиты Центрального Казахстана; 2 — то же, Украины (2a — кварц-полевошпатовые зоны, 2б — кварц из занорыша); 3 — петалитовые пегматиты Восточной Сибири; 4 — редкометалльные пегматиты Восточного Казахстана

Рис. 43. Соотношение  $K_{\phi}$  и  $v$  в кварце из петалитовых пегматитов Восточной Сибири

Для пегматитов различной региональной принадлежности и геохимической специализации такая связь в виде схематической линейной аппроксимации представлена на рис. 42. Примечательно, что характер изменения  $\nu$  в кварце из камерных пегматитов Украины имеет две тенденции: линейную для внешних и промежуточных зон пегматита (графической, кварц-полевошпатовой) и сверхлинейную для продуктивного внутрикамерного кварца (2,а и 2,б на рис. 42). Ускорение переходного люминесцентного процесса связано в данном случае, по-видимому, с ростом структурно-химического совершенства кристаллов. В этом плане величину  $\nu$  можно, предположительно, рассматривать как критерий качества кварца.

Сверхлинейный характер имеет обычно и зависимость кинетического параметра  $\nu$  от  $K_{\phi}$ , представленная на рис. 43 для серии образцов из разных участков петалитового пегматита Восточной Сибири.

**Примесные центры.** Вопрос излучения примесными центрами в природном кварце изучен крайне недостаточно. Основными наиболее вероятными центрами потенциально могут быть ионы  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ , устанавливаемые в природных и синтетических кристаллах методами оптической спектроскопии и ЭПР [63, 79, 130, 131, 157] и свойственные большинству кремнекислородных соединений.

С  $Mn^{2+}$  связывались полосы излучения 565 и 610 нм [119], 650 нм [101]; с  $Fe^{3+}$  — 710 нм [119], 720–760 нм [30]. Предполагался и комплексный  $FeO_4^{4-}$ -центр [101], излучающий в области 520 нм у некоторых аметистов.

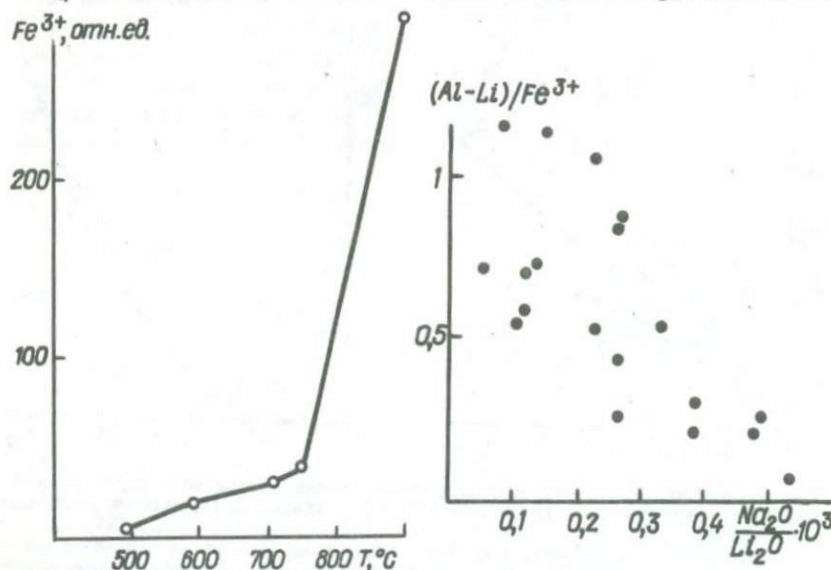


Рис. 44. Зависимость концентрации  $Fe^{3+}$ -центров в синтетическом кварце от температуры кристаллизации

Рис. 45. Соотношение  $(Al-Li)/Fe^{3+}$  и  $Na_2O/Li_2O$  в кварце из амазонитовых пегматитов Северо-Запада СССР

В синтетическом кварце, активированном Fe в присутствии NaOH, нами зафиксировано излучение  $Fe^{3+}$  в области 735 нм, интенсивность которого резко возрастает с увеличением температуры синтеза (рис.44). В обширной коллекции кварца из пегматитов нередко встречаются образцы, в спектрах которых устанавливаются полосы излучения с ползющим положением максимума от 700 до 745 нм, но относительно выдержанным в пределах определенного генетического типа. Учитывая гетеровалентность вхождения  $Fe^{3+}$  в структуру, это вполне можно объяснить различием способа зарядовой компенсации, определяемым ионами  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $H^+$  и вариацией абсолютного и относительного состава компенсаторов.

Собственно кварцевое излучение  $Fe^{3+}$  нами уверенно установлено лишь в кварце из пегматитов редкоземельной и мусковитовой формаций, отличающихся наиболее жесткими *PT*-условиями. Обычное положение максимума полосы излучения — 735–745 нм ( $\delta = 110$  нм), кинетика разгорания РЛ типичная для  $Fe^{3+}$  в силикатах. В кварцах, обладающих излучением  $Fe^{3+}$ , обычно концентрация Al — Na-центров выше, чем Al — Li-центров. Излучение закономерно уменьшается с ростом концентрации последних. Зависимость отношений (Al — Li)/ $Fe^{3+}$  и  $Na_2O/Li_2O$ , полученная для серии образцов из различных зон и участков сложно дифференцированного амазонитового пегматита Северо-Запада СССР (тип  $\Pi_{III}$ ), свидетельствует о преимущественно натриевом способе зарядовой компенсации ионов  $Fe^{3+}$  (рис. 45). С упрощением минерального состава и степени дифференциации пегматита в кварце понижаются максимальные фиксируемые значения (Al — Li)/ $Fe^{3+}$ .

Необходимо учитывать, что в кварце часто фиксиру-

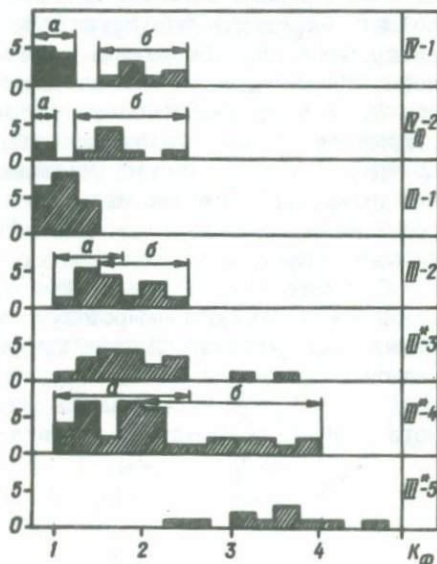


Рис. 46. Распределение  $K_{\Phi}$  в кварце из пегматитов различного генезиса:

*IV-1* — мнароловые пегматиты, Украина (*a* — кварц-полевощпатовые, графические зоны, *b* — продуктивный кварц из занорьшей); *IV-2* — то же, Восточная Сибирь (*a* — кварц-полевощпатовые зоны, *b* — участки с ювелирным материалом); *III-1* — сборные пробы кварца из жил со средним проявлением колумбита, Восточный Казахстан; *III-2* — керн скважины, секущей альбит-сподуменовый пегматит, Украина; *III\*-3* — сборные пробы из редкометалльного пегматита Восточного Казахстана; *III\*-4* — петалитовый пегматит, Восточная Сибирь (*a* — кварц-мусковит-полевощпатовые зоны, *b* — кварц-лепидолитовые зоны с танталовой минерализацией); *III\*-5* — поллицитсо-держачие пегматиты, зоны с тантало-цезиевой минерализацией, Северо-Запад СССР

ется излучение, связанное с микроскопическими вростками других минералов, отличающихся интенсивным проявлением люминесцентных свойств, прежде всего полевых шпатов. В ряде случаев чужеродность такого излучения устанавливается по наличию его диагностических центров: полосы 280–290 и 860 нм ( $Ti^+$  и  $Pb^+$ ) определяют присутствие микроклина, 280–290 и 560–570 нм ( $Ti^+$  и  $Mn^{2+}$ ) – альбита, 610–615 нм ( $Mn^{2+}$ ) – сподумена.

Ситуация с излучением  $Mn^{2+}$  в кварце пока не выяснена. Описывалось излучение  $Mn^{2+}$  в кварцевом стекле [130] в области 578–587 нм, связываемое с комплексными дефектами типа обрыва связи. В отдельных генетических типах природного кварца (особенно, обладающих розовой окраской) фиксируются полосы излучения с максимумами, дискретно расположенными в диапазоне 560–650 нм, которые по аналогии с большинством минералов можно было бы связать с наличием  $Mn$ . Строгой идентификации соответствующих центров излучения из-за отсутствия спектров возбуждения пока не получено и отнесение их к ионам  $Mn^{2+}$  следует считать условным. В кварце из альбит-сподуменных пегматитов нами иногда наблюдалась полоса 610–615 нм, которая после тщательного изучения была отнесена к закономерно ориентированным микроскопическим вросткам сподумена.

С вхождением  $Ti$ , определяемого методом ЭПР, в структуру кварца обычно связывают его розовую окраску. Нами не установлено никаких специфических центров излучения (или их сочетаний) для образцов розового кварца самого разного генезиса (гидротермального и пегматитового). Исследования синтетического кварца, активированного  $Ti$  в гидротермальных условиях, показали наличие в спектре РЛ

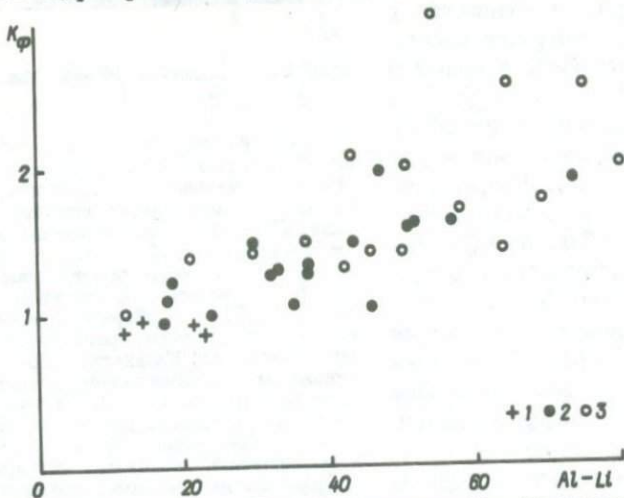


Рис. 47. Соотношения  $K_\phi$  и концентрации Al – Li-центров в кварце из пегматитов Украины: 1, 2 – редкоземельные (разных регионов); 3 – альбит-сподуменные

полосы с  $\lambda_{\max} = 830$  нм, интенсивность которой сверхлинейно возрастала с увеличением температуры синтеза от 550 до 1000 °С. Излучение отнесено нами к ионам  $Ti^{3+}$  (переходы  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ ), образующимся в результате ионизации  $Ti^{4+} + \bar{e} \rightarrow Ti^{3+}$  при рентгеновском облучении. Ни в одном образце природного кварца такой центр не обнаружен. С термической ионизацией центров  $Ti^{3+} - \bar{e} \rightarrow Ti^{4+}$  в изученных образцах связан пик ТЛ при  $T = 320$  °С, интенсивность которого коррелирует с интенсивностью полосы 830 нм. Излучение в области пика происходит при рекомбинации электронов на Al-центрах.

Несмотря на относительно ограниченный набор центров излучения и трудно дифференцируемую конфигурацию спектров РЛ кварца, для генетического анализа можно выделить группу информативных и индикаторных рентгенолюминесцентных характеристик — концентрацию Al — Li-центров, коэффициент формы спектра  $K_{\Phi}$ , отражающий соотношение Al — Li- и Al — Na-центров и  $\nu$  — начальную скорость накопления Al — Li-центров в процессе рентгеновского облучения. Все эти параметры взаимно положительно скоррелированы и их возрастание отражает

прогрессивное изменение структурно-химического состояния кварца на последовательных стадиях развития пегматитового процесса, а в однотипных структурных зонах — от пегматитов простого состава к сло-

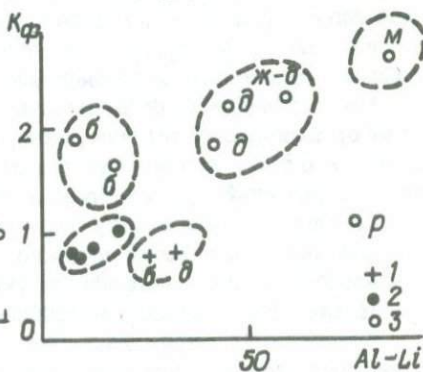
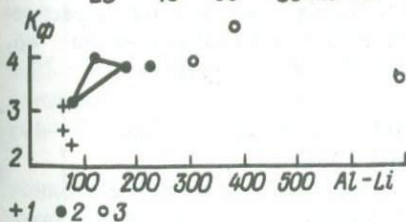
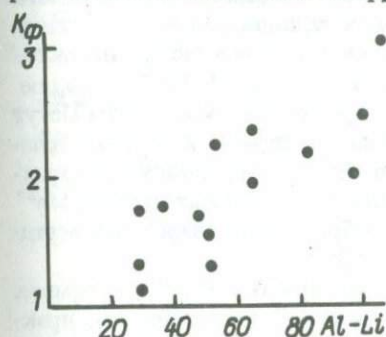


Рис. 48. Соотношения  $K_{\Phi}$  и концентрации Al — Li-центров в кварце из редкометалльных пегматитов Восточного Казахстана

Рис. 49. Соотношения  $K_{\Phi}$  и концентрации Al — Li-центров в кварце из редкометалльных пегматитов Северо-Запада СССР:

1 — альбит-сподуменовых; 2 — комплексных с проявлением поллуцита; 3 — с широко развитой цезиево-танталовой минерализацией

Рис. 50. Соотношение  $K_{\Phi}$  и концентрации Al — Li-центров в основных разновидностях кварца из камерных пегматитов Украины.

Кварц: б — бесцветный; д — дымчатый; ж-д — желто-дымчатый; м — морион; р — розовый; 1 — сотовый; 2 — из графической и кварц-полевошпатовой зон; 3 — из занорыша

жно дифференцированным редкометалльным. Диапазон изменения индикаторных характеристик кварца в пегматите определяет и диапазон стадийности минералообразования.

Практическое использование тех или иных параметров РЛ определяется генетическим типом изучаемого пегматита. В пегматитах редкоземельной и мусковитовой формаций, а также во всех типах простых (керамических) пегматитов без металлогенической специализации предпочтительнее пользоваться коэффициентом  $K_{\Phi}$ , достаточно чувствительно отражающим состав комплекса Al-центров при слабо выраженной структуре спектра их излучения. При наличии излучения  $Fe^{3+}$  можно контролировать отношение концентраций центров Al/ $Fe^{3+}$ .

В кварце из пегматитов редкометалльного или существенно литиевого типа, из камер хрусталеносных пегматитов достаточно легко определяются концентрации Al — Li-центров и  $\nu$ . Использование последнего параметра представляет интерес и в том отношении, что его получение весьма экспрессно (достаточное время измерения — 10–20 с) и не требует вообще съемки всего спектра РЛ. В рамках типоморфного анализа, используемого в основном при сопоставлении пегматитов, различающихся генезисом и региональной принадлежностью, основное внимание уделяется центрам излучения Si — Na,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , не являющимся сквозными для кварца. Существенную пользу при этом могут оказать и сигналы минералов-включений: сподумена и полевых шпатов, дающих зачастую дополнительную ценную информацию о характере сопутствующих минералов (сигналы  $Tl^{+}$  в полевых шпатах,  $Mn^{2+}$  в сподумене), а возможно, и о способе образования кварца (непосредственная кристаллизация, замещение и т.д.).

Представление о сопоставлении характеристик кварца в рамках межформационного анализа, минералогической типизации или практической оценки продуктивности пегматитов дают вариации и распределение значений  $K_{\Phi}$  в образцах из разных пегматитов на рис. 46.

Совместная регистрация величины  $K_{\Phi}$  и концентрации Al — Li-центров позволяет более надежно выделить пегматиты с различной геохимической или минералогической специализацией (рис. 47–49) в отдельных регионах или пегматитовых полях.

Возможность дифференциации структурно-химического состояния отдельных морфологических, генерационных и цветовых разновидностей кварца в сложнзональных камерных пегматитах Украины демонстрируется на рис. 50. Предполагается, что комплекс параметров Al — Li,  $K_{\Phi}$  и  $\nu$  достаточно эффективен и для оценки качества кварцевого сырья.

## Слюды

Из минералов группы слюд в полном смысле сквозным для гранитных пегматитов является только мусковит, составляющий в отдельных типах пегматитов до 10 % состава

и играющий в этом случае роль порообразующего минерала. В редкометалльных пегматитах с существенно литиевой или комплексной специализацией в относительно поздних минеральных ассоциациях с альбитом, сподуменом, полихромным сподуменом, поллучитом содержится лепидолит. Биотит в пегматитах относительно редок и характерен лишь для высокотемпературных объектов простого полевошпатового состава. Высокая железистость и густая окраска минерала исключают проявление каких-либо заметных люминесцентных свойств.

### МУСКОВИТ

В том или ином количестве мусковит входит в состав большинства пегматитовых зон — от аплитовых оторочек вплоть до кварцевых ядер, слагая даже собственные зоны — мусковитовую или кварц-мусковитовую. Соответственно выделяются различные генерации мусковита исходя из его взаимоотношений с другими минералами и морфологических особенностей.

На основании данных об эволюции состава мусковита как в пегматитах различной геохимической специализации, так и в границах опре-

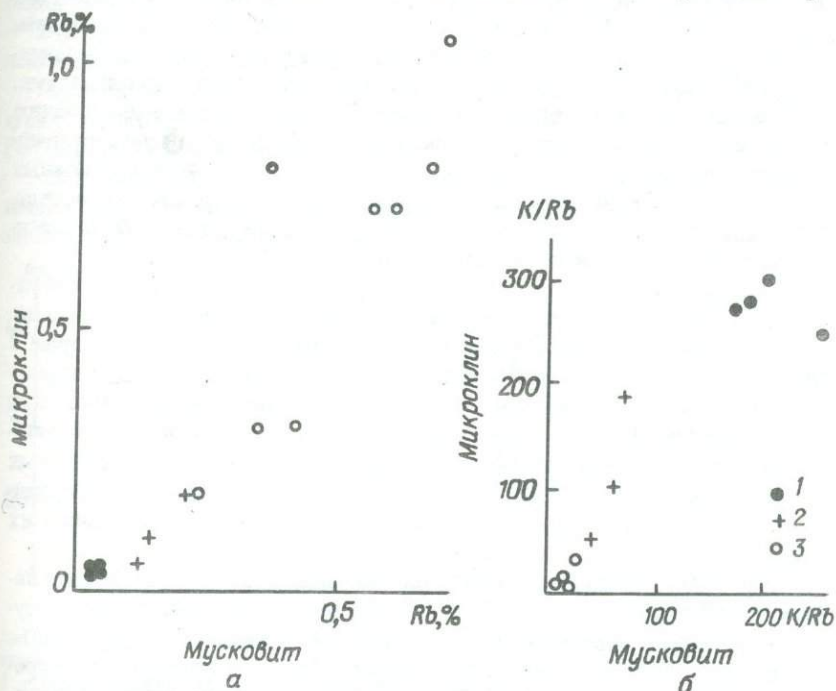


Рис. 51. Соотношение содержаний Rb (а) и отношений K/Rb (б) в микроклине и мусковите из пегматитов разного формационного типа:

1 — мусковитовых; 2 — мусковит-редкометалльных; 3 — редкометалльных

деленного развитого пегматитового процесса можно выделить наиболее характерные общие тенденции [9, 26, 33, 93, 95, 104, 108, 134]: 1) увеличение содержания Cs, Rb и Tl в последовательных генерациях мусковита и в ряду пегматитов с возрастающей степенью проявления редкометалльной минерализации; 2) закономерное уменьшение в этих же рядах содержания железа. По существу, в отношении названных элементов характер эволюции состава мусковита и калиевых полевых шпатов аналогичен. Это подтверждается данными о соответствии изменения среднего содержания Rb и индикаторных отношений K/Rb в существующих мусковитах и микроклинах из пегматитов мусковитовой, мусковит-редкометалльной и редкометалльной формаций (рис. 51), собранными и обобщенными М.Е.Салье и В.А.Глебовицким [93] по многим литературным источникам.

Антибатные соотношения содержаний  $Rb_2O$  и  $Fe_2O_3$  в мусковитах из различных пегматитов (по данным В.В.Гордиенко [26]) представлены на рис. 52. Отклонение от общей тенденции фиксируется лишь в мелкочешуйчатом мусковите — сериците, отличающемся более низкими содержаниями Rb и Fe.

Нужно отметить, что при близости содержаний Rb в ассоциирующих мусковитах и микроклинах в первых существенно (на порядок) выше содержание Fe. Это обстоятельство несомненно должно оказывать влияние на состав комплекса ОАЦ, снижая эффективность люминесцентных процессов в мусковите по сравнению с полевыми шпатами.

**Рентгенолюминесценция.** Литературные данные по исследованию стационарной люминесценции мусковита до настоящего времени представлены только работой [84], в которой описан комплекс основных центров РЛ в литийсодержащих мусковитах и предложены соответствующие структурно-химические модели ОАЦ. Сколько-нибудь значительной ФЛ в мусковитах не установлено.

Наши исследования мусковитов из разных типов гранитных пегматитов показали, что набор центров РЛ в них аналогичен комплексу полевошпатовых ОАЦ, за исключением TR-центров (Ce, Eu), которые в природных слюдах пока не установлены. Таким образом, структурное различие минералов оказывается менее существенным фактором при формировании системы ОАЦ, чем общность состава основных компонентов в мусковите и микроклине. Основное отличие люминесцентных свойств мусковита состоит в существенно более низких концентрациях излучающих центров и более ограниченном характере вариации их состава.

Основными и наиболее регулярными центрами РЛ в мусковите являются примесные ионы  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ , которым отвечают полосы с существенно варьирующими положениями максимумов —  $\lambda_{max} = 680-750$  и  $\lambda_{max} = 570-590$  нм соответственно. Проводя аналогию с микроклином, для которого излучение  $Mn^{2+}$  не характерно, можно с достаточной уверенностью считать, что в мусковите Mn занимает октаэдрическую внутрислоевую позицию, замещая Al. Получить спектр возбу-

ждения излучения  $Mn^{2+}$ , который бы внес полную ясность в этот вопрос, в природном мусковите не удалось из-за низкой интенсивности люминесценции. Для синтетического фторфлогопита, активированного  $Mn$  и излучающего в области 530 нм, по характерному спектру возбуждения нами установлено октаэдрическое положение ионов  $Mn^{2+}$  (рис. 53).

Излучение ионов  $Fe^{3+}$  в синтетическом фторфлогопите наблюдалось в полосе с  $\lambda_{max} = 700$  нм. Показательно, что значительное увеличение содержания активирующего элемента (от 0,1 до 10 %  $Fe_2O_3$  в шихте) создает эффекты, уже отмечавшиеся при изучении природных и синтетических кристаллов — общее (концентрационное) тушение люминесценции активаторных центров и длинноволновый сдвиг полосы (в данном случае от 700 до 730 нм). Характер спектра возбуждения свидетельствует о тетраэдрической координации ионов  $Fe^{3+}$  (рис. 54). При совместной активации фторфлогопита  $Fe$  и  $Mn$  было установлено, что кроме одиночных (изолированных)  $Fe^{3+}$ - и  $Mn^{2+}$ -центров образуются парные ( $Fe_{IV}^{2+} - Mn_{VI}^{2+}$ ) и более сложные центры с существенно измененными релаксационными характеристиками и усложненными спектрами возбуждения за счет полос сенсбилизирующих партнеров: в спектре возбуждения люминесценции  $Fe_{IV}^{3+}$  полосы 370 и 383 нм (переход  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(D)$ ), 429 нм ( ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1(G)$ ), 450 и 459 нм ( ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(D)$ ), 500 нм ( ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(G)$ ), 600 нм ( ${}^4A_1 \rightarrow {}^4T_1(G)$ ) принадлежат ионам  $Fe^{3+}$ , а полосы 360, 410, 416 и 442 нм — ионам  $Mn^{2+}$ .

Однотипность состава и строения тетраэдрических сеток в структурах мусковита и флогопита позволяет считать поведение ионов  $Fe^{3+}$  аналогичным в обоих минералах.

Наиболее простой состав спектров РЛ, представленных исключительно излучением  $Fe^{3+}$ , мусковитов из пегматитов самого низкого эволюционного уровня с характерным простым кварц-полевошпато-

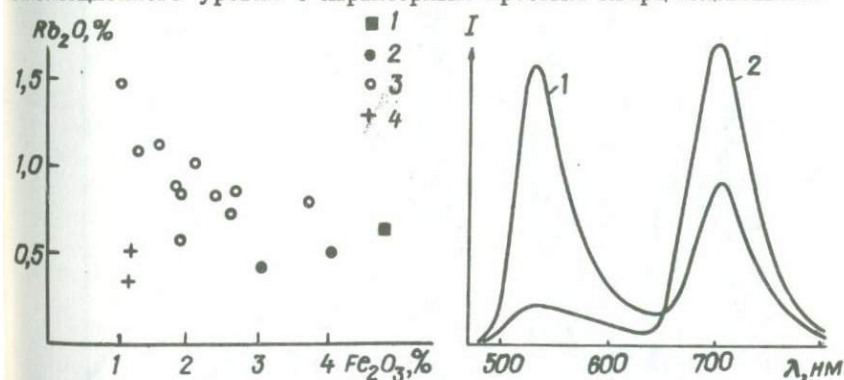


Рис. 52. Соотношение содержаний  $Rb_2O$  и  $Fe_2O_3$  в мусковите из разных пегматитов:

1 — полевошпатовых; 2 — мусковит-полевошпатовых; 3, 4 — сподуменовых; 4 — то же, в сериците

Рис. 53. Спектр ФЛ фторфлогопита, активированного  $Mn$ , при возбуждении в области 416 (1) и 429 нм (2)

вым составом или у наиболее ранних генераций минерала из относительно дифференцированных пегматитов редкоземельного и слюдоносного типов. При этом положение максимума полосы излучения  $Fe^{3+}$  сдвинуто в длинноволновую сторону (максимально до 750 нм), что, как отмечалось выше, связано с повышенным содержанием  $Fe_2O_3$  в мусковите, приводящим в свою очередь к подавлению (тушению) излучения других центров.

Эволюция пегматитов в направлении усложнения структуры и минерального состава проявляется в закономерном изменении спектров РЛ мусковита:

1) простой спектр (тип Fe) усложняется из-за появления  $Mn^{2+}$ -центров излучения (тип Fe – Mn) при общем повышении интенсивности РЛ обоих центров (рис. 55);

2) увеличивается отношение концентраций центров  $Mn^{2+}/Fe^{3+}$  (на последних эволюционных уровнях в мусковите сложно дифференцированных редкометалльных пегматитов эта тенденция прекращается);

3) положение максимума полосы  $Fe^{3+}$  смещается в коротковолновую сторону (см. рис. 55, кривые 2 и 3);

4) в спектрах мусковитов из существенно редкометалльных пегматитов (рис. 56) появляются и решеточные центры типа  $AlO_4^{4-}$  (тип спектра Fe – Mn – Al);

5) максимальное усложнение спектров происходит при появлении относительно редких центров излучения – решеточного кремнекислородного центра типа  $SiO_4^{3-}$  и примесных  $Tl^+$  и  $Pb^+$  (тип спектра Fe – Mn – Al (Si, Tl, Pb)) и фиксируется в отдельных поздних генерациях мусковита из комплексных тантало-цезиевых пегматитов (рис. 57).

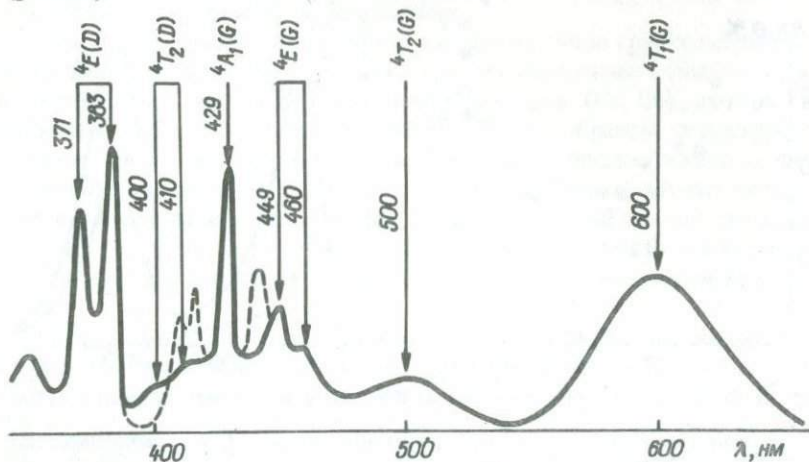


Рис. 54. Спектр возбуждения люминесценции  $Fe^{3+}$  в полосе 700 нм. Штриховая кривая – полосы поглощения  $Mn^{2+}$

Отмеченные общие закономерности эволюции состава ОАЦ и их соотношений прослежены на серии пегматитов различной специализации, расположенных в разных пегматитовых провинциях СССР. Примерно в той же степени, насколько это удалось проследить, они соблюдаются и в ходе развития отдельных пегматитовых процессов — от ранних генераций минерала к поздним. Некоторые детали общих тенденций и люминесцентные особенности отдельных локальных типов мусковита следует рассмотреть подробнее.

Предельно длинноволновое положение максимума полосы излучения Fe-центров — 750 нм, установленное в мусковите редкоземельного пегматита Украины (I тип), смещается до 720 нм в умеренно редкометалльном альбит-сподуменовом пегматите (тип II) того же региона (см. рис. 55). Смещение от 725 до 700 нм наблюдается в мусковитах Северо-Запада СССР (см. рис. 56) при переходе от мус-

ковитовых; 3, 4 — мусковит-редкометалльных; 5, 6 — редкометалльных

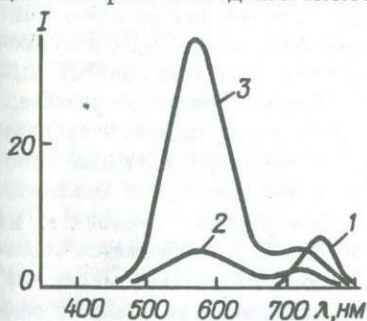


Рис. 55. Спектры РЛ мусковита из пегматитов Украины: 1 — редкоземельных; 2 — альбит-сподуменовых, эндоконтактная зона; 3 — то же, центральная

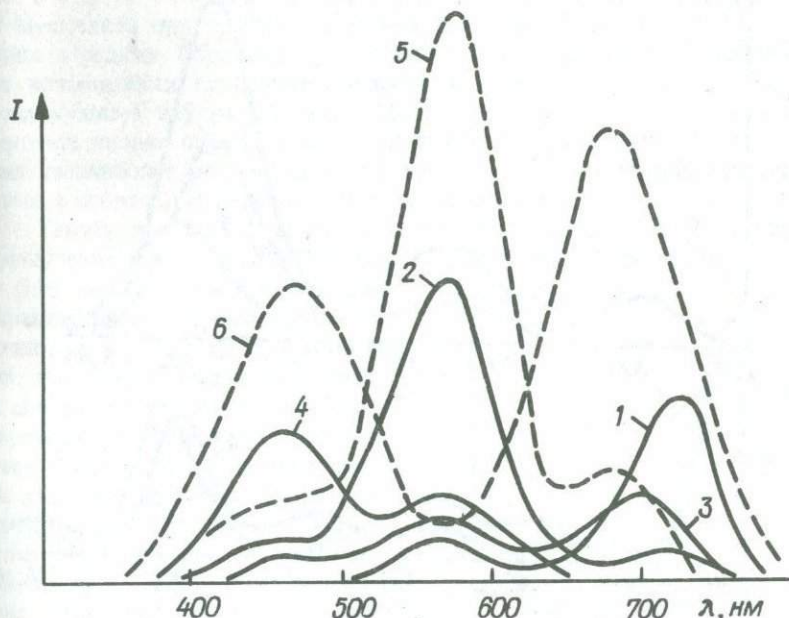


Рис. 56. Спектры РЛ мусковита из пегматитов Северо-Запада СССР (1–4) и Восточной Сибири (5, 6): 1, 2 — мусковитовых; 3, 4 — мусковит-редкометалльных; 5, 6 — редкометалльных

ковитовых к мусковит-редкометалльным пегматитам. И наконец, предельно коротковолновым излучением (680 нм)  $Fe^{3+}$ -центров характеризуются мусковиты из типично редкометалльных пегматитов Восточного Казахстана, Восточной Сибири и Северо-Запада СССР с существенно проявленной цезиево-танталовой минерализацией (см. рис. 56, 57).

Смещение излучения  $Fe^{3+}$  в длинноволновую сторону наблюдалось нами в синтетических фторфлогопитах, активированных Fe при увеличении концентрации активатора. Изменение содержания  $Fe_2O_3$  в мусковитах в ходе редкометалльной эволюции пегматитов (см. рис. 52) вполне согласуется с отмеченной тенденцией. Таким образом, энергетическая характеристика  $Fe^{3+}$ -центра (положение максимума излучения) может в определенной степени рассматриваться как информативный типоморфный признак при генетической и геохимической оценке пегматита.

С другой стороны, в высокорубидиевых розовых мусковитах из редкометалльных пегматитов Северо-Запада СССР наблюдается обратное смещение максимума излучения  $Fe^{3+}$  до 700–715 нм (см. рис. 57), что является как бы противоположной тенденцией. В этом случае смещение максимума излучения, по-видимому, можно связать с повышенным содержанием Li или Rb и Cs. Так, в спектре лепидолита обычного положения максимума излучения  $Fe^{3+}$  – 715 нм отвечает более высо-

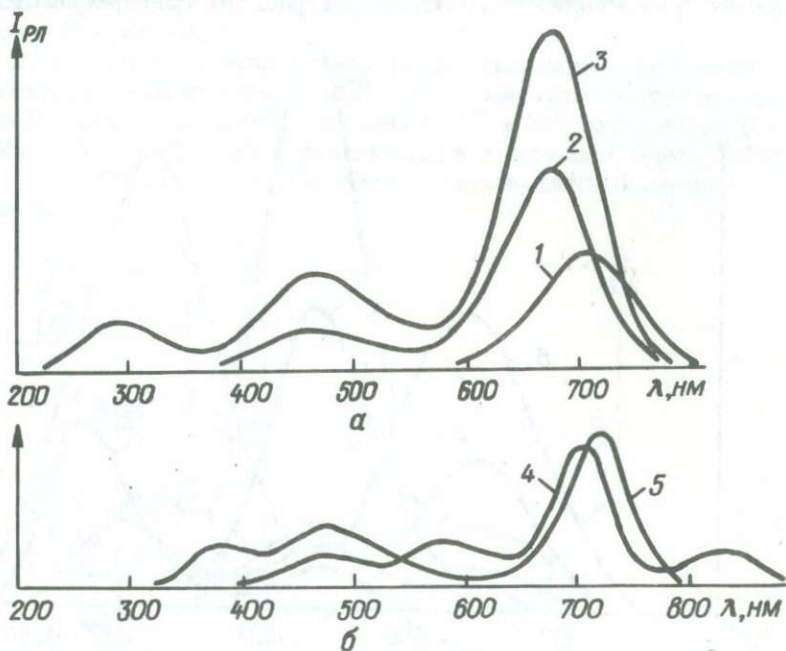


Рис. 57. Спектры РЛ мусковита из редкометалльных пегматитов Северо-Запада СССР:

*а* – мусковит серый и светло-зеленый; *б* – розовый; 1–3 – последовательные генерации мусковита в пегматите типа III\*; 4–5 – то же, типа III

кая (примерно на порядок), чем в спектре мусковита, эффективность люминесценции этого центра. Можно предположить и наличие в минерале какого-то количества литиевой фазы. Представленные на рис. 58 спектры РЛ мусковита и развивающегося по нему лепидолита вполне соответствуют такому предположению. Следует отметить также, что в отличие от обычных мусковитов с длинноволновым смещением излучения  $Fe^{3+}$  редкощелочные характеризуются обязательным наличием решеточных Al- или Si-центров. Такой тип спектра мусковита является типоморфным признаком редкощелочной минерализации.

Отмеченная выше тенденция роста концентрации  $Mn^{2+}$ -центров в мусковите от простых до умеренно редкометалльных пегматитов не наблюдается в существенно редкометаллических телах. В последних такого излучения у мусковита нет вообще, но интенсивно проявлено излучение  $Fe^{3+}$ . Можно предположить в таких образцах мусковита наличие сенсбилизационной связи с эффективной передачей энергии возбуждения от  $Mn^{2+}$  к  $Fe^{3+}$ , подобно наблюдаемой в синтетическом активированном фторфлогопите. Это предположение нуждается в дальнейшем изучении.

Непримесные решеточные центры излучения в мусковите, дающие характерные коротковолновые широкие полосы в областях 450–480 и 340–380 нм, определены [30, 84] как дырочные на алюмокислородных ( $AlO_4^-$ ) и кремнекислородных ( $SiO_4^{3-}$ ) комплексах соответственно. В отличие от многих силикатов, где эти центры часто доминируют, в мусковите они проявлены весьма слабо, а Si-центр фиксируется лишь в редких образцах. Это обстоятельство существенно ограничивает возможности глубокого изучения их основных характеристик и взаимосвязей внутри системы ОАЦ. В генетическом плане роль таких центров вполне определенная — их наличие надежно выделяет мусковит из наиболее редкометаллических минеральных ассоциаций, развитых лишь в сложно дифференцированных пегматитах.

Такую же информативную роль играют примесные  $Tl^+$ -центры (излучение с  $\lambda_{max} = 280-290$  нм) и крайне редкий  $Pb^+$ -центр ( $\lambda_{max} = 860$  нм) — "экзотические" для мусковита, но широко распространенные в полевых шпатах. Интересно, что даже в высокоталлиевых и соответственно высокоталлиевых мусковитах излучение  $Tl^+$  проявляется очень слабо. Основная причина этого кроется, вероятно, в структурных особенностях слоевых силикатов. Структурные модели обоих центров предполагают изоморфное замещение ионов  $K^+$ . Специфическое межслоевое расположение ионов  $K^+$  и относительно слабая связь их с ближайшим структур-

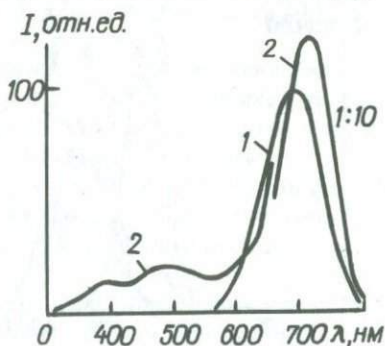
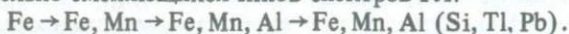


Рис. 58. Спектры РЛ мусковита (1) и развивающегося по нему лепидолита (2)

ным окружением, по-видимому, существенно снижают эффективность передачи возбуждающей энергии от основной части структуры (плотно связанных слоев) к примесным межслоевым ионам  $Tl^+$  и  $Pb^+$ . Для  $Pb^+$ -центра существенно и то, что средние содержания свинца в мусковитах, по литературным данным [134], на порядок ниже, чем в родственных им микроклинах.

Суммируя результаты люминесцентных исследований мусковита в соотношении с его генетическими характеристиками можно заключить, что несмотря на сравнительно слабо проявляющиеся люминесцентные свойства минерала вариация его структурно-химического состояния на уровне ОАЦ достаточно информативна для практики минералогических исследований. В наиболее сконцентрированной форме эволюцию состава центров излучения в мусковите соответственно эволюции пегматитового процесса можно представить в виде четырех последовательно сменяющихся типов спектров РЛ:



Ограниченный объем люминесцентных исследований не позволяет в настоящее время предложить достаточно надежные численные индикаторные характеристики, разработка которых требует широкого и систематического изучения. Предположительно ими могут быть отношение концентраций центров  $Mn^{2+}/Fe^{3+}$  (для первых трех этапов приведенной схемы) или концентрация Al-центров.

**Термолюминесценция.** Термолюминесцентные свойства мусковита до сих пор практически не исследовались. Это обусловлено, по-видимому, крайне низкой интенсивностью высвечивания для большинства природных образцов, особенно с густой окраской.

Нашими исследованиями, охватившими более сотни образцов мусковита из разнотипных пегматитов, установлено, что характер

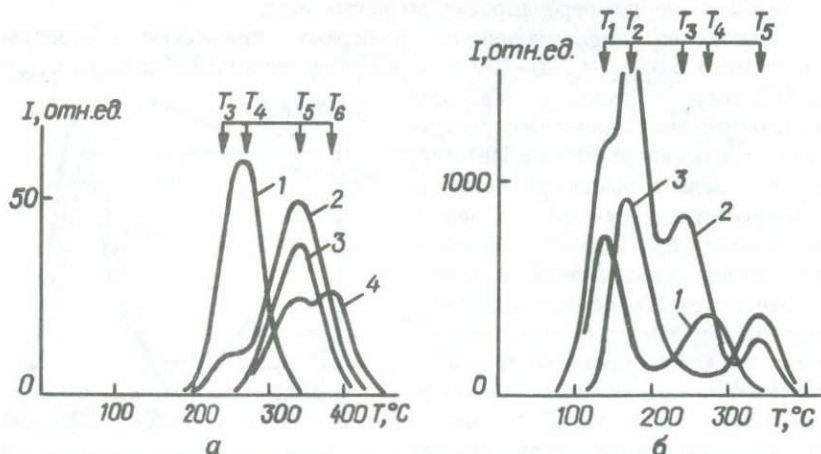


Рис. 59. Типичные кривые природной ТЛ (а) и индуцированной (б) РТЛ мусковита из пегматитов:

1 – редкоземельного; 2 – мусковитового; 3, 4 – редкометалльного

природной ТЛ мусковита довольно однообразен как по набору пиков, так и по соотношению их интенсивностей. Наиболее регулярно фиксируется пик в области 340 °С, обычно с максимальной интенсивностью. В низкотемпературной части кривой ТЛ устанавливаются более слабые пики при 230–249 и 270–280 °С.

На рис. 59 кривые 2 и 3 представляют основной, наиболее часто встречающийся их тип. В мусковитах из пегматитов с редкометалльной и литиевой минерализацией иногда наблюдается высокотемпературный пик 380 °С, сравнимый по интенсивности с пиком 340 °С (кривая 4).

Попытка типизации кривых природной ТЛ в соответствии с генетическими, морфологическими или цветовыми характеристиками минерала при рассмотрении довольно обширной коллекции образцов оказалась безуспешной. Вариации значений естественной запасенной светосуммы и характера ее распределения по центрам захвата представляются не вполне закономерными и малозначимыми для эффективного генетического анализа. В основном это связано с различной неконтролируемой терморadiационной историей образцов с момента их отделения от материнской породы до момента измерений, часто включающей в себя длительное пребывание минерала на открытой земной поверхности. В таких случаях достоверная информация о комплексе центров захвата может быть получена при искусственном индуцировании ТЛ дозированным ионизирующим облучением.

Умеренное рентгеновское облучение мусковитов не выявило качественных изменений в составе центров захвата, соответствующих пикам природной ТЛ в области 200–400 °С (основная естественная светосумма), но позволило установить два регулярных пика ТЛ при 135–140 и 170–180 °С, проявляющихся как порознь, так и совместно (см. рис. 59, б). Таким образом, полный комплекс центров захвата в системе ОАЦ изученных мусковитов представлен шестью возможными пиками ТЛ:  $T_1 = 135-140$ ,  $T_2 = 170-180$ ,  $T_3 = 230-240$ ,  $T_4 = 270-280$ ,  $T_5 = 330-340$  и  $T_6 = 380$  °С.

Основная часть конфигурации кривых ТЛ для большинства мусковитов определяется пиками  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_5$ , встречающимися во всех случаях. С ними, по-видимому, и следует связывать в первую очередь характер и закономерности эволюции структурно-химического состояния мусковита. Пики  $T_3$ ,  $T_4$  и  $T_6$  в общей массе мусковитов фиксируются относительно редко и в информативном плане несут, очевидно, типоморфную нагрузку, контролируя более специфические генетические факторы.

Ограниченные рамки экспериментальных термолуминесцентных исследований не позволяют сделать каких-либо предположений о конкретных структурно-химических моделях рассматриваемых центров захвата. Не удалось выявить и селективных связей центр захвата — центр излучения вследствие относительного постоянства спектра излучения во всех пиках ТЛ. Можно лишь с определенной долей уверен-

Таблица 5

Рентгено- и термолюминесцентные характеристики мусковитов из слюдоносных и редкометалльных (альбит-сподуменовых) пегматитов

Тип пегматита	Регион	Количество образцов	Концентрация центров, отн. ед.				Интенсивность пиков		$T_{1-2}/T_5$
			$AlO_4^{4-}$	$Mn^{2+}$	$Fe^{3+}$	$Mn^{2+}/Fe^{3+}$	$T_{1-2}$	$T_5$	
II	Восточная Сибирь	3	—	—	13–16 (15)	(0)	4–6 (5)	60–120 (87)	(0,057)
II	Северо-Запад СССР	4	—	5–10 (8)	16–244 (79)	(0,101)	10–522 (79)	90–195 (128)	(0,617)
III <sub>0</sub>	Украина (эндоконтакт пегматита)	4	—	0–19 0-19	5–13 (7)	(0,715)	5–60 (25)	70–140	(0,278)
III <sub>0</sub>	То же (центральная часть)	10	—	5–36 (20,5)	5–190 (38,5)	(0,53)	8–320 (110)	60–355 (183)	(0,6)
III	То же	7	5–40 (19)	5–102 (38)	5–166 (43)	(0,885)	95–3700 (1530)	120–385 (268)	(5,7)

ности связывать регулярные пики  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_5$  с решеточными дефектными состояниями структуры (типа электронных или дырочных) с разной степенью стабильности. Образование наиболее глубоких центров захвата, соответствующих пику  $T_6$  ( $380^\circ\text{C}$ ), возможно, каким-то образом обусловлено или стимулируется примесями Li или Rb и Cs, поскольку этот пик наблюдается в наиболее редкощелочных разновидностях минерала. Тем не менее сопоставление генетической принадлежности мусковита с его термо- и рентгенолюминесцентными характеристиками позволяет выявить основные тенденции изменения термолуминесцентных свойств мусковита в соответствии с его позицией в эволюции пегматитового процесса. В качестве информативных параметров ТЛ удобно использовать интенсивности пиков  $T_1$  или  $T_2$  и  $T_5$  — наиболее легко и точно измеряемые величины.

В табл. 5 представлены основные люминесцентные характеристики мусковитов, отобранных из пегматитов слюдоносного (Сибирь и Северо-Запад СССР) и слабoredкометалльного альбит-сподуменового (Украина) типов. Степень вариации приведенных параметров ТЛ и ее направленность имеют вполне эволюционный характер. По спектрам РЛ мусковиты из слюдоносных пегматитов Сибири характеризуются крайне низкой интенсивностью излучения, причем исключительно Fe-центров. Соответственно низки и интенсивности основных пиков ТЛ с резким преобладанием пика  $T_5$ . У мусковитов из аналогичных пегматитов Карелии спектр РЛ усложняется за счет появления излучения  $\text{Mn}^{2+}$ . Параллельно увеличивается концентрация излучающих Fe-центров и возрастает интенсивность пиков ТЛ. Дальнейшие усиления люминесцентных свойств наблюдаются в мусковитах из пегматитов

редкометалльного типа. Максимальные значения всех приведенных люминесцентных параметров фиксируются в мусковитах из наиболее дифференцированного пегматита

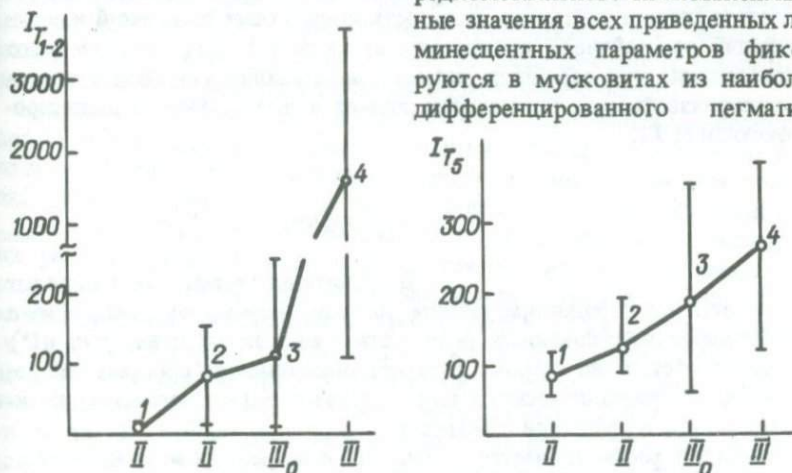


Рис. 60. Средние значения интенсивности пиков  $T_{1-2}$  и  $T_5$  в мусковите из слюдоносных и редкометалльных пегматитов.

Регион: 1 — Восточная Сибирь; 2 — Северо-Запад СССР; 3, 4 — Украина

(тип III). Аналогичное изменение люминесцентных характеристик в сторону усложнения спектра РЛ и увеличения интенсивности излучения РЛ и РТЛ устанавливается и в рамках единого пегматитового процесса — от эндоконтакта пегматита к его центральным зонам, что прослежено на примере пегматита III<sub>0</sub>.

Определенное различие мусковитов из рассмотренных слюдоносных и редкометалльных пегматитов устанавливается и на качественном уровне. Для первых в низкотемпературной части кривой ТЛ резко превалирует пик  $T_1$ , для вторых — пик  $T_2$  (в табл. 5 приведена суммарная интенсивность этих трудно разделяемых пиков). Это обстоятельство может иметь существенное значение в плане типоморфного анализа и требует расширенного изучения.

Особого внимания заслуживает существенно неодинаковая степень возрастания интенсивности низко- и высокотемпературных пиков. При росте пика  $T_5$  в рассматриваемом эволюционном ряду в среднем втрое низкотемпературные пики  $T_{1-2}$  возрастают в 300 раз (рис. 60). Повышение активности наиболее низкоэнергетических микроструктурных состояний, фиксируемое на уровне ОАЦ, — прямое свидетельство прогрессивной эволюции структурно-химического состояния кристаллического вещества в сторону его совершенства [45]. Термолюминесцентным индикатором такой эволюции мусковита в пегматитовом процессе является отношение интенсивностей пиков  $T_{1-2}/T_5$ , измеряемое в искусственно облученных кристаллах.

Подводя итог, можно выделить три индикаторных параметра ТЛ, потенциально пригодных для люминесцентного анализа мусковита из гранитных пегматитов — интенсивности индуцированных облучением пиков  $T_{1-2}$ ,  $T_5$  и численное значение их отношения ( $T_{1-2}/T_5$ ). При этом следует учитывать сложность корректных измерений и сопоставлений неустойчивой низкотемпературной ТЛ. Для практического использования при серийных или массовых анализах наиболее надежно воспроизводимым параметром является интенсивность индуцированного пика  $T_5$ .

### ЛЕПИДОЛИТ

В гранитных пегматитах лепидолит не является ни породообразующим, ни сквозным минералом. Лишь в высокодифференцированных редкометалльных пегматитах (тип III\*) он развит достаточно широко и может образовывать собственные зоны — мелкокристаллического или чешуйчатого (грейзенового) лепидолита, иногда в сростании с кварцем.

Нами он рассматривается совместно с мусковитом из-за существенной близости как основного состава, так и структуры этих минералов. Отличительная черта структурно-химического состояния лепидолита по сравнению с мусковитом — широкая вариация состава главных

катионных компонентов (K, Li, Al) и повышенная концентрация примесей (Rb и Cs). По структурной позиции в пегматите лепидолит принадлежит к наиболее поздним минералам и обычно ассоциирует со сподуменом, цветным турмалином, монтебразитом, розовым или бесцветным бериллом, поллучитом, кварцем, альбитом и танталовыми минералами. Закономерно сменяя мусковит, он часто развивается по нему. В пегматите лепидолит может быть представлен несколькими разновидностями, различающимися окраской (бесцветными, сиреневыми, розовыми, фиолетовыми, голубоватыми), а также морфологией (крупнокристаллическими, концентрически-скорлуповатыми, мелкочешуйчатыми и скрытокристаллическими).

Люминесцентные исследования проводились на материале, отобранном из различных минеральных ассоциаций в пегматитах Северо-Запада СССР, Урала, Восточного Казахстана и Восточной Сибири.

**Рентгенолюминесценция.** В первых люминесцентных исследованиях лепидолита [30, 84] были выявлены три типа центров излучения, проявляющихся при рентгеновском возбуждении. Это решеточные центры на ионах  $O^-$ , излучающие в области 430—435 нм, а также примесные центры — ионы  $Fe^{3+}$  в тетраэдрической координации ( $\lambda_{max} = 700\text{—}710$  нм) и центры, излучающие в области 230 нм, рассматриваемые как аналоги центров УФ-излучения в полевых шпатах. ФЛ обнаружено не было [30].

В проведенных нами исследованиях выявилось, что полный комплекс излучающих центров в лепидолите более широк и практически полностью совпадает с таковым в мусковите. Более того, наблюдаются некоторые устойчивые модификации энергетических характеристик (спектральное положение максимума излучения) решеточных кислородных центров на алюминиевых и кремниевых тетраэдрических группировках, связанные, по-видимому, со специфическими генетическими или геохимическими факторами образования минерала.

Центры излучения, связываемые обычно в силикатных минералах с дефектами заряда на кремнекислородных тетраэдрах (излучение в области 340—400 нм), в лепидолите дифференцируются на два подтипа. Первый характеризуется более коротковолновым излучением ( $\lambda_{max} = 370\text{—}375$  нм) и устанавливается в лепидолитах из специфических редкометалльных пегматитов Восточной Сибири, относимых к петалитовому типу [92]. Наиболее высокие концентрации этих центров отмечены в мелкокристаллических розовых лепидолитах и понижаются в их ассоциирующих (возможно, перекристаллизованных) крупнопластинчатых сиреневых разностях. Второй подтип Si-центров, излучающих в полосе с  $\lambda_{max} = 390\text{—}400$  нм, отмечается во всех разновидностях лепидолита из комплексных редкометалльных пегматитов Северо-Запада СССР. В то же время в ряде пегматитов редкометалльного типа лепидолит практически не содержит фиксируемых концентраций Si-центров. К таким объектам относятся рубеллитоносные пегматиты Урала и Восточной Сибири, не имеющие существенных проявлений тантало-

вой минерализации, а также ряд пегматитов Восточного Казахстана. Таким образом, наличие Si-центров в лепидолите можно отнести к типоморфным люминесцентным признакам, выделяющим пегматиты с редкометалльной минерализацией, имеющей практический интерес.

Решеточные центры, относимые к дефектам заряда на алюмоокислородных тетраэдрах (Al-тип) также характеризуются двумя положениями максимума излучения. Коротковолновое ( $\lambda_{\max} = 450-460$  нм) присуще лепидолитам из петалитовых пегматитов Восточной Сибири и пегматитов Восточного Казахстана, длинноволновое ( $\lambda_{\max} = 480-490$  нм) наблюдается в лепидолитах из пегматитов Северо-Запада СССР, Урала и миароловых пегматитов Восточной Сибири. Спектральное положение максимумов излучения обоих типов решеточных центров в лепидолите взаимосвязано: коротковолновым Si-центрам соответствуют коротковолновые Al-центры и наоборот. Это обстоятельство, позволяющее различать лепидолиты из генетически разных пегматитов (рис. 61), можно связать с несколько иным способом зарядовой компенсации решеточных центров, осуществляющимся в силикатных структурах обычно за счет гетеровалентных или интерстициальных примесей. Соотношение концентраций Al- и Si-центров также относительно выдержано внутри определенного генетического типа пегматита. В лепидолите из петалитовых пегматитов Восточной Сибири преобладают Si-центры, в лепидолите из комплексных цезиево-танталовых пегматитов Северо-Запада СССР — Al-центры. Среди примесных центров рентгенолюминесцентного излучения выделяется сквозной  $Fe^{3+}$ .

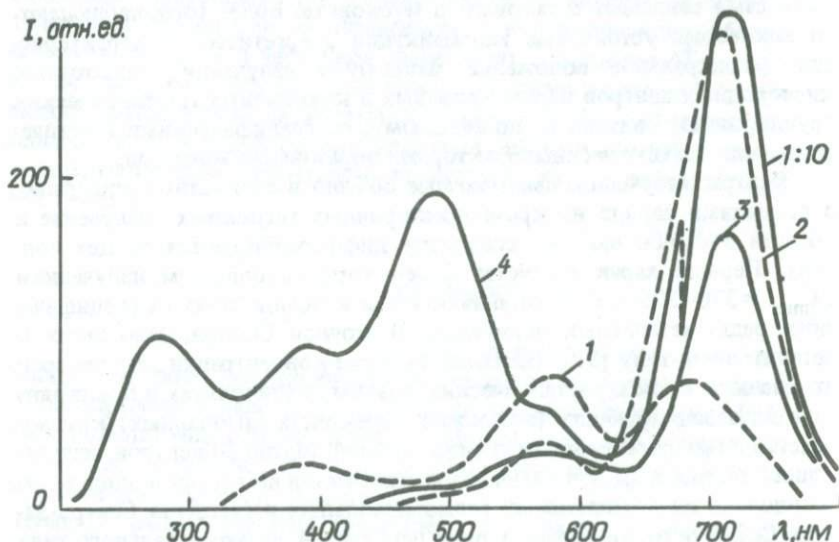


Рис. 61. Спектры РЛ лепидолита из петалитовых пегматитов Восточной Сибири (1, 2) и поллуцитоносных пегматитов Северо-Запада СССР (3, 4): 1 — мелкочешуйчатый; 2 — крупнопластинчатый; 3 — светло-серый ранней генерации; 4 — то же, поздней генерации

центр, присутствующий практически во всех лепидолитах и, как правило, преобладающий в системе ОАЦ. Основное положение максимума полосы излучения  $\lambda_{\max} = 715$  нм устанавливается в большинстве морфологических и цветовых разновидностей лепидолита независимо от региональной и генетической принадлежности пегматита. Исключение составляют некоторые мелкочешуйчатые разноокрашенные лепидолиты, широко развитые, например, в петалитовых пегматитах Восточной Сибири (рис. 61, кривая 1), у которых максимум полосы излучения сдвинут в коротковолновую "мусковитовую" сторону до 685–690 нм.

$Mn^{2+}$ -центры (полоса с  $\lambda_{\max} = 575$  нм) в спектрах РЛ лепидолита в отличие от мусковита проявлены довольно слабо. Повышенная концентрация их наблюдается лишь в "мусковитоподобных" разновидностях, отличающихся коротковолновыми положениями излучения Fe- и Si-центров. При прокалке минерала до  $T = 500-600$  °C интенсивность излучения  $Mn^{2+}$  заметно возрастает при уменьшении излучения  $Fe^{3+}$ -центров. Как и в случае мусковита, предполагается сенсibilизирующий обмен энергией между этими центрами, эффективностью которого в лепидолите максимальна и является основной причиной доминирующей роли  $Fe^{3+}$ -центров в спектре РЛ.

Наиболее редким примесным рентгенолюминесцентным центром в лепидолите является  $Tl^{+}$ -центр, излучающий в области 295 нм. Он присущ лепидолитам наиболее поздних минеральных ассоциаций в пегматитах с комплексной цезиево-танталовой минерализацией (см. рис. 61), и его наличие может рассматриваться как типоморфный люминесцентный признак поздних стадий пегматитового процесса и практической значимости объекта. В лепидолитах, сопутствующих умеренной редкометалльной минерализации, этот центр не обнаружен.

На серии лепидолитов из комплексных литиево-бериллиево-цезиево-танталовых пегматитов Северо-Запада СССР (тип III\*) было прослежено изменение состава и концентраций излучающих центров (табл. 6). Образцы группировались по составу минеральных ассоциаций с учетом наличия или отсутствия в них поллуцита и окраски ассоциирующего турмалина. Предполагалось, что последовательность образования ассоциаций соответствует смене зеленой окраски турмалина на розовую с последующим по времени выделением поллуцита. Изменение люминесцентных характеристик лепидолита в указанной последовательности в среднем вполне закономерно: 1) резко выраженный рост концентрации  $Fe^{3+}$ -центров; 2) сравнительно четкая тенденция увеличения концентраций решеточных Si- и Al-центров; 3) появление  $Tl$ -центров на последнем этапе. Лишь вариация излучения  $Mn^{2+}$  не имеет столь определенной закономерности. Максимальная концентрация  $Mn$ -центров в лепидолитах, ассоциирующих с розовым турмалином, определяется, вероятно, специфическими второстепенными факторами, изменяющими количественное соотношение центров ( $Mn^{2+}/Fe^{3+}$ ), которое в целом закономерно уменьшается.

Таблица 6

Люминесцентные характеристики лепидолитов разных минеральных ассоциаций в комплексном редкометалльном пегматите (тип III\*)

Типоморфный минерал	Концентрация центров					Количество образцов
	SiO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	AlO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Tl <sup>+</sup>	
Турмалин: зеленый	—	0–5 (2)	5–35 (16)	40–220 (152)	—	4
зеленый и розовый	1–5 (3)	1–5 (3)	5 (5)	14–450 (232)	—	2
розовый	0–40 (28)	5–190 (90)	56–115 (88)	280–855 (587)	—	3
Поллуцит, танталаты	10–100 (30)	10–185 (58)	10–60 (23)	1080–3000 (2470)	5–105 (26)	7.

Примечание. В скобках указаны средние значения.

Рассматривая систему ОАЦ лепидолита, определяемую стационарной РЛ, можно отметить, что в целом она не содержит каких-либо специфических элементов (центров излучения), могущих выступать в роли диагностических в системе мусковит — лепидолит. Отличие минералов по рентгенолюминесцентным характеристикам определяется лишь на уровне вторичных энергетических параметров центров излучения (спектральных положений максимумов излучения) и по соотношениям концентраций решеточных и примесных центров. В существенно редкощелочных пегматитах проявляются и как бы промежуточные разновидности структурно-химического состояния минерала — литиевые мусковиты с "лепидолитовым" типом спектра РЛ и грейзеновые лепидолиты с "мусковитовым".

**Термолюминесценция.** Природная ТЛ лепидолита обычно заметно выше, чем в родственном ему мусковите. Сравнительный анализ кривых ТЛ лепидолитов, отобранных из самых разных пегматитов, показывает, что полные наборы пиков свечения лепидолита и мусковита практически совпадают по температурному положению и могут рассматриваться как аналоги, что позволяет использовать общие условные обозначения.

С учетом радиационно-индуцированной ТЛ в лепидолите фиксируются шесть основных пиков:  $T_1 = 140$ ,  $T_2 = 170-180$ ,  $T_3 = 230-240$ ,  $T_4 = 270-280$ ,  $T_5 = 310-320$  и  $T_6 = 380$  °С. Таким образом, наиболее заметное смещение максимума свечения, по сравнению с мусковитом, наблюдается лишь у пика  $T_5$  (на 20–30 °С в низкотемпературную сторону). Основная часть природной светосуммы, как и в случае мусковита, связана в основном с высокотемпературными пиками  $T_5$  и  $T_6$  (рис. 62). Низкотемпературная ТЛ в пиках  $T_2$  и  $T_3$  проявляется лишь при общем высоком уровне светосуммы. Пик  $T_4$  в природной ТЛ практически не выделяется.

По соотношению интенсивностей основных пиков можно условно выделить два типа кривых высвечивания. Первый характеризуется от-

носителю низкой светосуммой с преобладанием пика  $T_5$  (рис. 62, а), второй отличается высокой светосуммой и доминирующей ролью пика  $T_6$  (рис. 62, б). Появление пика  $T_6$  во всех случаях выделяет лепидолиты из наиболее сложно дифференцированных пегматитов существенной редкометалльной минерализацией. На кривых ТЛ мусковита аналогичный пик отмечается относительно редко, но также лишь при достаточном развитии ассоциирующих литиевых и редкометалльных минералов.

В целом напрашивается вывод о существенной общности систем пиков высвечивания у мусковита и лепидолита, т.е. об общем характере структурно-химических моделей соответствующих центров захвата. Это позволяет связать центры захвата в обоих минералах в первую очередь с решеточным типом ОАЦ на подобных фрагментах структуры слюд.

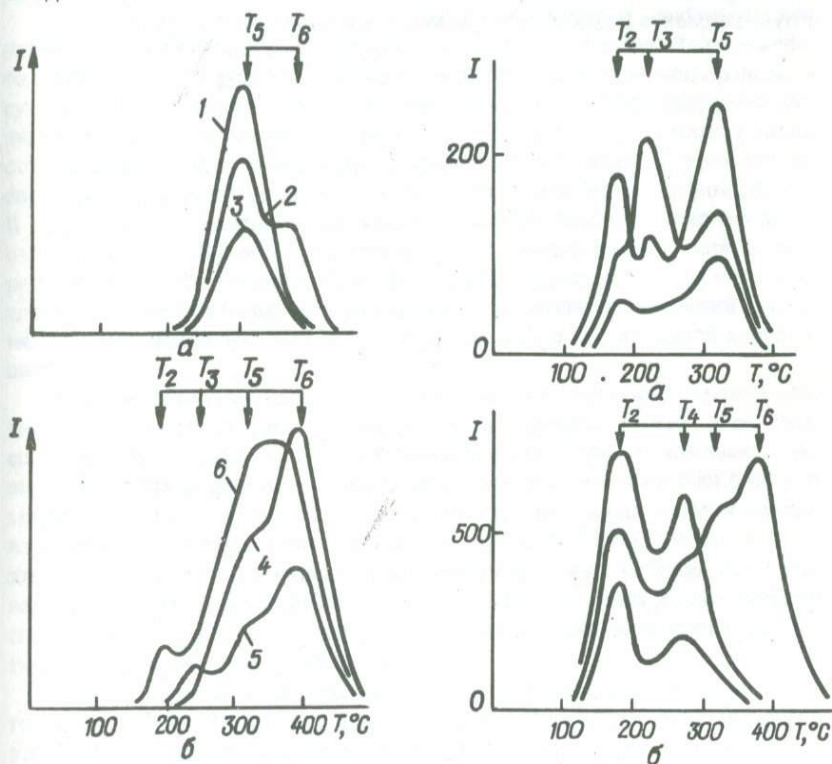


Рис. 62. Типы кривых природной ТЛ лепидолита.

Тип: а - I, б - II; пегматиты: 1, 2 - редкометалльные (Северо-Запад СССР); 3 - миароловые (Восточная Сибирь); 4 - редкометалльные (Восточный Казахстан); 5 - петалитовый (Восточная Сибирь); 6 - литиевый (Урал)

Рис. 63. Кривые РТЛ лепидолита из петалитовых пегматитов Восточной Сибири (а) и комплексных редкометалльных пегматитов Северо-Запада СССР (б)

Термовысвечивание, индуцируемое рентгеновским облучением, исследовалось на сериях образцов из петалитовых пегматитов Восточной Сибири и комплексных цезиево-танталовых пегматитов Северо-Запада СССР (рис. 63). Как и в мусковите, усложнение системы центров захвата в лепидолите соответствует усложнению минералогического состава пегматита, а интенсивность пиков РТЛ положительно коррелирует с общей концентрацией центров излучения. Анализ спектрального состава РТЛ выявил определенную избирательную связь пика  $T_3$  с излучением  $Mn^{2+}$  при РЛ. Специфичность различного структурно-химического состояния обеих серий лепидолитов отражается в конфигурации кривых РТЛ, в первую очередь это сказывается на соотношениях интенсивностей пиков  $T_3$ ,  $T_4$  и  $T_6$ , несущих в данном случае очевидную типоморфную нагрузку. Для кривых РТЛ лепидолита характерно проявление пика  $T_1$ , который в мусковите, например, контролирует наименее редкощелочную минералообразующую среду.

### СПОДУМЕН

Сподумен широко распространен лишь в определенных типах редкометалльных пегматитов. Хотя обычно он считался не порообразующим, а второстепенным минералом, в существенно литиевых альбит-сподуменовых пегматитах сподумен может составлять до четверти объема пегматита, образуя мощные самостоятельные зоны в ассоциации с кварцем и альбитом. В этом случае сподумен кристаллизуется на относительно ранней пегматитовой стадии. В пегматитах с комплексной минерализацией, сравнительно обедненных литием, сподумен кристаллизуется в парагенезисе с остальными редкометалльными минералами на поздних стадиях пегматитового процесса. При этом обычно устанавливается несколько генераций сподумена, различающихся окраской, морфологией и минеральной ассоциацией.

В ряду основных сквозных минералов из гранитных пегматитов, таких, как полевой шпат, кварц, мусковит, берилл, апатит, турмалин, сподумен, последний — наиболее чувствительная кристаллическая основа, максимально фиксирующая воздействие и изменение внешних терморadiационных факторов, что отмечалось на самых ранних этапах изучения его уникальных оптических свойств [140]. По-видимому, это справедливо и для вариации физико-химических условий его образования. Поэтому углубленное изучение спектроскопических свойств сподумена, их физической природы и генетической эволюции приобретает важное практическое значение.

Люминесцентным свойствам сподумена посвящено довольно много работ [47, 84, 98, 120], в большей части которых основное внимание уделялось исследованию физико-химической природы отдельных люминесцентных проявлений. В меньшей степени изучена эволюция структурно-химического состояния сподумена в генетическом аспекте.

**Фотолюминесценция.** Визуально наблюдаемое свечение в ультрафиолетовых лучах — весьма характерное свойство ряда разновидностей сподумена. В целом устанавливается довольно широкая цветовая гамма свечения: слабое оранжево-желтое, бледно-розовое, интенсивное розо-

во-красное, голубое и интенсивное сине-фиолетовое. Интенсивной ФЛ обладают, как правило, бесцветные или кунцитоподобные розовые и лиловые разновидности. Серо-зеленые или зеленые сподумены (включая хромсодержащий гидденит) люминесцируют слабо или не проявляют видимого свечения. В самых ранних работах, посвященных изучению люминесцентных свойств сподумена, было установлено, что характерное оранжево-желтое свечение в ультрафиолетовых лучах, преобладающее в спектрах, связано с присутствием ионов  $Mn^{2+}$  в структуре минерала [140].

Излучение  $Mn^{2+}$  обычно представлено интенсивной полосой с  $\lambda_{max} = 612$  нм (полуширина  $\delta = 90$  нм), несколько усиливающейся и сужающейся при понижении температуры. Полоса имеет явно выраженную асимметрию в длинноволновой части, что можно связать с ее элементарностью. Однако зафиксировать наличие второй полосы в явном виде экспериментально не удалось. В спектрах возбуждения люминесценции  $Mn^{2+}$  (рис. 64) устанавливается большая группа полос разной интенсивности. Расшифровка спектра возбуждения представляется довольно трудной задачей. Наиболее вероятно предположение, что сложная структура спектра — результат наложения двух спектров от разных ионов  $Mn^{2+}$  и усложнена, кроме того, дополнительным расщеплением некоторых полос в низкосимметричных кристаллических полях. Это подтверждается наличием четырех узких полос в области  ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4A_1({}^4E(G))$ -переходов, которые невозможно объяснить расщеплением соответствующих термов и следует отнести к двум структурно-неэквивалентным  $Mn^{2+}$ -центрам, занимающим

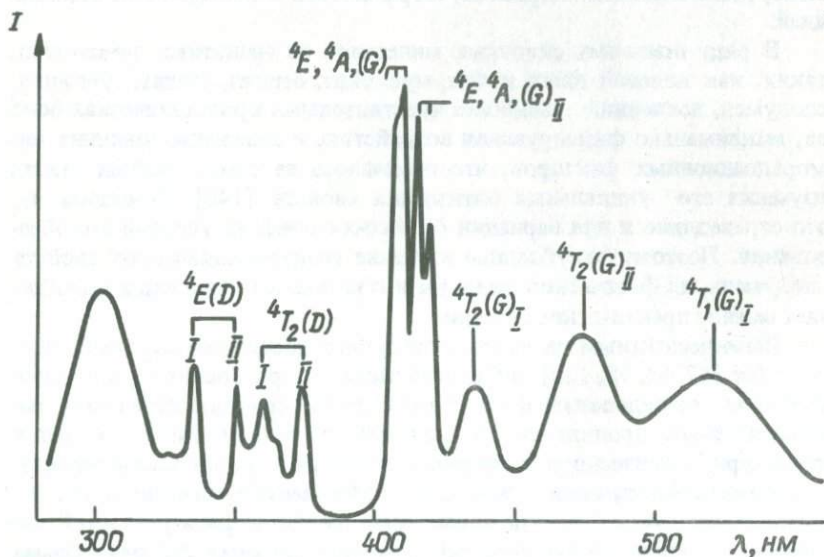


Рис. 64. Спектр возбуждения люминесценции  $Mn^{2+}$  в сподумене

Таблица 7

Полосы в спектрах возбуждения люминесценции ионов  $Mn^{2+}$  в сподумене

$\lambda_{\max}$ , нм	Энергетическое положение полос, см		Электронный переход
	$MnI^{2+}$	$MnII^{2+}$	
342	29100		${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4E(D)$
351		28450	${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4E(D)$
360	27778		} ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_2(D)$
365	27397		
374		26738	} ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4A_1 {}^4E(G)$
408	24510		
409	24450		
415		24096	} ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4A_1 {}^4E(G)$
419		23890	
432	23148		} ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_2(G)$
472		21182	
520		19231	
550	18182		${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_1(G)$

в структуре сподумена октаэдрические позиции (табл. 7). Это предположение объясняет и наблюдаемую длинноволновую асимметрию полосы излучения.

Октаэдрическая позиция основных излучающих ионов  $Mn^{2+}$  идентифицирована в работе [84] на основании вычисленных значений параметров межэлектронного взаимодействия (параметры Рака). Падение сигналов ФЛ и ЭПР  $Mn^{2+}$  в процессе длительного рентгеновского облучения сподумена предполагает изменение валентности ионов  $Mn^{2+}$  с образованием достаточно стабильных дырочных центров:  $Mn^{2+} - e^- \rightarrow Mn^{3+}$ . Это дает основание считать, что основное положение  $Mn^{2+}$  связано с позицией, занимаемой  $Al^{3+}$ , без локальной зарядовой компенсации, блокирующей радиационную перезарядку иона.

Излучение ионов  $Cr^{3+}$  при фотовозбуждении было обнаружено в ряде бесцветных сподуменов из комплексных редкометалльных пегматитов Северо-Запада СССР [120]. При комнатной температуре оно проявляется в виде небольшого выступа в области 690–695 нм на длинноволновом краю полосы  $Mn^{2+}$ . При охлаждении кристаллов до температуры жидкого азота интенсивность излучения  $Cr^{3+}$  возрастает в десятки раз. В спектре возбуждения (рис. 65, а) имеются две широкие полосы в видимой области, связанные с переходами  ${}^4A_2(t_2^3) \rightarrow {}^4T_2(t_2^2e) - U$ -полоса ( $16400 \text{ см}^{-1}$ ) и  ${}^4A_2(t_2^3) \rightarrow {}^4T_1(t_2^2e) - Y$ -полоса ( $23500 \text{ см}^{-1}$ ). В спектре ФЛ отчетливо фиксируется серия узких полос в области 680–710 нм (рис. 65, б). Положение R-линий, обусловленных переходом  ${}^2E(t_2^3) \rightarrow {}^4A_2(t_2^3)$ , соответствует  $\nu_{R_1} = 14507 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{R_2} = 14592 \text{ см}^{-1}$ . Серия слабых длинноволновых линий 14353, 14280, 14170 и 14098  $\text{см}^{-1}$  является, по-видимому, результатом электронно-колебательного взаимодействия. Спектр люмине-

сценции хрома в сподумене типичен для ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрическом окружении при замещении ими  $\text{Al}^{3+}$  [97]. Однако сравнение с диопсидом, имеющим аналогичную структуру, показывает, что расщепление орбитального дублета  ${}^2E(2\bar{A} - \bar{E})$ , характеризующее степень искажения координационного полиэдра  $\text{Cr}$ , значительно больше в сподумене ( $\Delta = R_2 - R_1 = 85 \text{ см}^{-1}$ ), чем в диопсиде ( $\Delta = 30 \text{ см}^{-1}$ ). Это объясняется тем, что окружение центра  $M(1)$  в сподумене более искажено, причем, как показали исследования спектров ЭПР [65], имеется значительное тетрагональное искажение полиэдра. Меньший размер полиэдра ( $M1$ ) в сподумене приводит также к большему значению параметра кубического кристаллического поля, а следовательно, и к сдвигу главных линий излучения (в диопсиде  $\nu_{R_1} = 14641 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{R_2} = 14611 \text{ см}^{-1}$ ).

Обращает на себя внимание значительная ширина  $R$ -линий в спектре излучения сподумена (полуширина  $R_1 = 0,4 \text{ нм}$ ;  $R_2 = 0,8 \text{ нм}$ ), что при отсутствии концентрационного уширения может быть объяснено неоднородным строением кристалла. Большую роль в уширении электронно-колебательных линий играют неоднородные внутренние напряжения в кристалле, в частности неоднородное распределение точечных дефектов даже при умеренной их концентрации. В этом случае линия излучения должна представлять собой совокупность линий, возникающих от пространственно разделенных не вполне тождественных центров, и ширина ее определяется не только электронными процессами в одном отдельном центре, но и разным структурным распределением дефектов в кристалле. Этим обстоятельством можно объяснить также отсутствие тонкой структуры  $R$ -линий в спектрах сподумена, являющейся результатом расщепления основного состояния  ${}^4A_2$ . Значение этого расщепления, судя по  $\Delta R$ , должно быть примерно

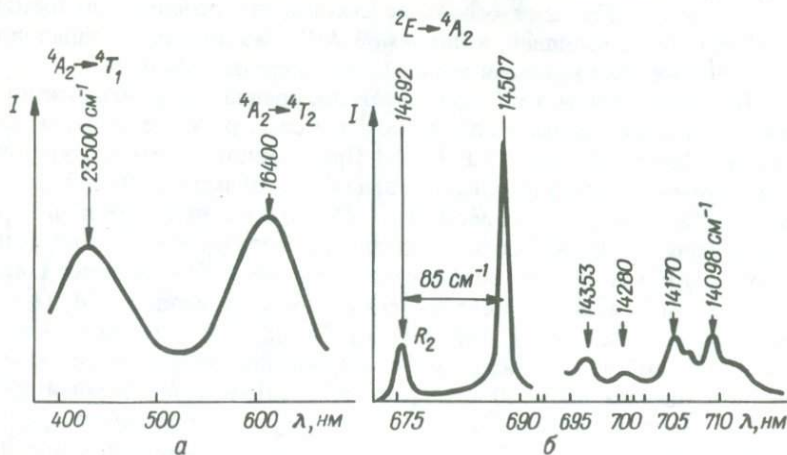


Рис. 65. Спектр возбуждения (а) и излучения (б) люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в сподумене при температуре жидкого азота

$2 \text{ см}^{-1}$ . Следует также отметить, что вследствие расположения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в существенно искаженных Al-октаэдрах, о низкой симметрии которых свидетельствует большая величина термина  ${}^2E$ , линейное излучение сподумена фиксируется при очень слабых концентрациях хрома. Термическая обработка образцов не влияет на форму и интенсивность спектра люминесценции.

Рассмотренные образцы сподуменов, в которых излучение  $\text{Cr}^{3+}$  проявилось при фотовозбуждении, не обладают соответствующим излучением при рентгеновском возбуждении. Это свидетельствует о слабом участии ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в процессах электронно-дырочной рекомбинации, т.е. о достаточно высокой стабильности валентного состояния активатора. По данным спектрального анализа, содержания хрома в таких образцах довольно низкие — 0,001–0,003 %. В то же время у гидденитов, содержащих 0,1–0,2 % хрома и имеющих характерную интенсивную зеленую окраску, не обнаружено излучения  $\text{Cr}^{3+}$  при фотовозбуждении (в спектрах РЛ оно проявляется). Для этих образцов, относящихся к наиболее ранним генерациям сподумена и локализованным в приконтактных внешних зонах пегматита, характерно повышенное содержание железа (до 2 %) и других примесей, что является причиной существенного концентрационного тушения всех люминесцентных процессов.

Широкое цветовое разнообразие визуально наблюдаемого излучения ФЛ в бесцветных или слабоокрашенных кунцитоподобных сподуменах связано с наличием излучения в коротковолновой части спектра. Особенно интенсивно такое излучение проявляется в сподуменах из редкометалльных пегматитов Северо-Запада СССР, что отмечалось в работе [110]. В некоторых крупных кристаллах голубое или синее и желтовато-розовое свечение распределяется по срезам кристаллов в виде зон или пятен неправильной формы, без какой-либо связи с кристаллографическими формами или направлениями. Часто голубое свечение характерно для отдельных внешних участков кристаллов или приурочено к включениям других минералов (например, розового турмалина). Распределение соответствующих центров излучения явно не имеет непосредственной связи с последовательным ростом кристаллов сподумена. Кроме того, синее и голубое свечение наблюдается лишь в сподуменах относительно поздних генераций, в то время как сподумены ранних минеральных ассоциаций отличаются относительно слабым свечением в желто-розовых тонах. Не наблюдается визуально синее-голубое свечение во всех сподуменах из слабо дифференцированных альбит-сподуменовых пегматитов.

При нормальной температуре в спектрах ФЛ в синее-голубой области отмечалась лишь одна четко выраженная полоса излучения с  $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ нм}$ . Спектр возбуждения этого излучения предельно прост и представлен единственной полосой с  $\lambda_{\text{max}} = 312 \text{ нм}$ . Низкотемпературные измерения спектров ФЛ при разных длинах волн возбуждения позволили обнаружить еще два центра излучения — полосы с

$\lambda_{\text{max}} = 500\text{--}505$  нм ( $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм) и  $\lambda_{\text{max}} = 545$  нм ( $\lambda_{\text{возб}} = 435$  нм). Интенсивность и частота встречаемости этих центров носят очень нерегулярный характер, структурно-химическая природа их пока не исследовалась.

Излучение в области 430 нм имеет, по-видимому, непримесную природу, оно присуще, как правило, сподуменам наиболее поздних генераций в сложно дифференцированных пегматитах, максимально чистым в отношении примесей. Состав и структура решетки минерала позволяют предположить в качестве основной модели Si-центр, т.е. обычное для силикатных структур дефектное зарядовое состояние кремнекислородного тетраэдра. Такой модели соответствует и высокая вариация концентрации соответствующих центров излучения при терморрадиационных воздействиях.

Таким образом, все разнообразие визуально наблюдаемого свечения сподуменов обусловлено лишь сочетаниями концентраций двух типов ОАЦ —  $\text{Mn}^{2+}$ - и Si-центров. Соотношение концентраций этих центров варьирует при фотовозбуждении очень широко, но суммарное их излучение минимально у сподуменов из слабо дифференцированных пегматитов и максимально у поздних генераций минерала в комплексных редкометалльных пегматитах.

**Рентгенолюминесценция.** В коротковолновой части спектров РЛ изученных сподуменов кроме основной полосы 430 нм, соответствующей центрам ФЛ, обычно наблюдается и дополнительное излучение в ближней УФ-области с  $\lambda_{\text{max}} = 360$  нм (рис. 66), в результате чего иногда образуются широкие полосы нерегулярной формы. Сравнение интенсивностей обеих полос во всей серии образцов показывает, что в целом они изменяются почти синхронно, хотя при общем усилении коротковолнового излучения роль основной полосы 430 нм возрастает.

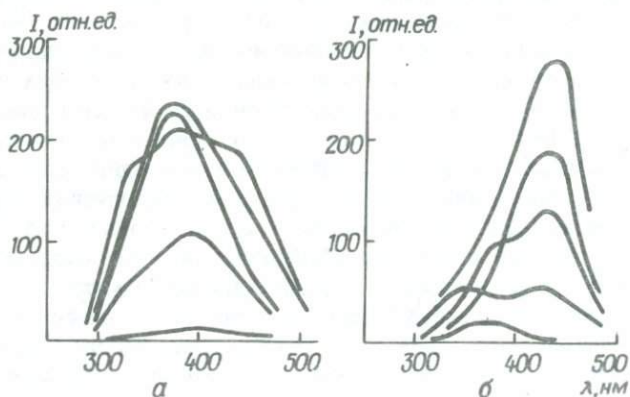


Рис. 66. Спектры коротковолновой РЛ сподумена из разных (а и б) тел поля редкометалльных пегматитов Северо-Запада СССР

В серии экспериментов с терморadiационными воздействиями на сподумен поведение обоих центров оказалось весьма схожим, что позволяет считать их структуру и состав подобными. Вероятнее всего, это дефекты заряда на анионной подрешетке, точную модель которых без применения дополнительных методов исследования и выявления закономерных корреляционных связей с определенными элементами структуры и состава установить невозможно. При анализе данных по самым различным месторождениям наблюдается прямая связь концентрации этих центров с совершенством и чистотой кристалла (вероятно, и состава и структурного состояния).

Центр, соответствующий излучению в полосе 430 нм (основной), условно обозначен нами как  $Si_{II}$ -центр, что в общем отвечает интерпретации центра излучения 340–360 нм в работе [84], а более коротковолновый аналог, достаточно интенсивно проявляющийся лишь в РЛ,— как его модификация  $Si_{III}$ -центр.

Полоса излучения  $Mn^{2+}$  постоянно наблюдается в спектрах РЛ всех изученных сподуменов и ее интенсивность всегда намного превосходит интенсивность полосы излучения  $Si$ -центров. Интенсивность широко изменяется как в образцах из различных тел, так и в пределах отдельных пегматитов в зависимости от позиции в структурных зонах и соответствующей минеральной ассоциации с определенной закономерностью. Как и в случае коротковолнового свечения максимальные концентрации излучающих центров зафиксированы в сподуменах комплексных редкометалльных пегматитов (тип III\*).

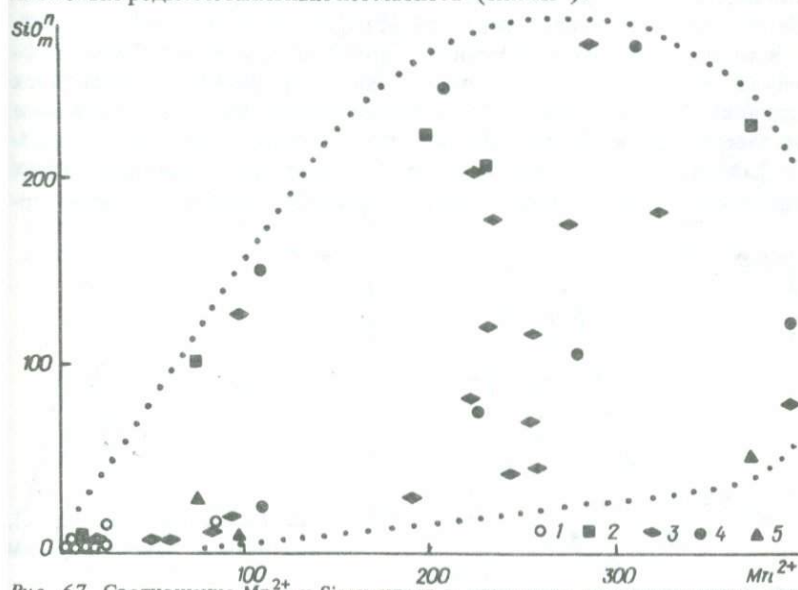


Рис. 67. Соотношение  $Mn^{2+}$ - и  $Si_{III}$ -центров в сподумене из комплексных редкометалльных пегматитов Северо-Запада СССР: 1–3 — тип III; 4–5 — тип III\*

В ряду последовательных гнераций сподумена концентрация излучающих  $Mn^{2+}$ -центров четко возрастает.

Таким образом, можно считать, что концентрации  $SiO_m^n$ - и  $Mn^{2+}$ -центров и их соотношения в сподумене прямо и объективно отражают пространственно-временную эволюцию пегматитового процесса в той мере, в какой он связан с образованием и изменением этого минерала. На диаграмме, отражающей соотношения концентраций обоих центров (рис. 67) для сподуменов из пегматитов Северо-Запада СССР (типа III и III\*), видно, что эти соотношения варьируют весьма широко. Увеличение концентрации  $Mn^{2+}$ -центров в наибольшей степени соответствует пространственно-временной последовательности минеральных ассоциаций с участием сподумена. В то же время количественный рост  $SiO_m^n$ -центров относительно независим и, судя по характеру его проявления в крупных кристаллах и их сростаниях с другими минералами (по данным макроскопической ФЛ), обусловлен протеканием каких-то наложенных твердофазных процессов в уже сформированных (или перекристаллизованных?) индивидах. Такие процессы связаны с относительно поздними минеральными ассоциациями в комплексных редкометалльных пегматитах и почти не проявляются в селективно литиевых пегматитах.

Сочетание  $Si_{I,II}$ - и  $Mn^{2+}$ -центров характеризует большинство сподуменов из обычных редкометалльных пегматитов и объединяет основные широко распространенные различия — бесцветные, розовые (кунцитовые), а также две зеленые — железистые трифаны и "кунцитоподобные" с малоустойчивой окраской [118].

В редкометалльных пегматитах иногда встречаются и более экзотические разновидности сподумена. Так, в петалитовых пегматитах Восточной Сибири (тип III\*) распространены кварц-сподуменовые мелкозернистые агрегаты, образованные в результате распада петалита  $LiAlSi_4O_{10} = LiAlSi_2O_6 + 2SiO_2$ . Сподумен в таких агрегатах представлен мелкими кристаллами с окраской, варьирующей от совер-

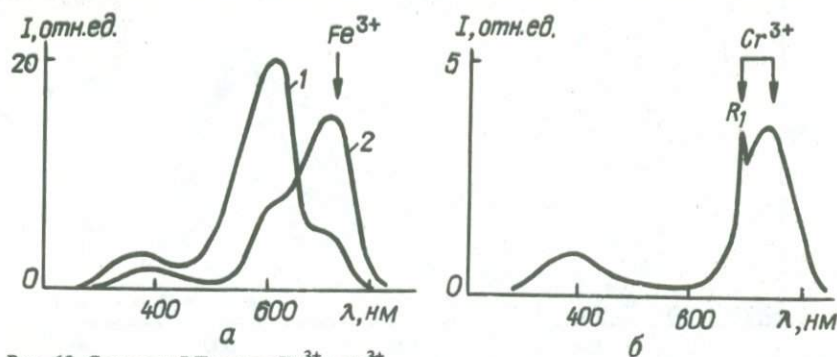


Рис. 68. Спектры РЛ ионов  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ : а — сподумен из кварц-сподуменового агрегата, образовавшегося по петалиту (1 — бесцветный, 2 — розовый), Восточная Сибирь; б — гидденит, Южная Сибирь

шенно бесцветной до интенсивно розовой. В спектрах РЛ этих сподуменов нами впервые обнаружено излучение  $Fe^{3+}$ -центров в полосе с  $\lambda_{max} = 710-715$  нм, усиливающееся с увеличением интенсивности розовой окраски (рис. 68, а). Спектр возбуждения (рис. 69) подтверждает принадлежность этой полосы к ионам  $Fe^{3+}$  в тетраэдрической координации ( $Fe^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ ). Кроме полос, относящихся к электронным переходам в ионах  $Fe^{3+}$  (369, 376 нм — переход  ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4E(D)$ ; 396 нм —  ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_2(D)$ ; 430, 445 нм —  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E^4A_1(G)$  и др.), фиксируются полосы, связанные с переходами в ионах  $Mn^{2+}$  (полосы 342, 360, 409, 415 нм). Суперпозиция полос возбуждения  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  свидетельствует об эффективном энергетическом их взаимодействии и резонансной передаче энергии  $Mn^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ . Излучение  $Mn^{2+}$  при этом весьма незначительно и уменьшается с усилением окраски, что резко отличает эту разность минерала от собственно кунцита. В коротковолновой части спектра устанавливаются лишь  $Si_{II}$ -центры, что также совершенно не характерно для кунцитов, в которых всегда интенсивно проявлены  $Si_I$ -центры.

Для гидденитов, представленных образцами из пегматитов Тувы и Афганистана, характерно сочетание  $Si_{II}$ - и  $Cr^{3+}$ -центров. Излучение  $Cr^{3+}$ -центров проявляется в виде широкой вибронной полосы  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  с  $\lambda_{max} = 735$  нм, на коротковолновом плече которой устанавливается  $R_1$ -линия ( ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ ) при 690 нм (см. рис. 68, б). Излучение  $Mn^{2+}$  обычно крайне незначительно или отсутствует. Само по себе наличие  $Cr^{3+}$ -центров гидденитах, связанных, как правило, с эндо-контактной зоной пегматитов, фиксирует особенности состава породы, вмещающей пегматит, поскольку для редкометалльных пегматитов Cr — резко нехарактерный элемент.

**Термолюминесценция.** Из всех основных минералов редкометалльных пегматитов споду-

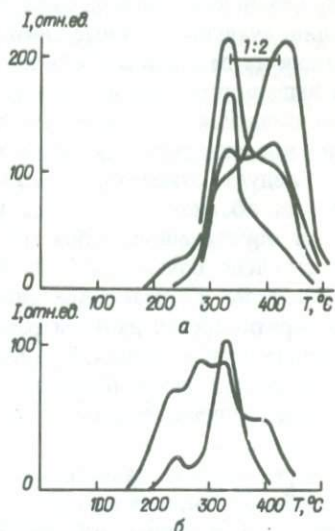
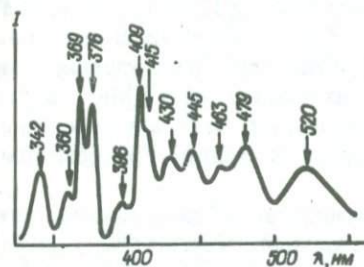


Рис. 69. Спектр возбуждения люминесценции  $Fe^{3+}$  в сподумене

Рис. 70. Типичные кривые ТЛ сподумена:

а и б — объекты с различным характером цезиево-танталовой минерализации

мен обладает наиболее ярко выраженной вариацией термлюминесцентных свойств в отношении как интенсивности свечения (светосуммы), так и характера (конфигурации) кривых ТЛ.

На кривых природной ТЛ сподуменов наиболее часто отмечают пики  $T_1 = 200$ ,  $T_2 = 240$ ,  $T_3 = 280$ ,  $T_4 = 330$  и два пика  $T_5 = 390$  и  $T_6 = 430-440$  °С, обычно сливающиеся в широкую полосу. Кроме того, в ряде образцов из пегматитов Афганистана зафиксирован наиболее высокотемпературный пик  $T_7 = 460-470$  °С, не встречающийся у сподуменов из пегматитов СССР.

Основными, определяющими тип кривой ТЛ для большинства рассматриваемых сподуменов, следует считать наиболее регулярные пики  $T_4$  и двойной  $T_5-T_6$ . Пики  $T_5$  и  $T_6$ , как правило, близки по интенсивности, трудно разделимы и могут упрощенно рассматриваться как один пик с переменным положением максимума свечения.

По доминирующей роли пиков выделяются два основных типа кривых ТЛ: I — превалируют высокотемпературные пики  $T_5$  и  $T_6$  (рис. 70, а); II — характеризуется резким и доминирующим проявлением пика  $T_4$  (рис. 70, б). Ряд кривых ТЛ можно отнести к промежуточному типу. Низкотемпературные пики  $T_1$  и  $T_2$  играют подчиненную роль, хорошо выражены лишь при относительно высокой интенсивности основных пиков и, по-видимому, имеют положительную селективную связь с пиком  $T_4$ .

Появление пика  $T_3$  характерно для кривых сподумена наиболее поздних генераций, приуроченных к центральным зонам пегматитовых тел, что позволяет выделить еще один дополнительный их тип — Ia. Индивидуальность последнего хорошо проявилась при изучении сподумена из пегматитов Афганистана, среди них по кривым типа Ia четко выделились образцы со специфической синевато-зеленой окраской, отмечающейся в кристаллах самостоятельно или в зональном сочетании с классической "кунцитовой" окраской.

Следует отметить, что такое выделение двух основных типов кривых обосновывается еще и существенно разным составом свечения в определенных областях температур. В пиках  $T_5-T_6$  излучение обусловлено почти исключительно ионами  $Mn^{2+}$  (612 нм), в то время как в пике  $T_4$  резко превалирует излучение решеточных Si-центров. Это противоречит данным работы [98], в которой утверждается, что свечение во всех пиках ТЛ обусловлено излучением ионов  $Mn^{2+}$ . В ряде изученных нами образцов ТЛ была весьма интенсивна и изменение спектра излучения можно было наблюдать визуально при обычном освещении.

При анализе данных ТЛ следует учесть то обстоятельство, что способность кристалла интенсивно накапливать светосумму всегда сопряжена с тенденцией столь же легко высвечивать ее при внешних воздействиях (термических и радиационных). Это очень характерно для сподуменов, особенно кунцитоподобных. Поскольку большинство исследованных нами образцов было отобрано из внешних

выработок, канав, данные по природной ТЛ следует считать заниженными относительно равновесной естественной ТЛ и в разной, неконтролируемой, степени.

Тем не менее удастся установить относительно четкие прямые корреляции интенсивности пика  $T_4$  с концентрацией Si-центров при ФЛ и РЛ, что свидетельствует о непосредственной связи процессов ТЛ в соответствующих пиках с концентрациями  $\text{SiO}_m^n$  и  $\text{Mn}^{2+}$ -центров. Исходя из этого интерпретация свойств ТЛ сподумена в целом просто соотносится с таковой для РЛ. Процесс прогрессивной смены минеральных ассоциаций в пегматите, поскольку он связан с образованием (и изменением) последовательных генераций сподумена, отражается в общем увеличении интенсивности их ТЛ в основном за счет пиков  $T_5$  и  $T_6$ , которая достигает максимальных значений в наиболее сложно дифференцированных пегматитах. Действие поздних наложенных процессов проявляется в возрастании пика  $T_4$  (а также  $T_1$  и  $T_2$ ) и соответственном изменении типа кривой ТЛ от I к II. Выделение наиболее поздних генераций сподумена характеризуется появлением дополнительного пика  $T_3$  и, таким образом, дальнейшим усложнением кривой ТЛ.

Очевидна и некоторая связь ТЛ сподумена с его окраской. Все зеленые и серо-зеленые разновидности (трифаны) обладают крайне низкой ТЛ, у розовых образцов кривые ТЛ относятся исключительно к типу I, а бесцветные в подавляющем большинстве имеют кривые ТЛ типа II, реже промежуточного или I.

Сопоставление спектроскопических свойств сподумена в целом, учитывая рассмотренный характер их информативности, удобнее всего провести на основании данных РЛ. Диаграмма, полученная для серии образцов из пегматитов Северо-Запада СССР, позволяет выделить отдельные поля фигуративных точек в соответствии со степенью про-

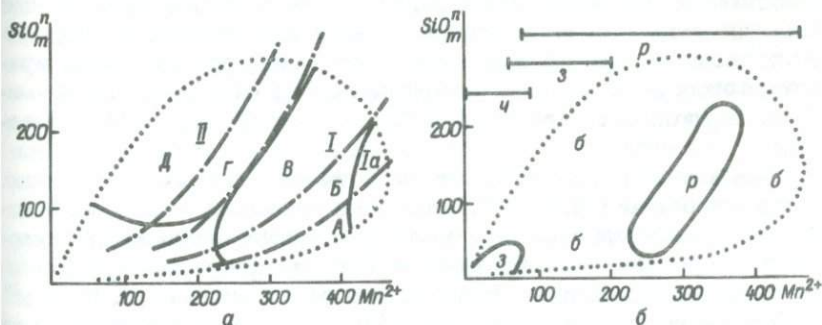


Рис. 71. Схематическое соотношение спектроскопических свойств (РЛ, ФЛ, ТЛ, окраска) разных генераций сподумена из пегматитов Северо-Запада СССР.

Визуально наблюдаемая ФЛ (а): А — желто-оранжевая, Б — розовая, В — сиренево-розовая, Г — пятнистая, сиренево-розовая и голубая, Д — голубая до синефиолетовой. I, Ia и II — разные типы кривых ТЛ. Цвет сподуменов (б): з — зеленый, б — бесцветный, р — розовый. Отрезки линий фиксируют области проявления окраски ассоциирующих турмалинов (ч — черный, з — зеленый, р — розовый)

явления спектроскопических свойств (окраски, ФЛ, ТЛ) и на основе этого построить диаграммы всего комплекса свойств в координатах параметров РЛ: концентрации Si- и  $Mn^{2+}$ -центров излучения (рис. 71).

По характеру окраски в левом нижнем углу диаграммы (см. рис. 71, б) выделяется поле серо-зеленых и зеленоватых ранних генераций сподумена, в правой части — субвертикальное поле розовых или лилово-розовых образцов. Поля бесцветного (или молочного) сподумена расположены в двух местах диаграммы — центральной и верхней частях для образцов промежуточной генерации и крайней правой — для образцов наиболее поздней генерации.

По визуальной оцениваемой ФЛ диаграмма (см. рис. 71, а) подразделяется на пояса или секторы, которые, начиная от горизонтальной оси, субдиагонально сменяют друг друга по мере изменения цвета от желто-оранжевого до розового, сиренево-розового и далее через пятнистый сиренево-розовый и голубой до голубого и сине-фиолетового. Интенсивность свечения усиливается от начала координат вдоль сектора.

Поле сподумена с кривыми типа I вытягивается узкой полосой и расширяется вдоль горизонтальной оси, занимая правую часть диаграммы. Образцам с кривыми ТЛ типа II соответствует поле в центральной и верхней частях диаграммы, сподумену ранних генераций с крайне низкой ТЛ — в левой нижней.

Участок вдоль вертикальной оси и левый верхний угол диаграммы, по-видимому, отвечает сочетаниям спектроскопических свойств сподумена, не реализуемым в природе.

Исследование серии образцов сподумена из ряда пегматитовых месторождений Афганистана, представленной широким набором цветовых различий, относящихся к разным стадиям пегматитообразования, практически полностью подтвердило общий характер приведенных спектроскопических схем. Интересно, что при этом разности сподумена со специфической синеваато-зеленой окраской, сопутствующие кунциту, заняли верхнюю часть поля розового кунцитоподобного сподумена из пегматитов Северо-Запада СССР (см. рис. 71, а), кунцит — нижнюю.

**Генетическая информативность.** Анализ данных, полученных при исследовании ФЛ, РЛ и ТЛ сподумена, позволяет выделить ряд параметров, информативно отражающих некоторые генетические факторы формирования пегматитовых тел. Такими параметрами прежде всего являются концентрации сквозных центров излучения — ионов  $Mn^{2+}$  и  $Si_1$ -центров, фиксируемых в ФЛ и РЛ, а также интенсивности пиков ТЛ —  $T_3$ ,  $T_4$ ,  $T_5$  и  $T_6$ , связанные положительной корреляцией с концентрациями основных центров излучения.

Закономерности изменения люминесцентных свойств сподумена могут быть рассмотрены в различных аспектах.

1. Временное эволюционное развитие пегматитового процесса фиксируется в закономерном увеличении концентрации излучающих

Mn<sup>2+</sup>- и Si-центров. При этом последовательные стадии процесса, связанные с фракционной кристаллизацией и контролируемые по выделению различных генераций минерала или минеральных ассоциаций, характеризуются, в первую очередь, возрастанием излучения ионами Mn<sup>2+</sup>. Последующее действие наложенных процессов в зонах с интенсивными метасоматозом, регенерацией или перекристаллизацией проявляется в увеличении концентрации Si<sub>1</sub>-центров при относительном постоянстве концентрации ионов Mn<sup>2+</sup>. Развитие процесса фракционной кристаллизации отражено в усилении высокотемпературных "марганцевых" пиков T<sub>5</sub>-T<sub>6</sub> сподумена, степень же проявления наложенных процессов контролируется ростом среднетемпературного "решеточного" пика T<sub>4</sub>. Наиболее поздние генерации сподумена характеризуются появлением пика T<sub>3</sub> (280 °C) и иногда (как в мариоловых пегматитах Афганистана) T<sub>7</sub> (460-470 °C).

2. Пространственно-структурное развитие пегматитового тела, за исключением проявления локальных наложенных процессов, в целом четко соотносится с временным. Соответственно изменение люминесцентных свойств сподумена от краевых зон к центральным состоит в усилении излучения всеми центрами ФЛ и РЛ и увеличении интенсивности пиков ТЛ во всем температурном диапазоне.

3. Влияние начальной геохимической специфики исходного вещества проявляется в образовании того или иного типа пегматита. На примере изученных пегматитов установлено, что сподумен из поллуцитоносных пегматитов (тип III\*) обладает наиболее развитыми люминесцентными свойствами (высокие концентрации излучающих ОАЦ, интенсивная ТЛ) и тем в большей степени, чем сильнее дифференцировано тело, чем выше в нем концентрация редких элементов - Cs и Та. В сподуменовых пегматитах (тип III), в которых практически отсутствуют конечные стадии полностью развитого пегматитового процесса, люминесцентные свойства сподумена соответствуют свойствам его самых ранних генераций из поллуцитоносных пегматитов.

4. Эволюционное изменение люминесцентных свойств сподумена может быть непосредственно соотнесено со степенью проявления или локальной концентрацией редкометалльных минералов - источников Li, Cs, Та. Низкая интенсивность РЛ, ФЛ, ТЛ во всех случаях отличает малоперспективные пегматиты в целом или практически безрудные зоны и участки тел. Наиболее высокие проявления цезиево-танталовой минерализации в комплексных пегматитах обычно связаны либо со сподуменом, находящимся в альбитизированных зонах в ассоциации с лепидолитом, розовым турмалином, поллуцитом и танталовыми минералами, либо со сподуменом, развивающимся непосредственно по поллуциту. В первом случае для сподумена характерны наиболее высокие концентрации анионных структурных Si<sub>1</sub>-центров и более интенсивные среднетемпературные пики ТЛ. Во втором случае он отличается высокой концентрацией Mn<sup>2+</sup>-центров и интенсивной высокотемпературной ТЛ.

На рис. 67 нанесены фигуративные точки образцов сподумена двух типов редкометалльных пегматитов — селективно литиевых альбит-сподуменовых (тип III), представленных шестью телами, и комплексных с литиево-бериллиево-цезиево-танталовой минерализацией (тип III\*), представленных четырьмя телами. Первые обособлены на небольшом участке в левом углу диаграммы и соответствуют наиболее низкому уровню всего комплекса люминесцентных свойств — РЛ, ФЛ, ТЛ. На этот участок попадают все образцы сподумена из пегматитов данного типа независимо от структурной позиции минерала в объекте или региональной принадлежности пегматита (Украина, Восточный Казахстан, Северо-Запад СССР, Восточная Сибирь). Поле образцов из комплексных редкометалльных пегматитов значительно обширнее в соответствии со сложной дифференциацией тел и многообразием минеральных ассоциаций. В поле сподуменов из пегматитов типа III попадают лишь самые ранние генерации из краевых зон тела. Поля образцов из отдельных пегматитовых тел практически совпадают, что свидетельствует об определенном подобии условий их формирования.

Сопоставление отдельных спектроскопических свойств и характеристик сподумена наиболее удобно проводить на основе РЛ-диаграммы. На ней (см. рис. 71) выделяется поле зеленых (серо-зеленых и зеленоватых) разностей независимо от принадлежности к типу пегматита. Поле сиренево-розовых образцов несколько вытянуто и расположено субдиагонально в правой части диаграммы, обособляясь на общем поле бесцветных или молочных разностей. Следует отметить, что каких-либо специфических люминесцентных свойств у розовых кунцитоподобных кристаллов нами не обнаружено. На этой же диаграмме окраска сподумена сопоставлена с окраской непосредственно ассоциирующего с ним турмалина.

По визуальной наблюдаемой ФЛ диаграмму можно условно расчленить на ряд поясов А—Д (рис. 71, а), которые, начиная от горизонтальной оси, субдиагонально сменяют друг друга по мере изменения характера свечения от желто-оранжевого до голубого и сине-фиолетового. Здесь же выделены поля образцов сподумена, с кривыми ТЛ типа I и Ia — правая часть диаграммы и типа II — левая верхняя часть. Остальная область соответствует образцам с относительно низкой естественной ТЛ.

Такая схема и объединяет и дифференцирует целый комплекс информативных люминесцентных параметров и в сочетании со схемой распределения окраски демонстрирует четкую взаимозависимость, взаимопереход и границы различных спектроскопических свойств сподумена, определяемых в своей основе единым ансамблем ОАЦ. С другой стороны, эта схема естественно и закономерно должна сочетаться с основными представлениями о ходе и развитии процессов минералообразования в пегматите.

В виде грубой модели эволюция свойств РЛ сподумена в процессе образования пегматита представляется нам как последовательный

рост концентрации излучающих  $Mn^{2+}$ -центров и комплекса ОАЦ, ответственных за высокотемпературную ТЛ в сподумене, закономерно сменяющихся минеральных ассоциаций. Этот процесс может и не быть непрерывным. Так, группа образцов, относимых в работе [110] к генерации II, на РЛ-диаграмме распадается на две (для всех пегматитов III\* типа) с разрывом в области концентраций  $Mn^{2+}$ -центров от 2000 до 4000 усл. ед. Именно во второй группе и только в ней отмечается розовая окраска кристаллов, что в итоге может служить основанием для выделения отдельного этапа образования сподумена.

Сформированная таким образом система ОАЦ не остается постоянной. В результате последующих процессов (метасоматоз или перекристаллизация) несколько меняется структурное состояние минерала, по-видимому, без существенного изменения состава. При этом происходит интенсивное образование основных  $Si_1$ -центров, ответственных за видимое в ФЛ синее свечение. Параллельно создается предпосылка для возникновения среднетемпературной ТЛ (пик  $T_4$ ) в соответствии с концентрацией  $Si_1$ -центров. Концентрацию  $Si_1$ -центров и интенсивность пика  $T_4$  можно рассматривать как некоторую меру проявления наложенного процесса.

Максимальное развитие и усложнение всех люминесцентных свойств в сподумене сопряжены, очевидно, с ростом структурного совершенства кристаллов. Учет этого общего положения очень важен, поскольку люминесцентные свойства в минералах иногда связывают с "дефектностью", понимаемой лишь в прямом смысле слова. Так, подобная исходная трактовка ТЛ в работе [98] привела к совершенно неверным выводам о соотношении ТЛ сподумена, его состава, окраски и относительных температур образования пегматита. Окраска сподумена не может быть "визуальным критерием оценки относительных температур образования сподуменовых пегматитов" без спектроскопического анализа причин, ее вызывающих. Само разнообразие окрасок сподумена в пределах одного месторождения создает полную неопределенность такой оценки. Зеленая окраска может быть обусловлена повышенным содержанием железа, как в нашем случае, хрома (гидденит) или комплекса относительно неустойчивых ОАЦ, как в ряде афганских образцов сподумена (в этом случае она определенным образом сопряжена с "кунцитовой" окраской). Существенно различны, по-видимому, причины малоустойчивой окраски классического кунцита и устойчивой у мелкокристаллического розового сподумена из пегматитов Восточной Сибири, образовавшегося по петалиту. Последний отличается очень слабым свечением  $Mn^{2+}$  и излучением ионов  $Fe^{3+}$ , обнаруженным пока лишь в этой разновидности минерала. В целом в качестве индикаторных люминесцентных характеристик сподумена, контролирующих процесс минералообразования в пегматите и являющихся критериями качества объекта, следует выделить: концентрации  $Mn^{2+}$ - и  $Si_1$ -центров, проявляющихся при ФЛ и РЛ, а также интенсивности пиков ТЛ (равновесной естественной или радиацион-

но-индуцированной) —  $T_3$  (280 °С),  $T_4$  (330 °С) и  $T_5$ – $T_6$  (390–440 °С). Эти характеристики прямо сопоставимы со степенью проявления или локальной концентрацией наиболее значимых редкометалльных минералов.

Важное типоморфное значение имеет выявление излучения ионов  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  при РЛ, свидетельствующее в первом случае об особом способе образования сподумена по петалиту, а соответственно и о специфичности пегматитового процесса в целом, во втором — о степени взаимодействия собственно пегматитового вещества с вмещающей породой, содержащей  $Cr$ . При изучении пегматитов, в которых встречается поделочный или ювелирный сподумен, следует обратить внимание на присущий ему дополнительный высокотемпературный пик ТЛ —  $T_7$  (460–470 °С).

### БЕРИЛЛ

Берилл — распространенный сквозной минерал в гранитных пегматитах, а иногда ( в пегматитах с комплексной редкометалльной минерализацией в случае значительных скоплений) представляет интерес как бериллиевая руда. В гранитных пегматитах камерного типа хорошо образованные и разноокрашенные кристаллы могут использоваться как ювелирно-поделочное сырье. Благодаря своим кристаллохимическим особенностям берилл обладает большой изоморфной емкостью, поэтому его структурно-химические характеристики варьируют в очень широких пределах и определяют значительную информативность минерала в отношении состава и термодинамических параметров минералообразующей среды. Важной характеристикой берилла из пегматитов является его щелочной состав. Выделяемые обычно типы берилла — натриевые и бесщелочные, литиево-натриевые и литиево-натриевые с цезием — в отмеченной последовательности отражают эволюцию состава пегматитов от простых безрудных к рудным с постепенным комплексным обогащением их редкими металлами, особенно  $Li$ ,  $Ta$ ,  $Cs$ . Закономерное накопление бериллами  $Li$  и  $Cs$  в ходе пегматитового процесса, роста отдельных кристаллов, а также при переходе от пегматитов простого состава к редкометалльным сложно дифференцированным объектам подчеркивалось многими исследователями [53, 61, 108, 112, 134, 141]. Отмечалась при этом обратная корреляционная связь содержания  $Fe$  и щелочных элементов [141].

В отличие от бесщелочных или натриево-железистых бериллов, спектроскопические свойства которых определяются преимущественно центрами окраски — в основном разнозарядными ионами железа в разных позициях структуры [79], высокощелочные литиево-цезиевые бериллы характеризуются ярко выраженными люминесцентными свойствами [48, 50] при относительно слабой вариации окраски от бес-

цветной до бледно-розовой. В последнем случае люминесцентный комплекс ОАЦ в бериллах является важным генетическим и поисково-оценочным индикатором редкометалльных месторождений и рудопроявлений пегматитового типа. Наши исследования охватывали бериллы из пегматитов разной формационной принадлежности: мусковитовых, мусковит-редкометалльных, редкометалльных с разнообразной геохимической и минералогической специализацией, камерного типа.

**Рентгенолюминесценция.** Относительно сложный примесный состав большинства бериллов и особенно высокая изоморфная емкость железа существенно ограничивают их люминесцентные свойства. Так, ФЛ у берилла при нормальной температуре практически не обнаруживается. Только при достаточно энергетичном рентгеновском возбуждении удается выявить комплекс основных ОАЦ.

В ряду примесных центров рентгенолюминесцентного излучения наиболее четко устанавливаются ионы  $Fe^{3+}$  в тетраэдрической координации, излучающие в области 720 нм при  $\delta$  порядка 85 нм (переход  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ ), и ионы  $Cr^{3+}$ , идентифицируемые по характерным  $R$ -линиям (переходы  ${}^2E(t_2^3) \rightarrow {}^4A_2(t_2^3)$ ). При температуре жидкого азота в спектрах РЛ фиксируется структура  $R$ -линий, являющаяся результатом расщепления основного состояния  ${}^4A_2$  (рис.72). Слабые длинноволновые линии излучения ( $\nu - 14459, 14409, 14329, 14218, 14118, 14116, 14059, 14017 \text{ см}^{-1}$ ) связаны с парным взаимодействием ионов  $Cr^{3+}$ ; при увеличении содержания хрома в образцах интенсивность их значительно возрастает. В спектрах РЛ  $R$ -линии наблюдаются на коротковолновом плече широкой вибронной полосы ( $\delta \approx 90 \text{ нм}$ ), связанной с переходом  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  (как и в хромсодержащем сподумене). Положение  $R$ -линий ( $\nu_{R_1} = 14732 \text{ см}^{-1}, \nu_{R_2} = 14663 \text{ см}^{-1}$ ) характерно для спектров излучения соединений, в которых ионы  $Cr^{3+}$  замещают октаэдрически координированные ионы  $Al^{3+}$ .

Хром не является характерным элементом для гранитных пегматитов, особенно редкометалльных, но в отдельных случаях, как, например, в альбит-сподуменовых пегматитах Украины [87], во внешних зонах тела встречаются бериллы с изумрудной окраской, обогащенные хромом, за счет вмещающей основной породы. Спектр РЛ этих бериллов практически идентичен спектрам классических изумрудов, но резко меняет свой характер у бериллов из промежуточных и центральных зон, имеющих обычную "железистую" зеленоватую окраску или бесцветных.

Излучение тетраэдрически коор-

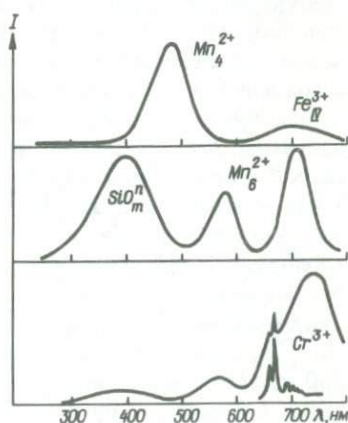


Рис. 72. Спектры РЛ разных бериллов

динированных ионов  $Fe^{3+}$  четко характеризует принадлежность берилла к пегматиту редкометалльного типа. Оно практически отсутствует в образцах из пегматитов керамического, слюдоносного или хрусталеносного типов, отличающихся повышенной железистостью и низким содержанием редких щелочных элементов. Интересно отметить, что максимальные концентрации  $Fe^{3+}$ -центров наблюдаются в разностях с наиболее интенсивной розовой окраской (ростеритах или воробьевитах). Это выдерживается во всех изученных нами пегматитах.

В ряду последовательных генераций берилла концентрация  $Fe^{3+}$ -центров изменяется неоднозначно. Минимальные концентрации фиксируются в ранних генерациях приконтактных зон пегматита, в последующих — резко возрастают до максимальных значений и вновь снижаются в наиболее поздних минеральных ассоциациях. Уменьшение общей железистости берилла в этом направлении стимулирует излучение на первых стадиях за счет понижения концентрационного тушения люминесценции ионами  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  в катионных позициях структуры. Вхождение ионов  $Fe^{3+}$  в тетраэдрическую кремнекислородную решетку достаточно хорошо согласуется с ростом содержания канальных щелочных ионов  $Si^{4+} \rightarrow Fe_{Si}^{3+} + R_K^+$ . На поздних же стадиях интенсивность излучения снижается в соответствии с падением общего содержания железа в процессе пегматитовой автолизии.

Менее регулярно в бериллах отмечаются обычные для силикатов примесные  $Mn^{2+}$ -центры. Структура берилла допускает наличие этих ионов в двух позициях: замещение октаэдрически координированных ионов  $Al^{3+}$  и ионов  $Be^{2+}$  в тетраэдрическом окружении. В первом случае изоморфизма появляется полоса излучения с  $\lambda_{max} = 570$  нм ( $\delta = 70$  нм). Как и при наличии ионов  $Fe^{3+}$ , компенсация таких центров может осуществляться канальными щелочными ионами  $Na^+$  или  $Cs^+$ . Проявление излучения  $Mn^{2+}$  в берилле не имеет по нашим данным какой-либо определенной специфики. Концентрации центров варьируют весьма незакономерно в образцах из различных зон и минеральных ассоциаций в пределах каждого объекта. Нельзя выделить и определенный формационный или минеральный тип пегматита, с которым излучение  $Mn^{2+}$  в берилле было бы максимально или селективно связано. Заметим, что и в иных генетических типах месторождений (грейзенах и метасоматитах)  $Mn^{2+}$ -центры в берилле ведут себя по-разному. Причиной такого явления могут служить, по-видимому, не контролируемые внутренние кристаллохимические или внешние терморadiационные факторы формирования системы ОАЦ.

Со вторым вариантом вхождения  $Mn^{2+}$  в структуру берилла ( $Mn_{IV}^{2+}$ ), вероятнее всего, связана относительно узкая полоса в области 480 нм ( $\delta = 40-50$  нм), переход  ${}^4T_2(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ . Этот центр излучения встречается еще реже и проявлен обычно менее интенсивно, чем октаэдрический. Кроме того, оценка концентрации этого центра, необходимая для проведения генетических корреляций, затруднена тем,

что спектральная область его излучения совпадает с широкополосным свечением решеточных центров.

Группа решеточных излучающих ОАЦ представлена двумя обычными для силикатных минералов образованиями — Si- и Al-центрами, т.е. дефектами заряда на кремне- и алюмокислородных тетраэдрах. Существование алюмокислородных тетраэдрических группировок оправдывается как и все основные варианты гетеровалентного изоморфизма в берилле наличием канальных щелочных ионов или замещением  $Be^{2+}$  на  $Li^+$ .

Излучение Si-центров фиксируется в виде полосы с  $\lambda_{max} = 390$  нм. Их принадлежность к решеточному типу образований подтверждается высокой терморadiационной неустойчивостью. Полоса излучения Al-центров ( $\lambda_{max} = 470-480$  нм) проявлена обычно значительно слабее. В некоторых бериллах с невысокой концентрацией Si-центров обе полосы сливаются в одну широкую с максимумом 430—440 нм. Это характерно для бериллов из пегматитов с ограниченным проявлением редкометалльной минерализации, например селективно литиевых.

Высокие концентрации Si-центров характеризуют бериллы с повышенными содержаниями щелочных элементов и надежно выделяют разновидности, относящиеся к сложно дифференцированным редкометалльным пегматитам с комплексной литиево-бериллиево-цезиево-танталовой минерализацией. Соотношение концентраций типоморфных в этом плане Si- и  $Fe^{3+}$ -центров в бериллах из ряда пегматитов для двух разных регионов СССР (Северо-Запад СССР и Восточная Сибирь) показано на рис. 73. В обоих случаях для пегматитов более простого

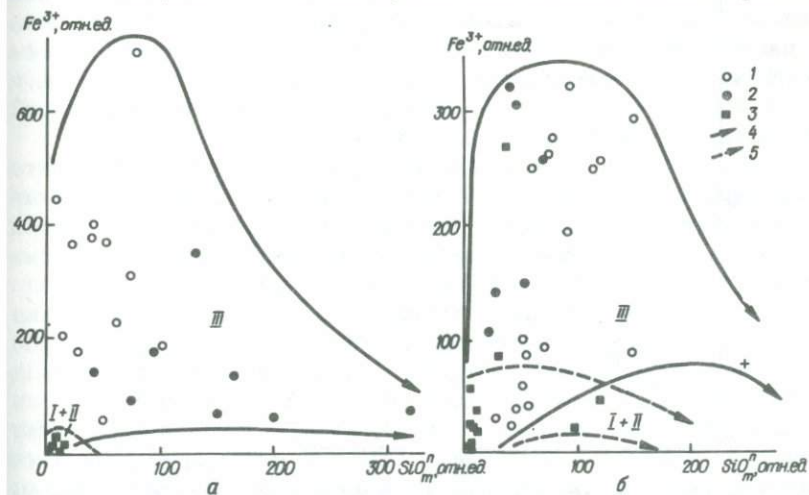
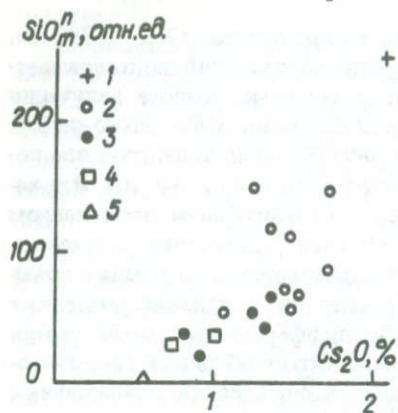


Рис. 73. Соотношение концентраций  $Fe^{3+}$ - и Si-центров в бериллах из пегматитов Северо-Запада СССР (а) и Восточной Сибири (б):

1 — розовый берилл; 2 — бесцветный; 3 — желто-зеленый; 4 — поле рудных участков; 5 — безрудных; I—III — типы пегматитов

состава и с ограниченной степенью редкометалльной минерализации характерны бериллы с минимальными концентрациями обоих центров. Максимальные концентрации Si-центров выделяют бериллы наиболее поздних минеральных ассоциаций в сложнзональных объектах. На основании изменения относительно общих качественных факторов (пространственно-временной позиции берилла в объекте, непосредственной минеральной ассоциации, типа и степени дифференцированности пегматита, его минерального состава и геохимической специализации) можно предположить наличие непосредственной связи концентрации Si-центров с ростом щелочности берилла (в основном, с увеличением концентрации цезия). Для серии бериллов из пегматитов Восточной Сибири, в части которых было проанализировано содержание щелочных элементов, это обстоятельство находит фактическое подтверждение и в виде четкой корреляционной связи концентрации Si-центров с содержанием  $Cs_2O$  в минерале (рис. 74). При этом принадлежность берилла к опреде-



ленной непосредственной связи концентрации Si-центров с ростом щелочности берилла (в основном, с увеличением концентрации цезия). Для серии бериллов из пегматитов Восточной Сибири, в части которых было проанализировано содержание щелочных элементов, это обстоятельство находит фактическое подтверждение и в виде четкой корреляционной связи концентрации Si-центров с содержанием  $Cs_2O$  в минерале (рис. 74). При этом принадлежность берилла к опреде-

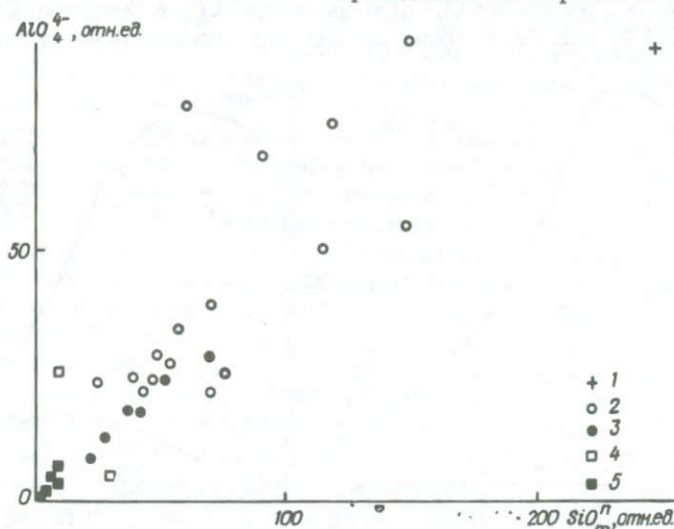


Рис. 74. Соотношение концентрации Si-центров и содержания  $Cs_2O$  в берилле Восточной Сибири:

1-5 - последовательные генерации

Рис. 75. Соотношение концентраций Si- и Al-центров в берилле Восточной Сибири:

1-5 - последовательные генерации

ленной пространственной зоне пегматита или отдельной генерации отражается концентрацией центров излучения не менее четко, чем содержанием цезия.

Дальнейший анализ спектров РЛ этих же бериллов показал положительную корреляционную связь концентраций обоих типов решеточных центров (рис. 75). С одной стороны, этот факт подтверждает предположение, связывающее образование Al-центров с вхождением щелочных элементов в структурные каналы берилла, аналогично образованию Si-центров, как реакцию на избыточный положительный заряд канального иона.

С другой стороны, такой связи не наблюдалось в бериллах из пегматитов Северо-Запада СССР (в которых концентрации Al-центров существенно ниже), что свидетельствует о существовании специфического фактора, контролирующего образование таких центров и проявляющегося лишь в определенных условиях, отражая индивидуальные особенности пегматита.

Характерно, что появление Al- и Si-центров и дальнейший синбатный рост их концентраций в рассматриваемой серии образцов начинается с определенного порогового содержания  $Cs_2O$  — примерно 0,5 % (см. рис. 74). Из этого можно сделать вывод, что зарядовая компенсация канальных щелочных элементов — цезия и, вероятно, натрия до указанного предела и соответственно до фиксируемой концентрации дефектных центров анионной подрешетки, осуществляется иными способами, например вхождением лития в позицию бериллия. Содержание  $Li_2O$  во всех проанализированных образцах независимо от положения в пегматите довольно устойчиво для основной массы образцов (0,4–0,65 %), т.е. литий — наименее варьирующий по содержанию щелочной ион в составе проанализированных бериллов. Этого содержания вполне достаточно для компенсации 0,5 %  $Cs_2O$ .

На рис. 73 сплошными и штриховыми линиями ограничены соответственно поля бериллов из пегматитов типов I+II и III. Полагая, что направление изменения спектров РЛ, указанное стрелками, соответствует пространственно-временной эволюции структурно-химического состояния берилла, можно отметить закономерное увеличение отношения концентраций Si- и Fe-центров. Сопоставление этого отношения с содержанием  $Cs_2O$  в бериллах (рис. 76) показывает, что оно вполне объективно контролирует пространственно-временную последовательность кристаллизации минерала. Практическое использование этого отношения в качестве индикаторного наряду с другими параметрами РЛ для берилла достаточно рационально. Оно по существу не зависит от методики и режима рентгенолюминесцентных измерений, и сопоставление результатов рентгенолюминесцентных анализов бериллов на его основе предполагается с методической точки зрения наиболее корректным.

Прогрессивная эволюционная роль интенсивного роста концентраций решеточных дефектов в последовательно кристаллизующихся

минералах гранитных пегматитов уже рассматривалась на примере кварца, слюд и сподумена. Представляет определенный интерес их общее сопоставление в конкретных пегматитовых процессах. На пяти участках двух близко расположенных комплексных поллуцитсодержащих пегматитов Северо-Запада СССР (тип III\*) были отобраны образцы, содержащие кварц, сподумен и берилл в непосредственной ассоциации. Соотношения концентраций основных индикаторных решеточных центров (Si-центры для сподумена и берилла,  $Al_{Li}$ -центры для кварца), представленные на рис. 77, свидетельствуют, с одной стороны, о четко согласной вариации концентраций, с другой — позволяют сравнить люминесцентную чувствительность различных кристаллических основ к изменяющимся факторам минералообразования. Так, очевидна более высокая восприимчивость к этим факторам у сподумена по сравнению с бериллом, что проявляется в более быстром росте Si-центров в первом на стадиях их совместного локального образования. Построение таких диаграмм позволяет проводить приближенную оценку состава или структурно-химического состояния минерала по люминесцентным характеристикам его партнера в ми-

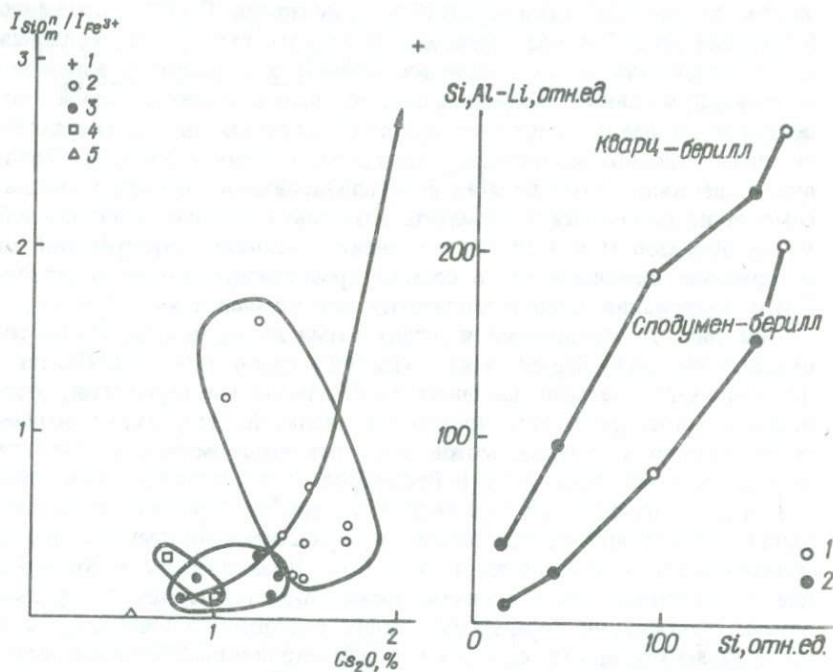


Рис. 76. Соотношение  $Si/Fe^{3+} - Cs_2O$  в берилле из разных зон пегматитов: 1-5 — последовательные генерации

Рис. 77. Соотношение индикаторных параметров РЛ в ассоциирующих берилле, сподумене и кварце: 1 и 2 — пегматиты типа III\* с разным характером минерализации

неральной ассоциации и, возможно, в определенных случаях контролировать одновременность или последовательность их образования.

**Термолюминесценция.** Систематического изучения ТЛ бериллов, судя по литературным данным, до настоящего времени не проводилось. На основании самых общих люминесцентных исследований бериллов из различных месторождений отмечалось, что именно щелочные (цезиевые) бериллы из редкометалльных пегматитов (Северо-Запад СССР, Восточная Сибирь) выделяются относительно высокой интенсивностью естественной ТЛ [50].

Измерения, проведенные для серии бериллов из петалитовых пегматитов Восточной Сибири, показали, что интенсивность естественной ТЛ у изученных образцов варьирует довольно широко. Кривые ТЛ обычно состоят из трех основных пиков —  $T_2 - 220$ ,  $T_3 - 280$ ,  $T_4 - 320$  °С, реже встречается пик  $T_1 - 180$  °С (наиболее слабый). Интенсивность пиков в среднем определяется их термической устойчивостью (энергетической глубиной соответствующих центров захвата). Таким образом, тип кривой ТЛ относительно выдержан и характеризуется преобладанием наиболее регулярного высокотемпературного пика  $T_4$ .

Анализ спектрального состава естественной ТЛ проводился лишь для образцов с максимальной интенсивностью высвечивания и показал доминирующую роль Si- и Al-центров. По интенсивности естественной ТЛ, оцениваемой по высоте наиболее устойчивого пика  $T_4$ , исследованные нами бериллы грубо делятся на две группы: 1) из эндоконтактовых зон пегматитов с существенной танталовой минерализацией и из пегматитов с ограниченным проявлением редкометалльной минерализации (обладают очень низкой интенсивностью ТЛ); 2) из промежуточных и центральных зон хорошо дифференцированных пегматитов (отличаются повышенной, в среднем на порядок, интенсивностью свечения). Внутри этих групп наблюдается слабая, но вполне определенная положительная связь интенсивности ТЛ с содержанием  $Cs_2O$  и концентрацией Si-центров. Корректный анализ результатов измерений естественной ТЛ всегда требует равноценности изучаемого материала в отношении внешних терморadiационных воздействий, которым подвергались образцы перед измерениями. В нашем случае это требование строго не выполнялось — образцы отбирались из керна скважин, стенок штольни, отвалов, канав. Ряд образцов был заведомо подвержен некоторому выветриванию, поверхностной солнечной радиации и прогреву, особенно образцы из слабо дифференцированных пегматитов.

Слабая корреляция данных ТЛ с составом и пространственно-временной позицией минерала связана, по нашему мнению, именно с внешними природными воздействиями. Были проведены измерения ТЛ стандартных навесок образцов, подвергшихся облучению в процессе съемки спектров РЛ в течение относительно равного времени, определяемого методикой измерений (специально время не контролировалось), после выдержки (14 мес), обеспечивавшей частичный отжиг

наиболее неустойчивых низкотемпературных пиков. Съемки индуцированной ТЛ показали, что набор и положение пиков  $T_1$ – $T_3$  практически соответствуют естественной ТЛ, а пик  $T_4$  несколько смещен (до 300–310 °С). При этом отмечена хорошая прямая корреляция интенсивности пиков  $T_1$  и  $T_4$  с концентрацией Si-центров. На рис. 78 такая связь представлена для пика  $T_4$ , наиболее устойчивого и поэтому наиболее пригодного для корреляции.

Таким образом, установлено, что ТЛ бериллов вполне может применяться при минералогических исследованиях редкометалльных пегматитов в качестве самостоятельного признака, фиксирующего пространственно-временную позицию берилла в процессе пегматитообразования и закономерное изменение его щелочного состава. Следует лишь строго учитывать чувствительность этого свойства к внешним воздействиям, обеспечивая максимально корректный способ измерений.

При рассмотрении результатов исследований в целом установлено, что люминесцентные свойства отражают изменения состава и структурного состояния берилла в пегматитовом процессе в связи с двумя основными тенденциями:

1) рост содержания канального Cs, что можно считать регулярным и закономерным явлением для редкометалльных пегматитов;

2) последовательное очищение минерала (автолизация) от нерегулярных примесей, в основном Fe, занимающего в структуре целый ряд позиций, что определяет рост упорядоченности и совершенства структуры.

Действие первой тенденции проявляется в образовании Si-центров излучения (первого основного типоморфного признака щелочных

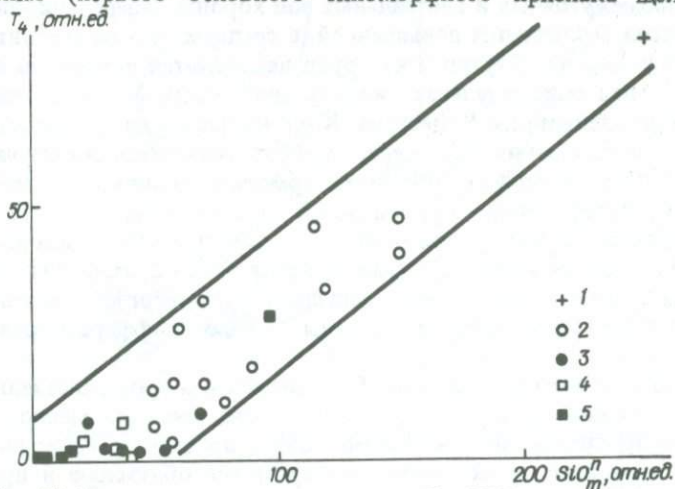


Рис. 78. Соотношение интенсивности пика  $T_4$  (РТЛ) и концентрации Si-центров в берилле Восточной Сибири:  
1–5 – последовательные генерации

бериллов), контролирующих эволюцию процесса пегматитообразования. С концентрацией этих центров связана и интенсивность ТЛ. Вторая тенденция выражается в сложном характере изменения концентрации излучающих  $Fe^{3+}$ -центров (второго основного типоморфного признака) — начальном росте, связанном с очисткой структуры от примесей, оказывающих блокирующее действие на люминесцентные процессы, и последующем спаде в соответствии с непосредственным уменьшением содержания Fe. Это обстоятельство создает и дополнительные предпосылки для более интенсивного проявления ТЛ, чувствительно реагирующей на общее несовершенство структуры и состава.

На основании изложенного в качестве наиболее информативных признаков можно выделить следующие люминесцентные параметры берилла: 1) концентрация Si-центров; 2) отношение концентраций центров,  $I_{Si}/I_{Fe}$ ; 3) интенсивность ТЛ (как природной, так и индуцированной искусственной радиацией), измеренная предпочтительно по пику  $320^{\circ}C$ .

Отмеченные параметры можно рассматривать не только как характеристику собственно берилла, но и как критерии или индикаторы степени эволюции пегматитового процесса, используя их, например, как элементы минералогического картирования в комплексе с другими данными при поисках и выделении перспективных рудных локализаций.

## ТУРМАЛИН

В развитии сложного пегматитового процесса турмалин интересен тем, что кристаллизуется почти непрерывно на всех стадиях и входит в различные минеральные ассоциации. Закономерная эволюция состава и физических свойств турмалина позволяет эффективно использовать их для пространственно-временного контроля и практической оценки характера минерализации и рудной специализации пегматита. Необычайное многообразие его разновидностей по морфологии, окраске и характеру ее зонального распределения в отдельных кристаллах обусловлено структурно-химической сложностью при широком изоморфизме практически во всех элементах структуры и вариациями условий образования.

Самым большим числом генераций и разновидностей турмалин представлен в двух типах пегматитов — собственно редкометалльных с комплексной литиево-цезиево-тантало-бериллиевой минерализацией (тип III\*) и миароловых с повышенным содержанием редких металлов (тип IV<sub>III</sub>) и ювелирными разновидностями берилла и турмалина [105, 110]. Четко выражена тенденция изменения химического состава турмалина в таком пегматитовом процессе — происходит постепенное снижение содержания Fe и обогащение Li, Rb и Cs. К концу процесса закономерно понижается суммарное количество всех хромо-

форных элементов, сложные сочетания которых и обеспечивают всю гамму окрасок. В спектроскопическом плане окраска турмалина к настоящему времени изучена достаточно хорошо [8, 79, 105], что связано с ее существенно типоморфной ролью, и полученные результаты могут вполне использоваться в минералогической практике.

Люминесцентные особенности турмалина исследованы недостаточно, в основном изучались отдельные розовые разновидности (эльбаит) [30, 119]. Следует отметить, что при наиболее распространенном до настоящего времени методе фотовозбуждения разноокрашенный турмалин в большинстве своем не обладает люминесценцией. Рентгеновское возбуждение позволило значительно расширить объем исследований, хотя и до определенного предела. Так, интенсивно окрашенные черные разновидности, встречающиеся во многих пегматитах мусковитового или альбит-сподуменового типа, остаются вне люминесцентного изучения.

**Рентгенолюминесценция.** Исследовался в основном турмалин из двух типов пегматитов: 1) редкометалльных комплексных с широко развитой танталовой минерализацией (тип III\*) — петалитовых (Восточная Сибирь) и поллуцитсодержащих (Северо-Запад СССР); 2) литиевых (Восточная Сибирь и Урал, тип IV<sub>III</sub>). За исключением совершенно не прозрачных, все образцы обладали вполне регистрируемым свечением, наиболее интенсивно проявленным у розовых, менее — у зеленых и минимально — у голубых и синих разновидностей. Спектры слабо люминесцирующих образцов обычно представлены широкой бесструктурной полосой с максимумом в области 500—560 нм, разрешение которой по отдельным центрам излучения не представляется возможным. В зеленом турмалине структура спектра проявляется довольно отчетливо — полосы с максимумами в областях 560—570, 460—480 и 420—430 нм выделяются постоянно.

Наиболее сложный состав свечения обнаруживается у розовых слабо окрашенных разновидностей. Кроме отмеченных полос, фиксируются довольно интенсивное излучение с  $\lambda_{\text{max}} = 390\text{--}400$  нм и излучение с максимумом, смещающимся в диапазоне 690—760 нм. Последняя полоса по спектральному положению и характерным кинетическим параметрам отнесена к излучению тетраэдрически координированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Набор характерных спектров РЛ для разноокрашенных образцов турмалина представлен на рис. 79, 80.

Анализ всего объема полученных спектров с учетом кинетических особенностей и терморadiационной устойчивости отдельных ОАЦ приводит к выводу о том, что полный комплекс излучающих центров в значительной степени подобен таковому для берилла и варьирует почти аналогично в процессе последовательного выделения генераций турмалина. Спектральные положения большинства полос излучения практически совпадают. Это позволяет соотнести центры излучения турмалина со следующими структурно-химическими моделями.

К примесным центрам, кроме  $Fe^{3+}$ , можно отнести центр, которому соответствует полоса с  $\lambda_{max} = 560-570$  нм, характерная для большинства зеленых и некоторых розовых разновидностей турмалина. По аналогии с многими силикатными минералами она отнесена к излучению ионов  $Mn^{2+}$  в октаэдрической координации. Нужно отметить, что в этой же области спектра иногда фиксируется обнаруженная ранее в некоторых розовых образцах эльбаита с термически неустойчивой окраской полоса, отвечающая решеточному дефекту типа F-центра [119]. Идентификация типа центра в этом случае надежно обеспечивается при фотовозбуждении, так как при нем  $Mn^{2+}$ -центры в турмалине не излучают.

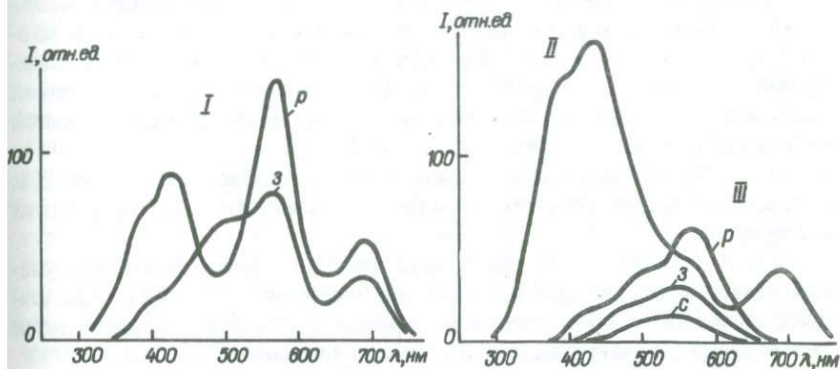


Рис. 79. Спектры РЛ кристаллов турмалина из пегматитов Северо-Запада СССР: I — зонального (p — внутренняя розовая зона, z — внешняя зеленая); II — розового; III — зонального (p — внутренняя розовая зона, z — промежуточная, c — внешняя синяя)

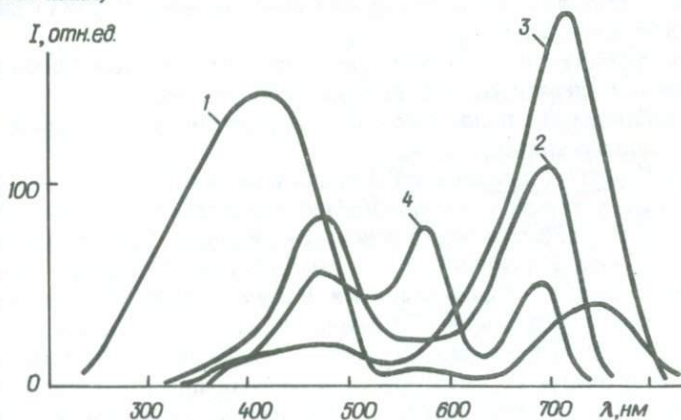


Рис. 80. Спектры РЛ кристаллов розового турмалина из пегматитов разных типов: I — тип III\*, Восточная Сибирь; 2 — тип IVIII, то же; 3 — тип IVIII, Урал; 4 — тип III\*, Северо-Запад СССР

Решеточному типу ОАЦ соответствуют три коротковолновые полосы — 390, 430 и 480 нм. Первые две отнесены к  $Si_I$ - и  $Si_{II}$ -центрам, различающимся, очевидно, элементом-компенсатором дефекта заряда, аналогично бериллу и сподумену. Обычно преобладают  $Si_{II}$ -центры. Рост концентрации этих центров всегда связан с максимальным освобождением минерала от примесей и увеличением его кристаллического и структурного совершенства, наблюдаемого в наиболее поздних генерациях. Возможно, что как и в берилле, образование таких центров стимулируется соответствующим ростом содержания Cs в интерстициальной форме, поскольку вхождение его в Ca — Na-позицию представляется маловероятным.

С несколько меньшей долей определенности полоса 480 нм связывается с дефектами решетки типа Al-центров, предполагающими вхождение  $Al^{3+}$  в Si-тетраэдры. Во всяком случае ширина полосы, спектральное положение и кинетика возбуждения наряду с тенденцией увеличения содержания Al в минерале в процессе последовательной кристаллизации вполне согласуются с этой моделью.

В целом, рассматривая эволюцию комплекса излучающих ОАЦ в турмалине, можно отметить в качестве основных закономерностей следующие:

1) в порядке последовательной кристаллизации турмалина увеличивается концентрация всех центров излучения, что на первых стадиях связано с просветлением окраски кристаллов (уменьшается реабсорбция излучения хромоформными центрами);

2) наиболее интенсивно повышаются концентрации решеточных Si- и Al-центров, несколько слабее — примесных  $Fe^{3+}$ -центров, т.е. повышается и отношение концентрации центров —  $Si/Fe^{3+}$  или  $Al/Fe^{3+}$ ;

3) в турмалинах из существенно литиевых пегматитов с ограниченной редкометалльной минерализацией превалируют Al-центры, роль Si-центров ограничена;

4) в турмалинах из пегматитов с широко развитой танталовой или цезиевой минерализацией превалируют Si-центры;

5) наблюдается положительная корреляция концентраций Si-центров с содержаниями Li и Cs;

6)  $Mn^{2+}$ -центры доминируют в синих и зеленых относительно ранних генерациях турмалина и интенсивно проявлены в розовых зонах полихромных кристаллов или в розовых кристаллах, ассоциирующих с зелеными. В изолированных незональных розовых кристаллах концентрации  $Mn^{2+}$ -центров обычно невелики. В общем плане это согласуется с максимальным содержанием Mn именно в зеленом турмалине;

7) в отличие от берилла в турмалине не наблюдается заметного падения концентрации  $Fe^{3+}$ -центров на конечных процессах кристаллизации. Это обусловлено, вероятно, большей изоморфной емкостью турмалина по отношению к Fe и соответственно незавершенностью процесса автолиза или же эффективным взаимодействием  $Mn^{2+}$  —  $Fe^{3+}$ -центров (как в слюдах).

Таким образом, очевидно, что рентгенолюминесцентные характеристики турмалина вполне пригодны для контроля пространственно-временного развития пегматитового процесса. В качестве люминесцентных индикаторов следует использовать концентрации решеточных Si- или Al-центров, а также рациональные отношения их к концентрациям центров.

Оценка практической перспективности пегматитов с точки зрения редкометалльного оруденения может быть произведена по соотношению концентраций Si- и Al-центров, которое в этом плане можно рассматривать как эффективный типоморфный признак.

**Термолюминесценция.** Ограниченное число измерений естественной и индуцированной ТЛ турмалина было проведено нами для получения общего представления о ее характере и вариабельности, поскольку в литературе таких сведений нет.

Интенсивность естественной ТЛ турмалина обычно прямо соотносится с плотностью окраски — минимальна у черных разновидностей (часть совсем не фиксируется) и максимальна у светлоокрашенных розовых. Зеленые и синие турмалины занимают промежуточное положение. Конфигурация кривых ТЛ довольно проста и чаще всего представлена одним пиком при 300–310 °С ( $T_3$ ), иногда наблюдается пик  $T_2 = 220–230$  °С и очень редко у розовых, наиболее интенсивно люминесцирующих образцов, пик  $T_1 = 180$  °С. Сложность кривой прямо соответствует величине светосуммы и интегральной концентрации излучающих ОАЦ. У одного светло-голубого турмалина (редкометалльный комплексный пегматит Северо-Запада СССР), обладающего повышенными содержаниями  $Li_2O$  (1,36 %) и  $Cs_2O$  (0,3 %), обнаружен дополнительный высокотемпературный пик  $T_4 = 340$  °С. Типичные кривые ТЛ для разноокрашенных кристаллов турмалина из поллуцит-содержащих пегматитов Северо-Запада СССР представлены на рис. 81.

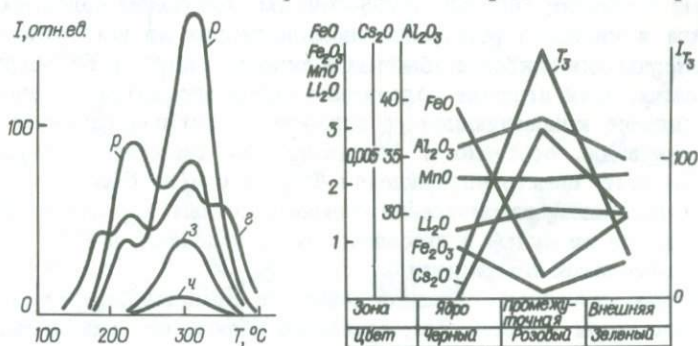


Рис. 81. Кривые ТЛ разноокрашенных кристаллов турмалина из пегматитов Северо-Запада СССР:

4 - черный; 3 - зеленый; 2 - голубой; p - розовый

Рис. 82. Соотношение интенсивности ТЛ в пике  $T_3$  и состава турмалина в зонально окрашенном кристалле

Радиационная ТЛ, индуцируемая рентгеновским облучением, возбуждается довольно слабо по сравнению с другими минералами пегматитов. Лишь в самой низкотемпературной области до 150 °С добавляется один-два слабоустойчивых пика.

Для практического корреляционного использования пригоден, пожалуй, лишь самый регулярный и наиболее интенсивный пик  $T_3$ . Его интенсивность тем значительнее, чем выше концентрация всех излучающих ОАЦ (особенно Si- и  $Fe^{3+}$ -центров). Связь интенсивности свечения в пике  $T_3$  с составом турмалина, прослеженная на трех участках полихромного кристалла, представлена на рис. 82. Интенсивность пика наиболее четко связана с содержанием Cs (положительно) и Fe (отрицательно) и определенно коррелирует с содержанием  $Al_2O_3$ .

В целом ТЛ турмалина требует дальнейших исследований, особенно в плане типоморфного отражения ее особенностями характера минералогической и геохимической специализации пегматита.

## ГРАНАТ

Природный гранат альмандинспессартинового состава до настоящего времени не рассматривался как объект люминесцентных исследований. Это, возможно, в первую очередь связано с его составом, в котором железо — классический тушитель люминесценции — является основным компонентом.

Действительно, при просмотре серии гранатов альмандинового состава нами не обнаружено какой-либо заметной люминесценции. Но в существенно спессартиновых разновидностях было установлено относительно слабое рентгенолюминесцентное излучение с двумя полосами в области 580–600 и 725–740 нм. Положение полос, их полуширина и кинетика разгорания люминесценции во всех отношениях характерны для наиболее обычных и сквозных  $Mn^{2+}$ - и  $Fe^{3+}$ -центров в силикатах, хотя высокие содержания обоих элементов, предполагающие сильное концентрационное тушение, ставят под сомнение такую интерпретацию, особенно в отношении Mn. Решающим аргументом мог бы стать спектр возбуждения ФЛ, но она не была обнаружена. При дальнейшем рассмотрении люминесцентных характеристик граната мы все же будем пользоваться моделями  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , сознавая условность такой интерпретации.

Среди изученных образцов наиболее представительную коллекцию составили гранаты спессартинового ряда из редкометалльных пегматитов Восточного Казахстана. Образцы отбирались из альбитовых зон слабо дифференцированных безрудных и дифференцированных рудных тел. Минимальными люминесцентными свойствами с преобладанием излучения  $Fe^{3+}$  отличаются образцы из слабо дифференцированных объектов. В гранатах же продуктивных пегматитов существенно возрастает интенсивность излучения  $Mn^{2+}$ , причем эта зако-

номерная связь люминесценции с рудной локализацией прослеживается и в пределах одной жилы (рис. 83). Соотношение концентраций  $Mn^{2+}$ - и  $Fe^{3+}$ -центров представлено на рис. 84. Устанавливается некоторое уменьшение концентрации центров в гранатах, сопутствующих редкометалльной минерализации. В наибольшей степени эволюция спектра рентгенолюминесценции отражается отношением концентраций центров  $Mn^{2+}/Fe^{3+}$ , которое в изученной серии принимает значения от 0,37 до 114. Так как в безрудных пегматитах эта величина не превышает единицы, ее можно рассматривать как индикаторный люминесцентный параметр для качественной оценки пегматита. Учитывая широкую вариацию отношения  $Mn^{2+}/Fe^{3+}$  и концентрации  $Mn^{2+}$ , удобнее пользоваться логарифмическим масштабом.

Обращает на себя внимание полное совпадение люминесцентных критериев развития пегматитового процесса для граната и мусковита. В обоих случаях закономерное снижение железистости силикатных минералов стимулирует резкое усиление люминесценции  $Mn^{2+}$ , что следует, по-видимому, связывать с процессом автолиза, упорядочивающим структурное состояние кристалла. Аналогичное усиление излучения  $Mn^{2+}$  к концу пегматитового процесса устанавливается также для сподумена и апатита.

В одном из пегматитов миаролового типа на Украине обнаружена довольно редкая для пегматитов разновидность граната — гидрогроссуляр. В спектре рентгенолюминесценции фиксируется довольно интенсивная полоса излучения  $Mn^{2+}$  с  $\lambda_{max} = 560$  нм, но не установлено наличие  $Fe^{3+}$ -центров. Это обстоятельство вполне согласуется с довольно низкотемпературными условиями его образования.

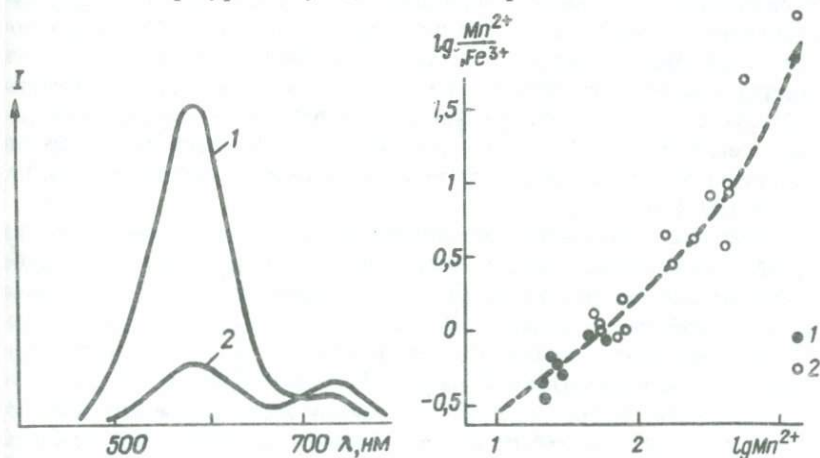


Рис. 83. Спектры РЛ граната из рудной зоны (1) пегматитовой жилы и участка ее выклинивания (2)

Рис. 84. Соотношение  $lg (Mn^{2+}/Fe^{3+}) - lg Mn^{2+}$  в гранатах из пегматитов Восточного Казахстана:

1 — безрудных; 2 — с танталовой минерализацией

Благодаря широкой вариаций физических свойств и состава апатит представляет интерес как типоморфный минерал гранитных пегматитов. В разных формационных и минералогических типах пегматитов его содержание довольно изменчиво. Оно минимально, а иногда не устанавливается, в крайних по глубинности формационных типах — редкоземельных и хрусталеносных пегматитах. В отдельных зонах мусковитовых пегматитов его содержание может достигать нескольких процентов, в пегматитах редкометалльной формации — в среднем порядка десятых долей процента. Апатит редко встречается в пегматитах простого кварц-полевошпатового состава. В случае сложно дифференцированных пегматитов обычно выделяется целый ряд генераций [26, 110, 134]. Поэтому сам характер выделения апатита в пегматите является хорошим индикатором при типизации объектов.

Исследованию изменения химического состава апатита в различных типах горных пород посвящено множество специальных исследований, из которых следует особо отметить работы З.В.Васильевой [11]. Основными и наиболее контрастными элементами-индикаторами условий кристаллизации апатита можно, по-видимому, считать, с одной стороны,  $Mn^{2+}$ , с другой — редкоземельные элементы. Максимальным содержанием редкоземельных элементов TR и минимальным Mn характеризуется апатит из пегматитов с повышенной щелочностью и, напротив, в образованиях с высокой кислотностью выделяется существенно марганцевый апатит с низким содержанием редкоземельных элементов. Существенно и изменение состава последних в апатите. От щелочных пород к кислым, а также в последовательных генерациях минерала обычно уменьшается относительная роль легких лантаноидов цериевой группы. Поэтому содержание и качественный состав редкоземельных элементов сами по себе — во многих случаях важные показатели геохимической и минералогической специализации пегматитов [6, 11, 26, 54, 129, 134, 137].

Довольно интенсивно проявляющиеся люминесцентные свойства апатита, выявленные прежде всего методом ФЛ, привлекли к себе внимание многих исследователей. Применение большого комплекса исследований, включивших в себя РЛ и ТЛ, позволило установить широкую генетическую информативность этих свойств и возможность эффективного использования их на уровне типоморфного анализа, а также в качестве корреляционных признаков и геохимических индикаторов [49, 82]. Возможности использования спектров стационарной люминесценции в типоморфном анализе основываются на их четкой связи с особенностями состава (характером изоморфизма) генетически различных разновидностей апатита, что подтверждается результатами аналитического их изучения. В частности, зависимость люминесцентных свойств апатита от типа (химического состава) вмещающей по-

## Центры излучения в апатите

$\lambda$ , нм	Центр излучения	Электронный переход	$\lambda$ , нм	Центр излучения	Электронный переход
307	$Cd^{3+}$	$6P_{7/2} \rightarrow 8S_{7/2}$	637	$Sm^{3+}$	$4G_{5/2} \rightarrow 6H_{7/2}$
311			639		
312			641		
334	$Ce^{3+}$	$5d4f \rightarrow 2F_{5/2, 7/2}$	646		
365			651		
382			651	$Dy^{3+}$	$4F_{9/2} \rightarrow 6H_{11/2}$
383	$Tb^{3+}$	$5D_3 \rightarrow 7F_6$	656		
387			661		
389			664		
411	$Tb^{3+}$	$5D_3 \rightarrow 7F_5$	689	$Sm^{2+}$	$5D_0 \rightarrow 7F_0$
415			691		
416			695		
417			695	$Sm^{3+}$	$4G_{5/2} \rightarrow 6H_{11/2}$
420			704		
436	$Tb^{3+}$	$5D_3 \rightarrow 7F_4$	710		
439			704	$Sm^{2+}$	$5D_0 \rightarrow 1F_1$
443			708		
446			711		
445	$Eu^{2+}$	$5d4f \rightarrow 8S_{7/2}$	716		
453	$Tb^{3+}$	$5D^0 \rightarrow 7F_3$	724	$Sm^{2+}$	$5D^0 \rightarrow 7F_2$
455			726		
458			733		
470	$Dy^{3+}$	$4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2}$	736		
475			749	$Sm^{2+}$	$5D_0 \rightarrow 7F_3$
478			773	$Sm^{2+}$	$5D_0 \rightarrow 7F_4$
481			774		
488			778		
559	$Sm^{3+}$	$4G_{5/2} \rightarrow 6H_{5/2}$	798	$Sm^{2+}$	$5D_0 \rightarrow 7F_5$
560			815	$Sm^{2+}$	$5D_0 \rightarrow 7F_6$
563			862	$Nd^{3+}$	$4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$
565			873		
570	$Dy^{3+}$	$4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$	880		
576			890		
580			893		
586			897		
592	$Sm^{3+}$	$4G_{5/2} \rightarrow 6H_{7/2}$	910		
593			1058	$Nd^{3+}$	$4F_{3/2} \rightarrow 5I_{11/2}$
595			1065		
599			1073		
603					

роды обычно устанавливается по ведущей роли определенных ионов-излучателей, характеризующих эту породу.

При практическом применении стационарной люминесценции наиболее эффективен метод РЛ, охватывающий все без исключения генетические разновидности апатита и максимально регистрирующий всю систему излучающих ОАЦ.

**Рентгенолюминесценция.** В спектрах люминесценции апатита установлено 11 центров излучения (максимальное количество среди всех

минералов гранитных пегматитов), основная часть которых связана с  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ . Перечисленные центры встречаются в природных образцах апатита в самых разных соотношениях, причем в зависимости от соотношения интенсивностей полос излучения этих центров наблюдаются разнообразные цвета свечения ФЛ: фиолетовый, голубой, желтый, розовый с различными оттенками и сочетаниями. Типичные спектры РЛ апатита, содержащего TR, из гранитных пегматитов представлены на рис. 85. Положение линий излучения, соответствующих  $f-f$ -переходам, и полос, связанных с  $d-f$ -переходами ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ) в спектрах природных апатитов, приведено в табл. 8.

Для ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ , обычно преобладающих в количественном отношении над другими TR, обнаружены различные типы спектров излучения. Непостоянство общей конфигурации спектра излучения  $\text{Ce}^{3+}$  и различная терморadiационная стабильность отдельных полос свидетельствуют о существовании по крайней мере двух центров  $\text{Ce}^{3+}$  с различной локальной компенсацией. Для  $\text{Nd}^{3+}$  два типа спектров ФЛ наблюдались при температуре жидкого азота в области переходов  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  и  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ .

Кроме ионов TR, наиболее значительным примесным центром излучения является  $\text{Mn}^{2+}$ -центр. Его свечение (полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 567$  нм) характерно практически для всех образцов апатита из гранитных пегматитов и является их отличительной чертой. Так, в апатите из существенно щелочных пород это излучение незначительно, а зачастую полностью отсутствует. Излучение  $\text{Mn}^{2+}$  интенсивно проявляется во всех видах люминесценции — РЛ, ФЛ и ТЛ, причем оно относительно слабо выражено в полосах поглощения иона  $\text{Mn}^{2+}$ . В спектрах возбуждения  $\text{Mn}^{2+}$  в природном апатите при температуре жидкого азота наблюдаются следующие полосы двух структурно-неэквивалентных центров: для  $\text{Mn}^{2+}_I (C_3) - 29154 \text{ см}^{-1}, {}^6A_1 \rightarrow {}^4E(D); 17778 \text{ см}^{-1}, {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(B); 24938$  и  $24814, {}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(G); 23310 \text{ см}^{-1}, {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(G);$  для  $\text{Mn}^{2+}_{II} (C_5)$ , соответственно —  $28735, 27428, 24390$  и  $24213, 21505$  и  $20534 \text{ см}^{-1}$ .

Анализ спектроскопических характеристик излучения при различных видах возбуждения с учетом данных ЭПР дает возможность заключить, что полоса 567 нм относится к низкосимметричному центру  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{II}$  (переход  ${}^4T_2(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ ). Установлено, что энергия возбуждения  $\text{Mn}^{2+}_I$ -центров безызлучательно передается  $\text{Mn}^{2+}_{II}$ -центрам, что обуславливает высокую интенсивность полосы 567 нм в тех образцах, где основная часть Mn находится, по данным ЭПР, в положении  $\text{Ca}_I$ .

В некоторых образцах апатита из существенно редкометалльных пегматитов нами обнаружен еще один центр излучения примесного типа. По спектральному положению полосы излучения ( $\lambda_{\text{max}} = 690-700$  нм), полуширине (порядка 100 нм), кинетическим характеристикам и терморadiационной устойчивости этот центр связан нами

с излучением тетраэдрически координированного иона  $Fe^{3+}$ , обычного для силикатных минералов. По-видимому, аналогичное неидентифицированное излучение в этой области спектра наблюдалось у апатита, описанного в работе [142]. Характерно, что излучение  $Fe^{3+}$  проявляется исключительно в комплексе с относительно интенсивным излучением  $Mn^{2+}$  и лишь при отсутствии излучения ионами TR.

В тех же марганцевых разностях апатита из редкометалльных пегматитов, не содержащих редкоземельных элементов, в той или иной степени проявлена широкая полоса излучения с  $\lambda_{max} = 430-440$  нм, которая не может быть отнесена ни к одному примесному центру. Структурно-химическая природа этого центра требует специального изучения, но наиболее вероятной моделью нам представляется решеточный центр на фосфатных тетраэдрических группировках (Р-центр), т.е. дефект заряда на кислороде – аналог Al- и Si-центров в силикатных соединениях. Как и последние, Р-центр в апатите характерен для наибо-

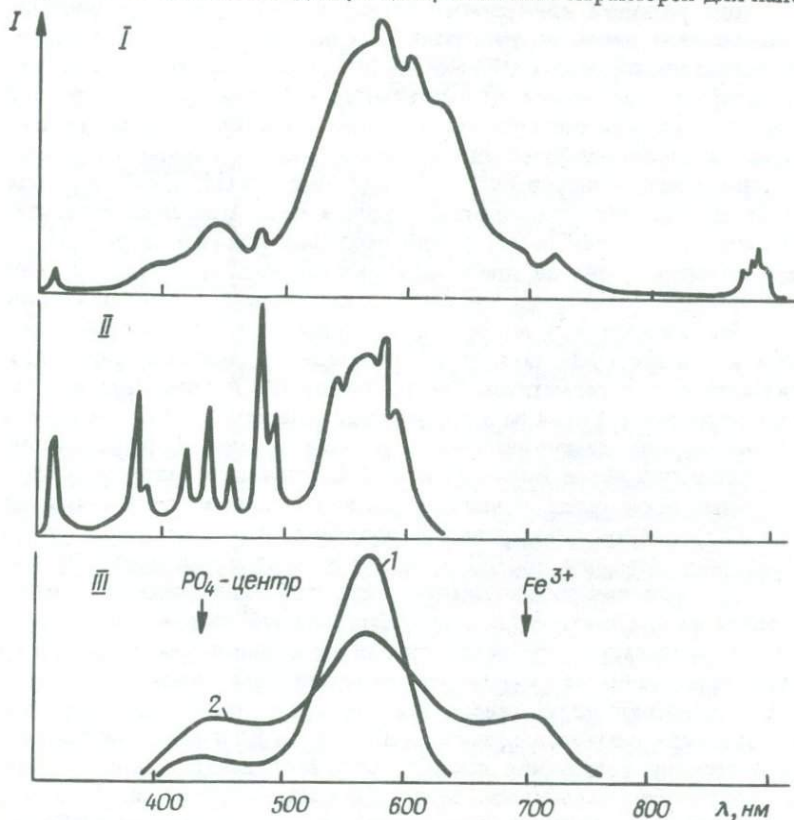


Рис. 85. Спектры РЛ апатита из мусковитовых (I), мусковит-редкометалльных (II) и редкометалльных пегматитов (III):  
1 – розовый апатит; 2 – голубой

лее поздних его генераций, отличающихся чистотой состава, совершенством структуры и морфологии.

Широкий набор излучающих центров приводит к весьма сложным спектрам РЛ, разобраться в которых без выявления основных тенденций или закономерностей группирования отдельных центров излучения очень трудно.

Эволюция комплекса ОАЦ апатита в пегматитовом процессе контролирует изменение его химического состава и сводится к следующим тенденциям. Наиболее обогащены редкоземельными элементами и обеднены марганцем образцы апатита из относительно глубинных пегматитов, к которым можно отнести пегматиты с редкоземельной и мусковитовой минерализацией. Характерными центрами излучения таких разностей апатита являются прежде всего  $Ce^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  и  $Nd^{3+}$ -центры, даже если они и не преобладают в спектре РЛ (рис. 85). Эти центры свидетельствуют о существенно цериевом составе TR в минерале. В ходе развития конкретного пегматитового процесса в последовательных генерациях апатита роль этих центров падает при увеличении относительной роли  $Eu^{2+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ -центров. Эти центры контролируют увеличение относительного содержания TR иттриевой подгруппы при падении суммарного содержания TR. Оценку развития данной тенденции наиболее удобно производить по парным отношениям концентраций центров  $Eu^{2+}/Ce^{3+}$ ,  $Mn^{2+}/Sm^{3+}$  и  $Gd^{3+}/Nd^{3+}$ , которые в этом направлении закономерно увеличиваются. Предельный вариант редкоземельного спектра РЛ в этой эволюции показан на рис. 85, II. Здесь комплекс центров представлен кроме  $Mn^{2+}$  практически лишь тремя ионами —  $Cd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  и  $Dy^{3+}$ . Нужно отметить, что излучение  $Tb^{3+}$  обнаруживается в апатите исключительно в данном сочетании. Такой комплекс ОАЦ характеризует, например, апатит из мусковит-редкометалльных пегматитов Северо-Запада СССР (тип II<sub>III</sub>) и некоторых пегматитов Украины и прямо свидетельствует о низком уровне или отсутствии самостоятельной редкоземельной минерализации.

Качественно иным типом спектра РЛ отличается апатит из редкометалльных пегматитов. В них совершенно не фиксируется излучение ионов TR, но интенсивно проявлено излучение  $Mn^{2+}$  в сочетании с  $Fe^{3+}$ - и R-центрами (см. рис. 85, III). Исключение составляют лишь образцы апатита из внешних зон пегматита, ассимилирующие редкоземельные элементы из вмещающей породы. "Марганцевый" вариант спектра РЛ является предельным при рассмотрении эволюции пегматитового процесса в полном объеме с учетом всех формационных типов.

В последовательных генерациях апатита из сложно дифференцированных редкометалльных пегматитов спектр РЛ изменяется в основном в сторону увеличения концентрации  $Mn^{2+}$  центров, что в целом сопровождается уменьшением содержания Mn в составе минерала. Это обусловлено в основном двумя факторами — уменьшением реабсорбции излучения  $Mn^{2+}$  центрами окраски, связанной с обычным осветлением минерала, и общей очисткой структуры минерала в результате

автолизии (уменьшение концентрации центров тушения). В целом вывод работы [26] об индикаторной роли  $Mn$  при оценке степени редкометалльной минерализации пегматита, сделанный на химическом уровне, хорошо подтверждается при анализе комплекса излучающих ОАЦ.

Типоморфное значение  $Fe^{3+}$ - и  $R$ -центров в плане оценки редкометалльности объекта также не вызывает сомнения, однако вариация их интенсивностей в связи с конкретными факторами минералообразования требует дальнейшего изучения. Можно отметить, что в наиболее поздних хорошо ограненных

розовых, бесцветных или сиренево-фиолетовых разностях апатита, кристаллизующихся в пустотках редкометалльных пегматитов (кривая I на рис. 85, III)  $Fe^{3+}$ -центров обычно нет.

**Термолюминесценция.** ТЛ свойственна большинству природных образцов апатита и ее практическое значение рассматривалось многими исследователями для различных типов вмещающих пород, но относящихся в основном к щелочным, гранитоидным или метаморфическим.

Структурно-химическая сложность апатита, широкий набор излучающих ОАЦ определяют и весьма сложный характер кривых ТЛ, обладающих довольно непостоянным набором пиков, общее число которых достигает 15 (табл. 9). На основании терморadiационной стабильности пиков и специфики спектрального состава их излучения выделяются три температурных диапазона кривых ТЛ: низкотемпературные пики (до  $250^{\circ}C$ ), среднетемпературные ( $250-400^{\circ}C$ ) и высокотемпературные ( $> 400^{\circ}C$ ). Для апатита из гранитных пегматитов по распределению всей природной светосуммы в указанных диапазонах можно выделить три основных типа кривых ТЛ. Обоснованность такого разделения подтверждается химическими и генетическими характеристиками минерала, а также достаточно четко согласуется с комплексом излучающих ОАЦ. Типичные кривые ТЛ апатита из разных пегматитов приведены на рис. 86.

Тип I характеризуется преимущественно низкотемпературной ТЛ и часто представлен лишь одним пиком  $T_5$ . Кривые типа II отличаются преобладающей ролью средне- и высокотемпературных пиков при

Таблица 9  
Основные пики ТЛ природных образцов апатита

Диапазон	Обозначение	Положение максимума пика $T_{max}$ , $^{\circ}C$
Низкотемпературный	$T_1$	70-90
	$T_2$	110-120
	$T_3$	140-150
	$T_4$	175-180
	$T_5$	220-225
Среднетемпературный	$T_6$	275-280
	$T_7$	300-310
	$T_8$	325-330
	$T_9$	350-360
	$T_{10}$	380
Высокотемпературный	$T_{11}$	415-420
	$T_{12}$	430-440
	$T_{13}$	460
	$T_{14}$	490
	$T_{15}$	510-520

незначительной роли пика  $T_5$ . Для кривых ТЛ типа III характерно интенсивное высокотемпературное свечение в пиках  $T_{12} - T_{15}$  при отсутствии пика  $T_5$  и слабом разделении среднетемпературных пиков  $T_6 - T_{10}$ .

Ранними исследованиями [49] установлено, что определяющая роль в процессах ТЛ принадлежит: излучающим ионам-активаторам —  $Mn^{2+}$  и TR ( $Ce^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Dy^{3+}$ ); элементам-компенсаторам — Na, K, Si; анионным структурным дефектам. Низкотемпературная ТЛ (пик  $T_5$ ) обусловлена Mn, причем интенсивность пика прямо коррелирует с концентрацией  $Mn^{2+}$ -центров, излучающих при РЛ. Роль редкоземельных примесей дифференцируется в соответствии с принадлежностью их к цериевой или иттриевой подгруппе. Образцы апатита с иттриевым составом TR имеют наиболее сложные по конфигурации кривые ТЛ, в большинстве случаев относящиеся к типу I. Возрастание доли элементов цериевой подгруппы при средних концентрациях  $\Sigma TR_2O_3$  (1–2 %) ведет к относительному росту среднетемпературных пиков  $T_6$  и  $T_7$  (тип II кривых) и исчезновению низкотемпературных. Интенсивность высокотемпературных пиков ( $T_{12} - T_{15}$ ) прямо коррелирует с содержанием редкоземельных элементов, способных изменять

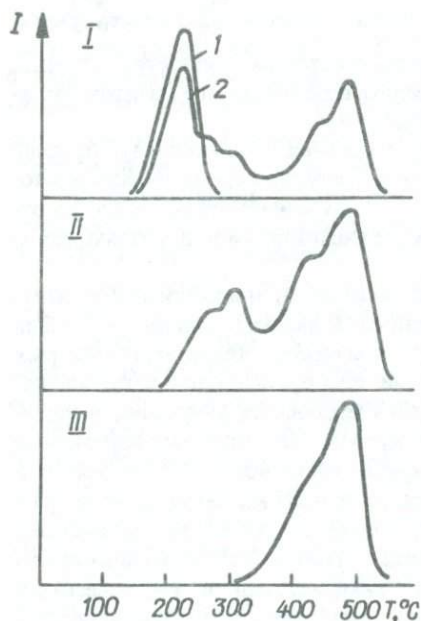


Рис. 86. Типы кривых ТЛ апатита: I — редкометалльный пегматит Северо-Запада СССР (1) и петалитовый пегматит Восточной Сибири (2); II — пегматит Урала; III — мусковитовый пегматит Северо-Запада СССР

свое валентное состояние, в частности, прямая корреляция наблюдается между содержанием Sm и интенсивностью пика  $T_{12}$ .

Спектр излучения во всех температурных областях имеет сложный характер и не определяется, как правило, каким-либо одним активатором, а представлен излучением  $Mn^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$  и в гораздо меньшей степени  $Dy^{3+}$ . Спектр изменяется непрерывно во всем диапазоне температур, даже в процессе высвечивания "одиночных" пиков. При этом в апатите с кривыми ТЛ типа I может наблюдаться полный набор излучателей; типа II — преимущественно  $Mn^{2+}$  и  $Ce^{3+}$ ; типа III — почти исключительно  $Ce^{3+}$ . Как правило, увеличение концентрации потенциальных излучателей приводит к уменьшению выхода излучения (тушение).

При общей сложности спектрального состава отдельных пи-

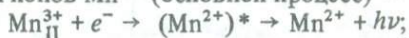
ков существует закономерная, относительно постоянная внутри трех температурных диапазонов связь центров излучения с определенными группами пиков:  $T_1 - T_5 - \text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ;  $T_6 - T_{11} - \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ .

Интерпретация люминесцентных свойств апатита и моделирование рекомбинационных процессов и структуры электронных и дырочных центров базировались на результатах, полученных комплексом спектроскопических методов, — оптическое поглощение, ИК-спектроскопия, люминесценция, ЭПР. Сопоставление результатов исследований термической стабильности центров ЭПР и данных ТЛ показало, что в рекомбинационных процессах, приводящих к термовысвечиванию в области 20–350 °С, существенную роль в качестве центров захвата играют электронные и дырочные центры на фосфорно-кислородных тетраэдрах. Энергия стабилизации этих центров ( $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и др.) существенным образом зависит от способа локальной компенсации.

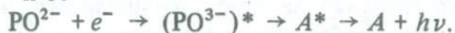
Установлено, что ионы  $\text{Mn}^{2+}$  в позиции  $\text{Ca}_{II}$  изменяют валентность при возбуждении апатита ( $\text{Mn}^{2+} - e^- \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ ) и выступают в качестве эффективных дырочных центров, на которых происходит излучательная рекомбинация.

ТЛ апатита в области температур выше 350 °С имеет преимущественно примесный характер и обусловлена в основном ионами TR. Это подтверждается люминесцентными исследованиями температурной устойчивости валентных состояний.

Низкотемпературная ТЛ. В качестве центра захвата, ответственного за пик  $T_5$  (225 °С), рассматривается электронный центр стабилизированной вакансии фтора. Анализ спектрального состава излучения в пике и характера температурной зависимости спектра ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  позволяет предположить два вида механизма электронно-дырочной рекомбинации: на дырочных  $\text{Mn}^{3+}$ -центрах с последующим излучением ионов  $\text{Mn}^{2+}$  (основной процесс) —



на стабильных при этих температурах дырочных  $\text{PO}_4^{2-}$ -центрах с последующей передачей энергии путем обменного взаимодействия локально компенсирующим их активаторным центрам  $\text{Mn}_I^{2+}$ ,  $\text{Eu}_I^{2+}$  и в меньшей степени  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  —



Подобие спектрального состава излучения в более низкотемпературных пиках  $T_1 - T_4$  позволяет предположить аналогичный механизм рекомбинации, причем энергия активации соответствующих процессов определяется способом локальной компенсации электронных центров типа  $\text{PO}_4^{4-}$ . Этим объясняется большое разнообразие сочетаний низкотемпературных пиков у апатита разного состава.

Среднетемпературная ТЛ. Температура 275 °С (пик  $T_6$ ) соответствует энергии термического освобождения дырок с  $\text{PO}_4^{4-}$ -центра, частично участвующего в процессе высвечивания, обуславливающего пик  $T_5$ . Процесс высвечивания происходит по схеме:

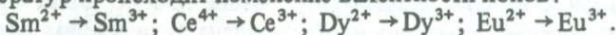
$$PO_4^{2-} \xrightarrow{T} PO_4^{3-} + e^-;$$

$PO_4^{4-} + TR^{3+} + e^- \rightarrow (PO_4^{3-})^* + TR^{3+} \rightarrow PO_4^{3-} + (TR^{3+})^* \rightarrow PO_4^{3-} + TR^{3+} + h\nu;$   
с рекомбинацией на электронных центрах, стабилизированных ионами  $TR^{3+}$ . Ионы  $TR^{3+}$  являются центрами излучения.

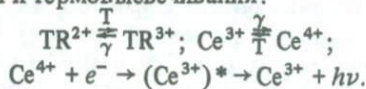
Высвечивание при температуре 300 °С (пик  $T_7$ ) также связано с ионизацией дырочного центра захвата; механизм рекомбинации, вероятно, аналогичен процессу, обуславливающему пик  $T_6$ , что подтверждается идентичным спектральным составом свечения.

Пик  $T_{10}$  (380 °С) отмечается лишь в спектрах термически обработанных образцов и предположительно может быть отнесен к центрам, наблюдаемым методом ЭПР в образцах апатита, отоженных до 400 °С.

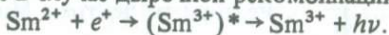
Высокотемпературная ТЛ. Установлено, что основные пики  $T_{12} - T_{15}$  обусловлены процессами термоокисления и термовосстановления ионов:  $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+}$ ;  $Dy^{2+} \rightarrow Dy^{3+}$ ;  $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$ ;  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ . Это подтверждается исследованием зависимости интенсивности линий и полос излучения указанных ионов от температуры предварительной прокалки, которое показало, что в рассматриваемой области температур происходит изменение валентности ионов:



В большинстве природных образцов апатита все высокотемпературные пики связаны с излучением  $Ce^{3+}$  и лишь в одиночных образцах с характерной розовой окраской наблюдалось интенсивное излучение  $Sm^{3+}$  (пик  $T_{12}$ ). В первом случае предполагается существование устойчивой донорно-акцепторной связи  $TR - Ce$ , в которой ионы  $TR^{3+}$  ( $Sm$ ,  $Eu$ ,  $Dy$ ) являются электронными центрами захвата, а  $Ce^{3+}$  — дырочной ловушкой с более высокой термической стабильностью. Реакции процессов возбуждения и термовысвечивания:



Излучение электронно-акцепторного  $Sm^{3+}$ -центра находит самое простое объяснение в случае дырочной рекомбинации:



В рассматриваемом случае можно предположить, что в природном апатите существуют стабильные дырочные ловушки помимо  $Ce^{3+}$  (возможно,  $Tb^{3+}$ ).

Основные особенности термолюминесцентных свойств и закономерности их изменения наиболее четко выявляются при сопоставлении образцов апатита, существенно различных в химическом отношении.

Так, наиболее сложным характером ТЛ и наибольшей чувствительностью к терморadiационным воздействиям обладают разности апатита с наименьшим содержанием примесей  $TR$  и минимальными структурными нарушениями. В данном случае особенно интенсивны низкотемпературные пики, обусловленные изолированными или слабо

скомпенсированными решеточными центрами типа  $PO_4^{4-}$ . Вариации в способах компенсации таких центров определяют изменчивость их энергетических параметров и соответственно разную их термическую устойчивость, выражающуюся в количестве пиков ТЛ. В спектрах ТЛ апатита этой группы часто фиксируется минимальное число центров излучения ( $Mn^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ), что связано с ограниченными возможностями миграции энергии возбуждения и концентрационного тушения вследствие низкого содержания примесных ионов. Характерной особенностью всех этих разновидностей апатита является также существенно иттриевый состав TR при суммарном содержании  $TR_2O_3$  не более 0,5–1 %. Формально кривые ТЛ апатита этой группы отнесены нами к типу I. Спектры РЛ при этом обладают большим разнообразием, но всегда относительно высокими индикаторными отношениями концентраций центров  $Mn^{2+}/Sm^{3+}$ ,  $Eu^{2+}/Ce^{3+}$  и  $Gd^{3+}/Nd^{3+}$ . К этой группе всегда относятся разновидности апатита с Gd – Tb – Dy и Mn – P – типами спектров РЛ (см. рис. 85, II, III), представляющие пегматиты с повышенной или существенной редкометалльной минерализацией.

Лишь в случае отсутствия TR в составе апатита, что характерно для комплексных редкометалльных пегматитов с литиево-цезиево-тантало-бериллиевой минерализацией, кривая ТЛ резко упрощается: здесь нет средне- и высокотемпературных пиков и вся светосумма сосредоточена практически в одном пике  $T_5$ . Такая конфигурация кривой ТЛ (на рис. 86, I, кривая I) – надежный типоморфный признак апатита редкометалльного объекта.

Разновидности апатита с большим содержанием изоморфных примесей (более 3–4 %) отличаются минимальной светосуммой и по характеру кривой ТЛ относятся к типу III. Отсутствие низкотемпературных пиков свечения и слабая среднетемпературная ТЛ объясняются эффективными безызлучательными процессами и реабсорбцией в примесных центрах оптического поглощения (центрах окраски). Кроме того, зарядовая компенсация основных излучателей TR в большей степени осуществляется за счет "стабильных" примесных ионов (в частности, ионов щелочных металлов и кремния), чем за счет собственных дефектов. Основную часть светосуммы этих разновидностей апатита составляют высокотемпературные максимумы излучения, интенсивность которых контролируется составом TR и "дефектностью" галлоидной цепочки (изоморфизмом  $O^{2-} \rightarrow F^-$ ). В них отмечается низкая радиационная чувствительность: более или менее значительный прирост светосуммы при рентгеновском облучении наблюдается только после предварительного термического воздействия – прогрева образцов до температуры 500–600 °С. В спектрах естественной ТЛ фиксируются лишь полосы излучения  $Ce^{3+}$ . Все образцы апатита этой группы характеризуются существенно или резко цериевым составом TR при  $\Sigma TR_2O_3 > 2\%$ , повышенным содержанием примесей

Na, K, Si и принадлежностью к пегматитам с минимальной перспективностью в отношении редкометалльной минерализации.

Образцы средней химической сложности, условно оцениваемой по содержанию  $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3 \approx 1-1,5\%$ , по характеру ТЛ занимают промежуточное место между описанными выше группами и формально характеризуются кривой ТЛ типа II. Для них характерно наличие интенсивных пиков  $T_6$  и  $T_7$ , связанных локально скомпенсированными  $\text{PO}_4^{4-}$ - и  $\text{PO}_4^{2-}$ -центрами и обладающих пониженной радиационной чувствительностью. В спектрах ТЛ этих образцов апатита фиксируется излучение  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ .

Из приведенных примеров следует, что исследование термолюминесцентных характеристик природного апатита позволяет достаточно определенно оценить кристаллохимические особенности изучаемых образцов, являющихся основой для последующего типоморфного (генетико-информационного) анализа.

Химический состав апатита довольно контрастно отражает геохимическую обстановку и температурные условия минералообразования. В относительно жестких термодинамических условиях, которым соответствует образование пегматитов редкоземельной формации, апатит накапливает редкоземельные элементы преимущественно цериевого состава. При этом комплекс ОАЦ представлен исключительно ионами TR:  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  (основные) и  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  (дополнительные, второстепенные); излучение  $\text{Mn}^{2+}$  почти не наблюдается или несколько возрастает от более щелочных типов объектов к кислым, в полном соответствии с поведением марганца как элемента-примеси.

Эволюция пегматитового процесса как в межформационном масштабе, так и в конкретном пространственно-временном развитии, связанном с понижением общего содержания TR и усилением роли элементов иттриевой подгруппы, проявляется в относительном составе центров излучения, в уменьшении концентрации  $\text{Sm}^{3+}$ - и  $\text{e}^{3+}$ -центров и усилении свечения  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$ . При минимальных содержаниях TR и существенно иттриевом их составе в спектре РЛ резко проявляются линии  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$ . Параллельно уменьшению роли  $\text{Ce}^{3+}$ - и  $\text{Sm}^{3+}$ -центров увеличивается концентрация  $\text{Mn}^{2+}$ -центров.

Предельным в эволюционном отношении является комплекс центров в апатите из редкометалльных пегматитов. Здесь нет редкоземельных излучателей, но резко, в десятки раз возрастает излучение ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . При этом концентрации  $\text{Mn}^{2+}$ -центров закономерно повышаются от ранних генераций апатита к поздним, несмотря на столь же закономерное уменьшение содержания Mn в нем. Еще одной характерной особенностью апатита из редкометалльных пегматитов является наличие  $\text{Fe}^{3+}$ -центров и решеточных фосфорно-кислородных центров.

Таким образом, эволюционную цепь изменения люминесцентных

характеристик апатита можно охарактеризовать тремя существенно различными типами комплексов центров излучения: начальный "редкоземельный" — церий-самариевый; промежуточный "иттриевый" — тербий-диспрозиевый и предельный "редкометалльный" — марганцевый.

Для количественного контроля эволюционной позиции апатита в качестве индикаторных можно использовать отношения концентрации центров:  $Mn^{2+}/Sm^{3+}$ ,  $Eu^{2+}/Ce^{3+}$ ,  $Mn^{2+}/Dy^{3+}$  в зависимости от геохимической специфики исследуемого объекта.

Термолюминесцентные свойства апатита также подчинены особенностям изменения его состава. Для разностей из существенно редкоземельных пегматитов характерен тип кривых ТЛ с высокотемпературными пиками в области 440–500 °С, для апатита из редкометалльных пегматитов — наличие единственного "марганцевого" пика при 220 °С.

### ФЛЮОРИТ

Природный флюорит, образуя кристаллы с определенными дефектами кристаллической решетки, отражает сложнейшие сочетания различных параметров минералогенеза. Флюорит проходит через все основные этапы и стадии минералообразования в земной коре — от магматической кристаллизации до низкотемпературных гидротермальных образований и продуктов осадочной кристаллизации. Он распространен в самых разнообразных типах пород, руд и других минеральных ассоциациях. Это обуславливает как сложность задачи изучения природного флюорита, так и несомненную ее актуальность.

Типоморфные особенности флюорита явились предметом детального изучения, включая экспериментальные исследования его физических свойств и опыты по гидротермальному синтезу этого минерала. Все исследователи, изучавшие месторождения флюорита, отмечали чрезвычайное разнообразие его типоморфных признаков, в том числе окраски и люминесценции [44], которые обусловлены наличием примесей и точечных дефектов (электронно-дырочных центров) и варьируют в зависимости от типов и концентраций хромофорных и люминофорных центров. Эти наблюдения привели к однозначному выводу о связи окраски и люминесценции флюорита с физико-химическими условиями его образования.

Спектры РЛ несут огромную информацию о составе, форме и структурных особенностях вхождения примесных ионов (в основном,  $Mn$  и  $TR$ ) и  $V_K$ -,  $M$ -центров, представляющих собой структурные дефекты. Явление многоцентровости у природного флюорита выражено в значительно более яркой форме по сравнению с другими минералами

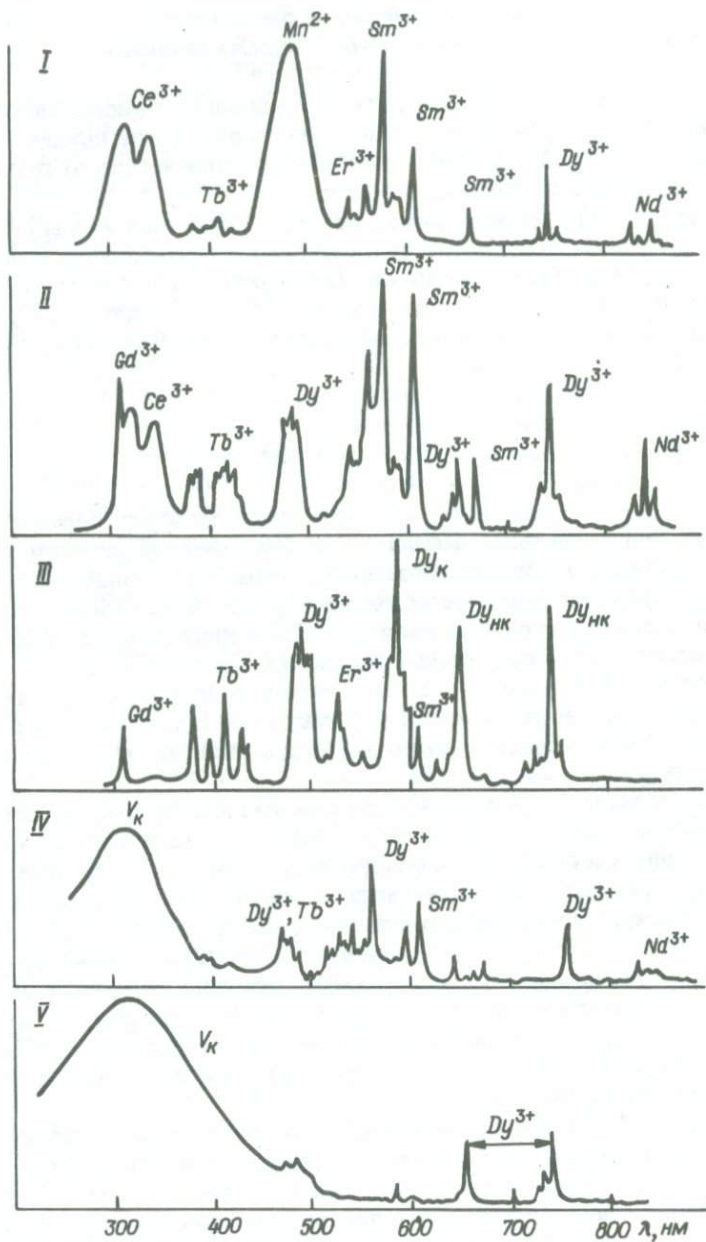


Рис. 87. Типичные спектры РЛ флюорита

редкометалльных пегматитов (полевым шпатом, кварцем и др.), в связи с чем спектры РЛ флюорита представляют собой сложный набор полос и линий  $TR^{3+}$ -центров излучения, типизацию которых наиболее удобно проводить по характерному набору или композициям соответствующих центров.

Как показали исследования [44], появление полос этих центров в спектрах генетически различных образцов и соотношения их интенсивностей в каждом конкретном случае — результат сложного взаимодействия многих факторов, из которых как главные можно выделить температуру и окислительно-восстановительную обстановку минералообразующей среды, состав и концентрацию в среде ионов TR, термическую и радиационную историю минерала.

В результате изучения спектральных характеристик РЛ флюоритов из гранитных пегматитов удалось наметить четкие границы смены наборов (композиций) центров излучения как при переходе от одной его генерации к другой (внутриформационная типизация), так и характерные составы центров для каждого типа пегматита в целом.

В общем можно выделить пять типов спектров РЛ с преобладанием по интенсивности излучения определенных примесных центров. При типизации учитывалось, что далеко не все образцы флюорита обладали аддитивными свойствами люминесценции. Это связано в первую очередь с разной структурной (примесной и собственной) дефектностью кристаллов. Хотя большинство природных кристаллов флюорита из различных гранитных пегматитов и относится к так называемым разбавленным системам (концентрация суммы примесных ионов TR порядка  $10^{-2} - 10^{-1} \%$ ), нельзя с уверенностью говорить о линейном изменении интенсивности линий излучения различных центров в больших концентрационных пределах, поскольку в природных "многоцентровых" кристаллах широко развиты коллективные взаимодействия центров, приводящих к сенсбилизации (усилению) и процессам тушения люминесценции.

Характер и степень проявления неаддитивных свойств, представляющих собой результат взаимодействия ОАЦ в каждом конкретном случае, трудно учесть, в связи с чем мы оперируем значениями не концентраций, а интенсивностей линий в спектрах РЛ, выраженных в относительных единицах.

Таким образом, по определению относительных интенсивностей центров излучения можно выделить спектры РЛ, в которых преобладает излучение:

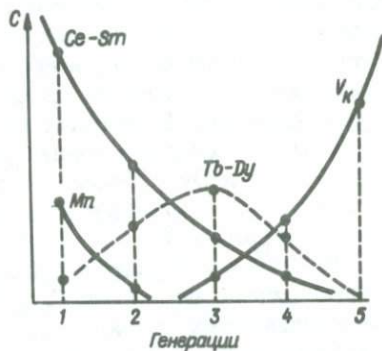


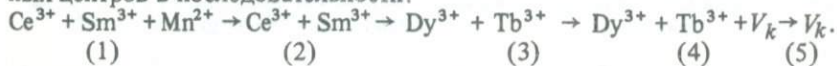
Рис. 88. Схематическая эволюция состава центров РЛ флюорита в пегматитовом процессе (1-5 — последовательные генерации)

- 1)  $Ce^{3+}$  (320, 340 нм),  $Sm^{3+}$  ( $Sm_k^{3+}$  — 568 нм,  $Sm^{3+} \cdot F_i$  — 605 нм) и  $Mn^{2+}$  (480 нм); в подчиненном положении — центры  $Er^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  (рис. 87, I);
- 2)  $Ce^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ; в подчиненном положении  $Gd^{3+}$  (312 нм),  $Tb^{3+}$  (линии в области 380–500 нм),  $Dy^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  (рис. 87, II);
- 3)  $Tb^{3+}$  (380, 418, 437, 484 нм),  $Dy^{3+}$  (478, 668, 758 нм); в подчиненном положении —  $Gd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  (рис. 87, III);
- 4)  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $V_k$ -центр (297 нм); в подчиненном положении —  $Gd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  (рис. 87, IV);
- 5)  $V_k$  — центр; полосы и люминесцентные центры не наблюдаются (рис. 87, V).

И в качественном наборе центров излучения и в соотношении их концентраций наблюдается вполне закономерная эволюция, прослеживаемая как в формационном аспекте, т.е. в связи с глубиной, температурой образования и геохимической спецификой, так и в пространственно-временном развитии пегматитового процесса. Характер эволюции в обоих случаях одинаков и связан в первую очередь: 1) с общим уменьшением содержания TR в минерале и изменением его состава в сторону повышения роли иттриевой подгруппы; 2) с уменьшением концентрации  $Mn^{2+}$ -центров, контролирующих глубину кристаллизации; 3) с увеличением концентрации решеточных  $V_k$ -центров.

В более конкретном виде вариации спектра люминесценции выглядят следующим образом. Для высокоредкоземельных разновидностей флюорита, кристаллизующихся при высоких температурах в спектрах РЛ, интенсивно проявлено излучение  $Ce^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ . Такие спектры характерны для флюорита из наиболее глубоких редкоземельных пегматитов. С уменьшением давления и температуры кристаллизации в первую очередь падает концентрация  $Mn^{2+}$ -центров и в дальнейшем —  $Ce^{3+}$ - и  $Sm^{3+}$ -центров. При этом возрастает относительная концентрация TR иттриевого состава, что проявляется (как и в случае апатита) в усилении излучения  $Tb^{3+}$  и  $Dy^{3+}$ . Спектры такого типа характерны для флюорита из пегматитов мусковитовой и хрустальной формаций. Дальнейшее падение содержания TR сопровождается ростом концентрации  $V_k$ -центров при постоянном исчезновении излучения  $Tb^{3+}$  и  $Dy^{3+}$ . Такое предельно простое одноцентровое излучение характеризует флюорит из редкметалльных пегматитов, практически не содержащих TR.

“Редкоземельно-редкометалльную” эволюцию спектра РЛ флюорита можно представить в виде упрощенной схемы, учитывающей вариации концентраций основных или индикаторных центров (рис. 88). Отдельные стадии этой эволюционной цепи удобно соотносить с пятью характерными типами спектров, выделенных по составу индикаторных центров в последовательности:



Реально (учитывая пространственно-временную протяженность образования минерала) его генетическая позиция оценивается по отрезку, занимаемому всеми или отдельными его генерациями на предлагаемой схеме. В качестве численных характеристик такой позиции можно использовать следующие индикаторные отношения концентраций центров:  $Ce^{3+}/Mn^{2+}$ ,  $Sm^{3+}/Mn^{2+}$ ,  $Dy^{3+}/Sm^{3+}$ ,  $V_k/Dy^{3+}$ ,  $V_k/Tb^{3+}$ .

### ТОПАЗ

Топаз наиболее распространен в пегматитах камерного типа — металлогенически неспециализированных (Украина) или существенно литиевых (Восточная Сибирь), где образует кристаллы или друзы в пустотах. Реже встречается в редкоземельных (Урал) или редкометалльных пегматитах (Восточная Сибирь) и совершенно не характерен для мусковитовых. Образование топаза происходит обычно одноактно на заключительной стадии пегматитового процесса и сопряжено с самыми поздними генерациями сквозных минералов — полевых шпатов, кварца, берилла, турмалина, лепидолита.

В химическом отношении топаз относительно стерилен и содержание примесей в нем обычно не достигает процента. Тем не менее он обладает морфологическим разнообразием и особенно широкой гаммой окрасок, что предполагает высокую микроструктурную чувствительность минерала к физико-химическим факторам кристаллизации.

В области оптической спектроскопии наиболее глубоко изучена природа многообразия окраски топаза, что определяется ее геммологическим значением. В ограниченном числе исследований стационарной люминесценции [3, 30, 119] содержатся неполные, не всегда согласующиеся данные. Более детально исследована ТЛ в связи с вариацией природной и радиационно-индуцированной окрасок [80]. Нужно

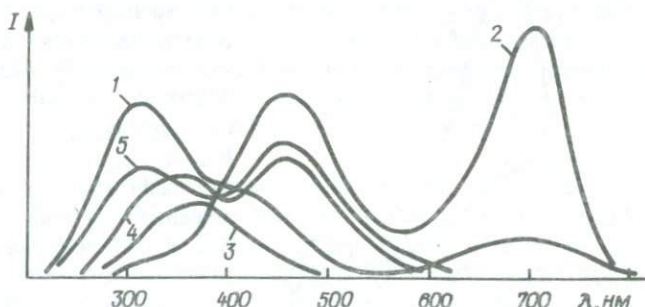


Рис. 89. Спектры РЛ разноокрашенных разновидностей топаза: 1 — розовый дымчатый (Украина); 2 — голубой (Урал); 3 — то же (Восточная Сибирь); 4 — то же (Памир); 5 — желтый (Памир)

отметить, что в случае топаза построение структурно-химических моделей ОАЦ, предполагающее в первую очередь контроль вариации люминесцентных характеристик в связи с составом и изменением количественного содержания примесей, осложняется незначительностью последних.

Безусловно, верной идентификацией представляется лишь установление излучения  $\text{Cr}^{3+}$  в ФЛ и РЛ [119] у топаза гидротермального происхождения. В топазе из гранитных пегматитов СССР такие центры не фиксировались, что соответствует общей незначительной роли хрома, особенно на заключительных стадиях кристаллизации.

При фотовозбуждении топаз из пегматитов обычно не люминесцирует. В голубых зонах двухцветных дымчато-розовых и голубых кристаллов из камерных пегматитов Украины иногда наблюдается бледно-зеленое свечение. Спектр излучения представлен очень широкой размытой полосой. Рентгеновскими лучами такое свечение не возбуждается, что позволяет отнести его к неструктурным молекулярным комплексам, сорбированным кристаллами.

Все исследованные разновидности топаза из пегматитов обладают достаточно интенсивным свечением РЛ и существенно более высоким, чем топаз грейзенного типа. Как правило, превалирует излучение

в коротковолновой фиолетово-синей области. Почти всегда оно представлено двумя широкими полосами: первая в области 310–350 нм с варьирующим положением максимума и вторая с довольно стабильным — в области 440–460 нм. Положение максимума первой полосы характерно для региона с развитием камерных пегматитов: в топазе из пегматитов северо-западной части Украины — 310–320 нм, центральной части — 330 нм. В разноокрашенных образцах топаза из Памира положение полосы 310–320 нм соответствует желтоватым кристаллам и  $\lambda_{\text{max}} = 350$  нм — голубым (рис. 89). Полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 295$  нм, описанная в работе [30] и отнесенная к

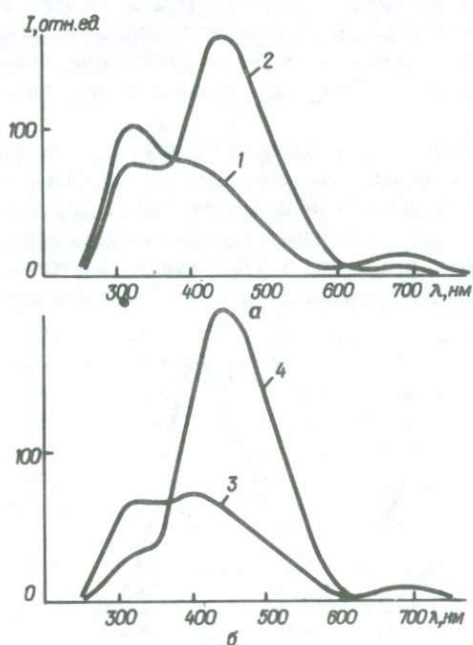


Рис. 90. Спектры РЛ зонально окрашенных кристаллов (а, б) топаза: 1 — бесцветный; 2 — голубой; 3 — дымчато-розовый; 4 — голубой

F-центру, нами ни в одном топазе не обнаружена. О принадлежности полос к одному типу излучающих центров свидетельствует одинаковый довольно редкий "отрицательный" характер кинетики свечения (затухание от определенного максимального до установившегося значения). Такой кинетикой обладают, например, Si-центры в полевых шпатах. Ширина, непостоянство спектрального положения и терморрадиационная неустойчивость полосы предполагают решеточный характер центра излучения, вероятнее всего типа Si ( $O^*$  в обозначениях работы [30]).

Наиболее высокие концентрации Si-центров фиксируются в бесцветных разностях топаза (из пегматитов северо-западной части Украины), минимальные — в голубых любой региональной принадлежности. Дымчато-розовый топаз занимает промежуточное положение (рис. 90).

Вторая основная полоса излучения в сине-голубой области спектра ( $\lambda_{\max} = 440-460$  нм) характеризуется "положительной" кинетикой разгорания РЛ, аналогично Al-центрам в силикатах, наличие которых в топазе проблематично. Для всех образцов топаза из камерных пегматитов концентрация этих центров максимальна для голубых разностей, в которых она существенно превалирует над концентрацией Si-центров, что четко проявляется при исследовании зонально окрашенных кристаллов (см. рис. 90). Установление структурно-химической модели "голубых" центров (несомненно решеточного типа) требует дальнейших исследований. Проведенные нами сопоставления концентраций "голубых" центров с содержанием Ti ( $Ti^{4+}$  в позиции  $Al^{3+}$ , в соответствии с работой [30]) на серии разноокрашенных кристаллов не дали никакого определенного результата.

Специфическим спектром РЛ обладает голубой топаз из петалитовых пегматитов Восточной Сибири (тип III\*), у которого коротковолновое излучение представлено лишь одной полосой с  $\lambda_{\max} = 370$  нм (кривая 3, рис. 89). Основное отличие этого центра от обычных Si-центров — "положительная" кинетика разгорания РЛ. Возможно, в данном случае дефект заряда на кремнекислородных тетраэдрах имеет противоположный знак ( $SiO_4^{5-}$  вместо  $SiO_4^{3-}$ ) и соответственно иной характер рекомбинационного процесса. Это обстоятельство имеет значение для типоморфного анализа при сопоставлении степени специализации пегматитов. В данном плане представляет интерес сравнительный анализ содержаний в топазе Ca, с одной стороны, и Li, Rb — с другой.

К примесным ОАЦ в топазе относятся ионы  $Fe^{3+}$ , излучающие в области  $\lambda_{\max} = 690-705$  нм. В топазе из пегматитов, не имеющих металлогенной специализации, концентрация центров обычно невелика. Сравнение разноокрашенных образцов топаза из пегматитов северо-западной части Украины показало, что большие концентрации фиксируются в розовых и бесцветных кристаллах, несколько меньшие — в голубых. Относительно высокая концентрация  $Fe^{3+}$ -центров обнаружена лишь в голубом топазе из литиевого пегматита Урала (рис. 89, кривая 2), что

может иметь определенное типоморфное значение. Стабилизация значительного количества  $\text{Fe}^{3+}$ -центров (в позиции  $\text{Si}^{4+}$ ) требует определенного гетеровалентного изоморфизма в позиции основного катиона  $\text{Al}^{3+}$  или наличия интерстициальных ионов (в рассматриваемом случае можно предположить ион  $\text{Li}^+$ , имеющий небольшой размер).

В целом рентгенолюминесцентные особенности топаза довольно изменчивы, но практическое использование их при изучении пегматитов весьма ограничено из-за его положения в пегматите и незначительной распространенности. Более интересным представляется использование люминесцентных характеристик топаза при онтогеническом анализе, для которого кристаллы, обладающие сложной и тонкой зональностью, представляют собой благодатный материал.

Исследования термолюминесцентных свойств топаза достаточно подробно рассмотрены в работе [80] на примере разноокрашенных кристаллов из камерных пегматитов Украины. Установлено, что конфигурация кривых ТЛ усложняется от однопиковой у дымчато-розовых образцов ( $T_1 = 220^\circ\text{C}$ ) к двухпиковой ( $T_1$  и  $T_2 = 280^\circ\text{C}$ ) у голубых и до трехпиковой (с  $T_3 = 345^\circ\text{C}$ ) у бесцветных. Светосумма возрастает в ряду окрасок: голубая – бесцветная – розовая.

ПОЛЛУЦИТ

Являясь типоморфным минералом комплексных сложно дифференцированных пегматитов слитиево-бериллиево-цезиево-танталовой минерализацией, поллуцит имеет и самостоятельное важное значение как источник Cs. Кристаллизуется всегда на заключительных стадиях минералообразования и представлен обычно мелкозернистыми или стекловидными агрегатами, реже хорошо образованными кристаллами [88, 110]. Ассоциирует с полихромным турмалином, лепидолитом, цезиевым бериллом, альбитом, кварцем, монтебразитом и танталовыми минералами. В образцах из пегматитов СССР почти всегда содержит микровключения кварца, альбита, сподумена, лепидолита, суммарное количество которых может достигать 12–15 % [110]. Это затрудняет оценку истинного структурно-химического состояния минерала.

Основные люминесцентные свойства поллуцита достаточно подробно описаны в работах [30, 85]. Несмотря на относительно сложный характер спектров РЛ (рис. 91), лишь одну полосу излучения с  $\lambda_{\text{max}} = 310\text{--}320$  нм можно безусловно отнести к свечению собственно поллуцита. Центром излучения является ион  $\text{Tl}^+$ , замещающий Cs. Положение полосы несколько варьирует в разных образцах, что можно связать с положением  $\text{Tl}^+$  в полевых шпатах и слюдах, содержащих-

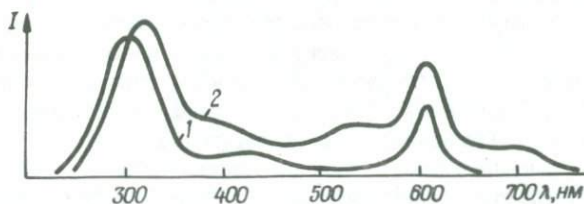


Рис. 91. Типичные спектры РЛ поллуцита из пегматитов:  
1 – Канады; 2 – Северо-Запада СССР

ся в виде включений. Люминесцентный контроль при последовательной очистке поллуцита от примесей показал, что в спектре РЛ практически всегда фиксируется излучение сподумена ( $Mn^{2+}$ -, Si-центры) и альбита ( $Mn^{2+}$ -,  $Fe^{3+}$ - и Al-центры). Излучение же  $Tl^+$  достаточно смещено в длинноволновую область спектра по сравнению с полевыми шпатами и слюдами и явно интенсивнее, чем возможное свечение посторонних минеральных включений. Излучение  $Tl^+$  можно рассматривать в качестве надежного диагностического признака минерала, обнаружение которого очень важно при оценке потенциальной практической ценности пегматита в отношении Cs и Ta.

Исследование поллуцита из пегматитов разных регионов (Канада, Восточный Казахстан, Северо-Запад СССР) показали, что его рентгенолюминесцентные свойства подобны и основные различия определяются составом трудноотделимых примесных минералов (особенно интенсивно люминесцирующим сподумена или альбита).

Отдельные выделения поллуцита люминесцируют при фотовозбуждении слабо-зеленым цветом. В работе [30] такое свечение у поллуцитов Восточной Сибири связывается с наличием неструктурных сорбированных веществ. Нами подобное свечение наблюдалось в отдельных образцах из пегматитов Северо-Запада СССР.

На кривых природной ТЛ поллуцита установлены всего два относительно малоинтенсивных пика — основной и превалирующий  $T_2 = 290-310$  °С и нерегулярный (возможно, альбитовый)  $T_1 = 220$  °С. Температурное положение пиков неспецифично и не позволяет использовать термолюминесцентные характеристики с диагностической целью.

Практическое значение люминесцентных характеристик поллуцита определяется прежде всего их диагностической ролью и потенциально возможным технологическим применением при оценке состава и содержания минеральных включений по соотношениям концентраций разнофазных ОАЦ в рудных выделениях или агрегатах.

## ПЕТАЛИТ

Будучи относительно редким типоморфным минералом редкометалльных пегматитов, петалит чаще всего встречается в их полидифференцированных типах (III\*) в ассоциации с цветным турмалином, сподуменом, альбитом и кварцем. В отдельных случаях его широкое распространение дало основание для выделения самостоятельного минералогического типа редкометалльных пегматитов — петалитового [89, 92]. Встречается петалит и в существенно литиевых альбит-сподуменовых пегматитах [87].

В первых исследованиях люминесценции петалита [30, 85] было установлено: отсутствие ФЛ, связанной с собственными структурными образованиями, и наличие регулярного излучения РЛ решеточных центров в области 420 нм (Si- или Al- центров) и в отдельных случаях —

в области 250–290 и 360 нм, также относимого к безактиваторному типу. В наших исследованиях серии образцов петалита из пегматитов Восточного Казахстана, Восточной Сибири и Украины указанные излучающие центры не зафиксированы.

Сине-фиолетовое излучение ( $\lambda_{\text{max}} = 420\text{--}430$  нм,  $\delta = 115$  нм) установлено во всех образцах (рис. 92) и ввиду сквозного характера может рассматриваться как диагностическое. Специфично и довольно длительное (относительно аналогичных центров в других минералах) разгорание свечения. Спектральное положение полосы позволяет при выборе модели отдать предпочтение типу Al-центров. В спектрах РЛ хорошо просвечивающих бесцветных кристаллов из петалитовых пегматитов этот центр излучения практически единственный, что свидетельствует, пожалуй, о высокой чистоте минерала. Более сложными спектрами характеризуется петалит из пегматитов Восточного Казахстана (III\*) и Украины (III). В обоих генетических типах минерала установлено излучение в области 590–605 нм, по всем характеристикам (спектральное положение, кинетика разгорания, полуширина полосы) сопоставимое с излучением  $\text{Mn}^{2+}$ . Структура петалита однозначно предполагает тетраэдрическую координацию Mn в позициях Li или Al, для которой можно было бы ожидать более коротковолнового положения полосы.

Эксперимент по твердофазной диффузной активации марганцем петалита из пегматитов Восточной Сибири, не имеющего примесных центров излучения, дал несколько неожиданный результат. Активаторное излучение зафиксировано в виде довольно интенсивной полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 640$  нм ( $\delta = 120$  нм) – кривая 3' (см. рис. 92), т.е. существенно смещено в длинноволновую область. По-видимому, если принять марганцевую модель центра в обоих случаях, механизм выбора ионом  $\text{Mn}^{2+}$  структурной позиции в природных (рост кристалла) и эк-

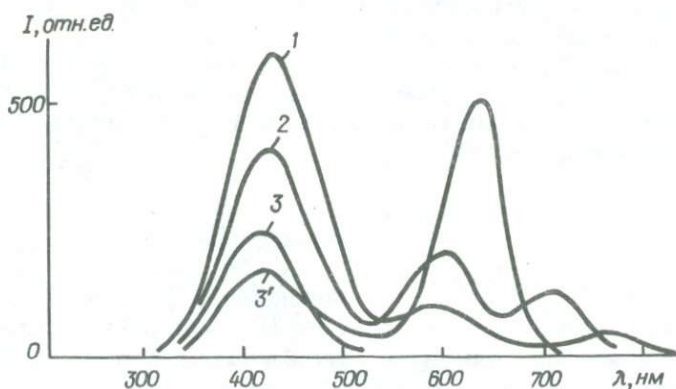


Рис. 92. Типичные спектры РЛ природных (1–3) и активированного (3') образцов петалита из пегматитов: 1 – Украины; 2 – Восточного Казахстана; 3, 3' – Восточной Сибири

спериментальных (твердофазная диффузия) условиях различен. Поскольку при диффузном механизме размеры полиэдров и иона-активатора имеют определяющую роль, наиболее вероятным в этом случае представляется вхождение Mn в литиевый тетраэдр, имеющий большие размеры и более слабые внутренние силы связи. Модель центра, излучающего в области 590–605 нм, требует дополнительного изучения, что осложнено отсутствием ФЛ и соответственно трудностью регистрации спектра оптического возбуждения, дающего возможность однозначной идентификации.

В самой длинноволновой области спектра казахстанских и украинских образцов петалита установлены две полосы: первая с  $\lambda_{\max} = 690\text{--}705$  нм характерна для комплексных редкометалльных пегматитов Восточного Казахстана (тип III\*) и вторая с  $\lambda_{\max} = 765\text{--}770$  нм — для петалитов (розовых и бесцветных) из альбит-сподуменовых пегматитов Украины (тип III). Для обеих полос наиболее вероятной представляется модель  $\text{Fe}^{3+}$ -центров. Смещение полос, возможно, контролируется степенью совершенства состава и упорядоченностью структуры минерала, как это наблюдается в полевых шпатах. Можно отметить, что в кристаллах или агрегатах с розовой окраской концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ -центров обычно выше, чем в бесцветных.

Таким образом, комплекс излучающих ОАЦ и их параметры в петалите обладают определенной сложностью и вариация его состава может быть сопоставлена с определенными генетическими типами пегматита, т.е. использоваться в качестве типоморфных характеристик. Отсутствие  $\text{Fe}^{3+}$ -центров в этом плане выделяет разновидности петалита, относящиеся к существенно редкометалльным пегматитам специфического петалитового типа. Длинноволновое излучение  $\text{Fe}^{3+}$  отличает петалит из пегматитов с чисто литиевой геохимической специализацией. Конфигурация спектра РЛ петалита служит хорошей диагностической характеристикой, четко отличающей его, например, от внешне похожего микроклина.

Природная ТЛ петалита проявлена относительно слабо и практически не варьирует у образцов из разных пегматитов. Основная часть светосуммы высвечивается в пике  $330^{\circ}\text{C}$ . Изредка фиксируется низкотемпературный пик  $130^{\circ}\text{C}$ .

## МОНТЕБРАЗИТ

Фторгидрофосфаты лития и алюминия в редкометалльных пегматитах обычно представлены монтебразитом — типоморфным минералом с преобладанием гидроксильной группы над фтором. Монтебразит входит в разные парагенетические ассоциации, но в наибольшей степени развит в центральных частях структурно дифференцированных объектов в комплексе с наиболее поздними генерациями кварца, альбита, сподумена, берилла и турмалина.

При изучении пегматитового процесса минерал рассматривается как чувствительный индикатор режима летучих компонентов (отношение F/OH [29]).

Предшествующими люминесцентными исследованиями (РЛ) установлены примесные  $Mn^{2+}$ - и  $Fe^{3+}$ -центры излучения [119], а также сквозной решеточный центр излучения в области 425–450 нм [30, 84]. Мы изучили три серии образцов монтебразита из комплексных редкометалльных пегматитов Северо-Запада СССР, Восточного Казахстана и Восточной Сибири.

Хотя при фотовозбуждении заметной люминесценции во всех случаях обнаружено не было, излучение РЛ минерала оказалось довольно интенсивным и варьирующим по составу. Все без исключения образцы обладали сильным излучением в сине-фиолетовой области спектра, представленным широкой полосой, положение максимума которой варьирует от 430 до 480 нм, оставаясь стабильным в пределах определенного генетического типа рассматриваемых пегматитов (рис. 93). В петалитовых пегматитах Восточной Сибири  $\lambda_{max} = 430$  нм, в комплексных поллуцитсодержащих объектах Северо-Запада СССР – 450 нм и в аналогичных телах Восточного Казахстана – 480 нм. Отсутствие видимой структуры полос, примерно постоянная ширина и идентичная кинетика разгорания излучения позволяют считать, что во всех случаях наблюдается один и тот же решеточный тип ОАЦ, модифицированный специфическими для типа объектов факторами состава минерала (возможно, соотношением F/OH). По всем характеристикам этот центр аналогичен наблюдаемому в "марганцевом" апатите из редкометалльных пегматитов решеточному Р-центру.

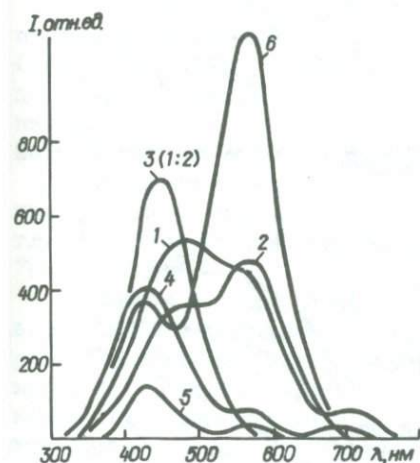


Рис. 93. Спектры РЛ монтебразита из редкометалльных пегматитов: 1, 2 – Восточного Казахстана; 3 – Северо-Запада СССР; 4–6 – Восточной Сибири

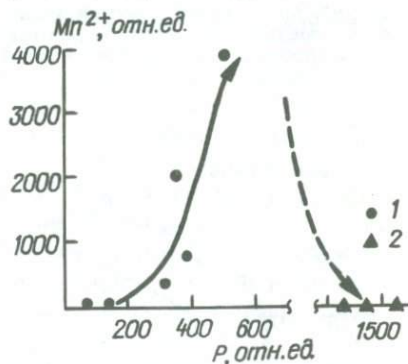


Рис. 94. Соотношение концентраций Р- и  $Mn^{2+}$ -центров РЛ в монтебразите: 1 – из петалитовых пегматитов Восточной Сибири; 2 – из поллуцитосодержащих пегматитов Северо-Запада СССР

Из примесных центров излучения максимальными концентрациями характеризуются ионы  $Mn^{2+}$  в позиции  $Al^{3+}$ , которым соответствует полоса с  $\lambda_{max} = 570$  нм. Относительно невысокая концентрация ионов  $Fe^{3+}$  (в фосфорно-кислородных тетраэдрах), излучающих в области 700–710 нм, установлена лишь в отдельных образцах.  $Mn^{2+}$ -центры отмечаются во всех образцах из пегматитов Восточного Казахстана

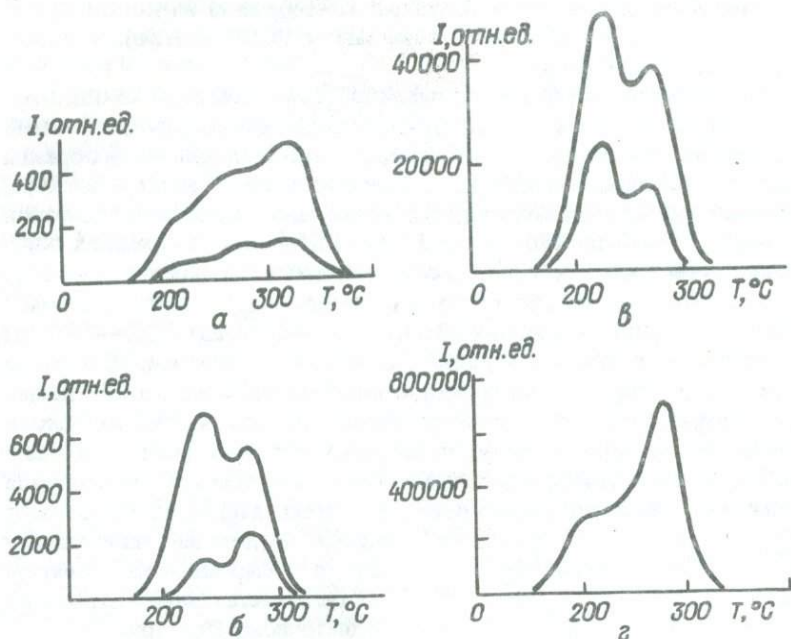


Рис. 95. Эволюция ТЛ в монтебразите: а–в – последовательные минеральные ассоциации в пегматите Восточной Сибири; г – монтебразит из пегматита Северо-Запада СССР

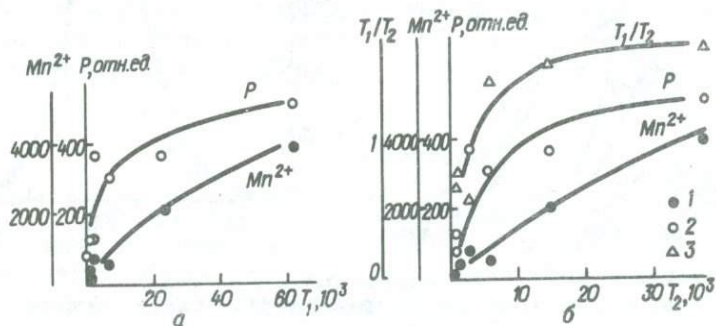


Рис. 96. Соотношение интенсивностей пиков ТЛ  $T_1$  (а) и  $T_2$  (б) с концентрациями  $Mn^{2+}$ - (1), Р-центров (2) и отношением  $T_1/T_2$  (3) в монтебразите Восточной Сибири

и Восточной Сибири. Показательно, что оба примесных центра отсутствуют в монтебразите из резко дифференцированных пегматитов Северо-Запада СССР, отличающемся высокой видимой чистотой молочно-белых кристаллов.

В целом комплекс излучающих ОАЦ в монтебразите по составу полностью соответствует такому у апатита из этих же пегматитов (Р-,  $Mn^{2+}$ - и  $Fe^{3+}$ -центры), но существенно отличается соотношением их концентраций. В апатите во всех случаях резко доминирует излучение  $Mn^{2+}$  с подчиненной ролью остальных центров. Это вполне соотнобразуется с кристаллохимическими различиями минералов — прежде всего с предпочтительностью изоморфизма  $Ca^{2+} - Mn^{2+}$  перед  $Al^{3+} - Mn^{2+}$ .

Соотношение концентраций Р- и  $Mn^{2+}$ -центров, прослеженное для серии образцов из Восточной Сибири, отобранных из разных минеральных ассоциаций, имеет сложный характер (рис. 94). В ряду последовательных генераций возрастает отношение концентраций центров  $Mn^{2+}/P$ , достигая максимальных значений в ассоциациях с цезиевым бериллом и лепидолитом. Отношение  $Mn^{2+}/P$  для данного типа пегматитов является, по-видимому, индикатором развития пегматитового процесса. Положение фигуративных точек монтебразита из более высокоразвитых поллуцитоносных пегматитов Северо-Запада СССР на этой же диаграмме (тройное увеличение концентрации Р-центров при отсутствии  $Mn^{2+}$ ) позволяет предположить дальнейшую гипотетическую тенденцию эволюции рентгенолюминесцентных характеристик монтебразита, показанную на рис. 94 штриховой кривой.

Кривые природной ТЛ монтебразита представлены относительно простым сочетанием двух пиков:  $T_1 = 220-230$  °С и  $T_2 = 270-280$  °С. Светосумма природной ТЛ при этом варьирует очень широко — в пределах трех порядков. У образцов со слабой ТЛ наблюдается дополнительный пик  $T_3 = 320$  °С, не фиксируемый в образцах с сильной ТЛ, возможно из-за перекрытия пиком  $T_2$ .

Спектральный состав ТЛ в основных пиках  $T_1$  и  $T_2$  резко различен: в первом доминирует излучение  $Mn^{2+}$ , во втором — Р-центров, т.е. аналогично апатиту пик  $220-230$  °С ( $T_5$ ) является специфически "марганцевым".

Эволюция конфигурации кривых ТЛ (рис. 95) хорошо сопоставима с кривой эволюции рентгенолюминесцентных характеристик на рис. 94. Начальный участок соответствует образцам с низкой ТЛ (пики  $T_1, T_2, T_3$  на рис. 95, а). Рост концентрации Р- и  $Mn^{2+}$ -центров приводит к усилению интенсивностей пиков  $T_1$  и  $T_2$  до средней и сильной (рис. 95, б, в) с превалирующим "марганцевым" пиком  $T_2$ . Конечный участок соответствует образцам с очень высокой интенсивностью ТЛ (у образцов из пегматитов Северо-Запада СССР) и доминирующей ролью "решеточного" пика  $T_3$  в соответствии с исчезновением излучения  $Mn^{2+}$  (рис. 95, г).

Соотношение характеристик РЛ и ТЛ сибирских образцов монтебразита представлено на рис. 96. Очевидно, что эволюция свойств ТЛ

монтебразита в соответствии с развитием пегматитового процесса определяется одновременным ростом пиков  $T_1$  и  $T_2$  при увеличении отношения их интенсивностей  $T_1/T_2$  до определенного максимального значения. В более совершенных кристаллах монтебразита, сопутствующих широко развитой цезиевой и танталовой минерализации (Северо-Запад СССР), отношение  $T_1/T_2$ , перейдя определенный максимум, вновь уменьшается (см. рис. 95, з).

Таким образом, комплекс характеристик РЛ и ТЛ монтебразита представляется довольно интересным как в плане изучения и оценки региональных или геохимических особенностей редкометалльных пегматитов, так и при пространственно-временном контроле развития процесса последовательного минералообразования. В качестве индикаторных характеристик или критериев следует принять концентрацию центров излучения, их количественные соотношения, спектральное положение излучения Р-центров, конфигурацию кривых ТЛ и величину равновесной природной или радиационно-индуцированной светосуммы.

### ЛИТИОФИЛИТ

Литиофилит — минерал из группы фосфатов, типоморфный для литиевых и комплексных редкометалльных пегматитов. Встречается относительно редко и при изучении пегматитов представляет в основном минералогический интерес и как предшественник ряда вторичных минералов, развивающихся по нему.

Люминесцентные характеристики литиофилита даны в работе [84]. Основным доминирующим центром излучения РЛ является ион  $Mn^{2+}$ , которому соответствует полоса с  $\lambda_{max} = 580$  нм (по нашим данным 590–595 нм). Кроме этого центра, связываемого с изоморфным замещением  $Li^+$ , авторами работы [84] предполагается излучение основных катионов  $Mn^{2+}$ , фиксируемое в полосе 620 нм.

На длинноволновом краю полосы излучения  $Mn^{2+}$  зарегистрировано фотолюминесцентное излучение  $Fe^{3+}$ , идентифицированное по характерным переходам  ${}^4T_2(G)$  и  ${}^4T_1(G)$  в спектре возбуждения [84] и регистрируемое нами и в спектрах РЛ в виде довольно слабого сигнала у светлоокрашенного литиофилита из петалитовых пегматитов Восточной Сибири. Таким образом, излучение ионов  $Fe^{3+}$ , связанное с вхождением железа в фосфорно-кислородные тетраэдры, наблюдается уже в трех фосфатных минералах пегматитов (апатите, монтебразите и литиофилите) и может рассматриваться не как экзотическое, а как вполне распространенное явление.

Решеточные центры излучения (аналогичные Р-центрам в апатите и монтебразите) в литиофилите не обнаружены. Это характерно для минерала, в котором ионы переходных элементов (Fe, Mn) являются основными катионами и представляют собой эффективные центры тушения и окраски.

Природная ТЛ проявлена относительно слабо и представлена пиками  $T_1 = 220-230$  и доминирующим  $T_2 = 270-280$  °С.

В целом обращает на себя внимание подобие основных люминесцентных характеристик у изученных фосфатов редкометалльных пегматитов — набор основных центров излучения, совпадение основных пиков ТЛ, развитие и усложнение которых соответствует ряду: литиофилит — апатит — монтебразит. Последовательность ряда определяется повышением роли решеточных центров излучения относительно примесных и усилением ТЛ в соответствии с уменьшением роли Fe и Mn в положении основных катионов структуры: (Mn, Fe) → Ca → Li, Al. На основании этой тенденции можно предположить, что неизученный пока в люминесцентном отношении аксессуарный для редкометалльных пегматитов литиофосфат ( $Li_3PO_4$ ) должен обладать аналогичной и еще более развитой системой ОАЦ.

### ЭВКРИПТИТ

Эвкрипит считался довольно редким типоморфным минералом для комплексных редкометалльных пегматитов до находки значительных проявлений в петалитовых пегматитах Восточной Сибири [57]. В комплексных поллуцитоносных пегматитах Северо-Запада СССР эвкрипит совместно с бериллом, монтебразитом, лепидолитом и поллуцитом сопутствует сподумену и является продуктом его изменения [110, 111]. В петалитовых пегматитах встречается в виде гнезд в блоковых зонах или в кварц-сподуменовых агрегатах, заместивших петалит. Эвкрипит — наиболее низкотемпературное образование из литиевых алюмосиликатов [151].

Специфические диагностические люминесцентные свойства эвкрипитита (интенсивное красное или розовое свечение, наблюдаемое визуально при возбуждении коротковолновым УФ-излучением) отмечались в работах [110, 148]. В первой экспериментальной работе [39] было установлено широкополосное излучение (в спектрах ТЛ) в области

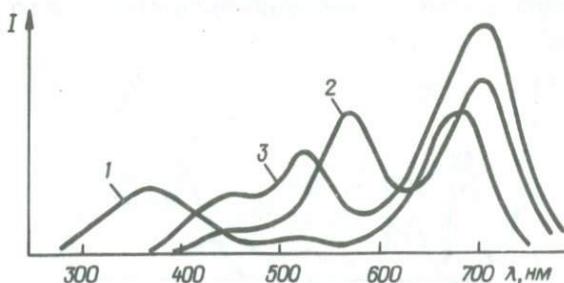


Рис. 97. Спектры РЛ эвкрипитита: 1 — из пегматитов Восточного Казахстана; 2 — из петалитовых пегматитов Восточной Сибири, розовый; 3 — то же, бесцветный

370–380 нм, соответствующее дырочным центрам, регистрируемым методом ЭПР, и излучение в области 700 нм.

Синтез системы  $\text{LiAlSiO}_4$ , активированной Mn, в гидротермальных условиях выявил наличие двух полос излучения при 523 и 690 нм, обладающих независимыми спектрами возбуждения [149]. Отмечалась зависимость соотношения интенсивностей полос от температуры синтеза: при более высоких температурах возрастала роль зеленого свечения.

Исследование спектра возбуждения свечения в длинноволновой полосе [84] позволило идентифицировать центр как ион  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающий Al в тетраэдрической координации. В этой же работе отмечалось наличие полос решеточных центров, к которым кроме полосы 410 нм была отнесена и полоса 520 нм.

Нами исследовался эвкрипит из пегматитов Восточного Казахстана и петалитовых пегматитов Восточной Сибири. В спектрах РЛ (рис.97) постоянно проявляется полоса ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , положение которой различно для рассматриваемых пегматитов — 685 нм для казахстанских и 705 нм для сибирских. Общая конфигурация спектров РЛ обеих серий образцов имеет существенные различия в остальной спектральной области. Полоса излучения с  $\lambda_{\text{max}} = 460$  нм, относимая нами к решеточным Al-центрам, в сибирских образцах фиксируется неизменно, но не обнаружена в восточноказахстанских. В то же время в последних регистрируется полоса 370 нм, характеризующая только этот генетический тип и предположительно отнесенная нами к типу Si-центров.

Полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 520\text{--}530$  нм отмечается в спектрах всех образцов эвкрипита и по спектральному положению с учетом данных для синтетического соединения [149] может быть идентифицирована как ион  $\text{Mn}^{2+}$ , замещающий Li или Al в тетраэдрах. В одном образце розоватого эвкрипита (кривая 2, рис. 97) отмечалась довольно интенсивная полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 570$  нм, отсутствующая во всех остальных разностях. Ее принадлежность остается невыясненной. Возможно, в данном случае фиксируется неконтролируемая микропримесь другого минерала (например, альбита, с которым эвкрипит часто находится во взаимных прорастаниях).

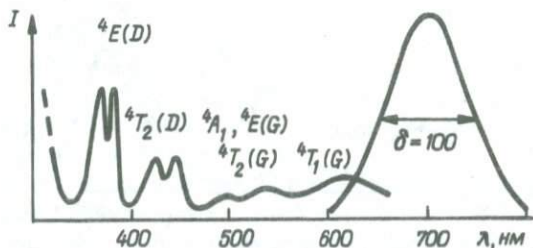


Рис. 98. Спектры возбуждения и излучения люминесценции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в эвкриптите

Природная ТЛ эвкрипитита в двух изучавшихся сериях образцов также существенно различна. Образцы Восточного Казахстана характеризуются кривой ТЛ с одним пиком (330 °С), в сибирских — при относительно слабой светосумме наблюдаются три пика: 230–240, 270–280 и 370–380 °С. В образцах с повышенной концентрацией Al- и Mn<sup>2+</sup>-центров резко возрастает пик 280 °С, перекрывая собой все остальные.

Таким образом, общей особенностью люминесцентных характеристик изученных разновидностей эвкрипитита является относительно интенсивное излучение ионов Fe<sup>3+</sup>. Визуально наблюдаемое излучение этих центров при фотовозбуждении (рис. 98) выделяет эвкрипитит среди других минералов пегматитов и может эффективно использоваться при его диагностике, что существенно для минералогического анализа.

С другой стороны, полный комплекс характеристик ТЛ и РЛ эвкрипитита из разных пегматитов (или с различным способом образования), обладает, по-видимому, вполне определенной специфичностью. Для практического использования системы ОАЦ в рамках типоморфного или генетического анализа следует расширить люминесцентные исследования минерала на большее число его проявлений в различных пегматитах.

ГЛАВА 6

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКОГО  
СОСТОЯНИЯ МИНЕРАЛОВ В ПЕГМАТИТОВОМ ПРОЦЕССЕ**

**КРИТЕРИИ ФОРМАЦИОННОЙ  
ПРИНАДЛЕЖНОСТИ ПЕГМАТИТОВ**

Геохимические особенности пегматитов различных формаций в настоящее время установлены достаточно четко и традиционно определяются, главным образом, по концентрациям малых элементов-примесей в породообразующих и акцессорных минералах. Использование для этой цели люминесцентных характеристик минералов также, хотя и не столь непосредственно, базируется на их примесном составе. Потенциально основная нагрузка при межформационном анализе, естественно, должна лечь на сквозные породообразующие минералы — кварц, микроклин, альбит и мусковит. Из второстепенных минералов пригодными для такого анализа можно считать лишь наиболее часто встречающиеся апатит, гранат, берилл и флюорит. Но ни один из них не проявлен равным образом во всех формационных типах пегматитов. Так, флюорит, за редчайшим исключением, не встречается в редкометалльных пегматитах, апатит и гранат крайне редки и слабо изучены в камерных пегматитах Украины и Центрального Казахстана, берилла обычно нет в редкоземельных пегматитах.

При определении и анализе формационной принадлежности пегматитов широко используется комплекс минералого-геохимических отношений типа  $(Mg + Fe)/Li$ ,  $Ba/Rb$ ,  $K/Rb$ ,  $Zr/Hf$  и т.д., применяемых как к минералам, так и к их ассоциациям или породе в целом (А.И.Гинзбург, Б.М.Шмакин, Н.А.Солодов, В.В.Гордиенко, А.Ф.Соседко и др.). Люминесценция рассматриваемых нами минералов в силу ее природы (см. предыдущие главы) контролируется в основном содержаниями таких элементов-активаторов, как Fe, Mn, TR, фиксируемых непосредственно в качестве центров излучения, и концентрациями Li, Rb, Cs, Tl, индуцирующих в структуре минерала специфические матричные центры излучения. Поэтому формационную эволюцию люминесценции логично сопоставлять с изменением индикаторных отношений  $K/Rb$ ,  $K/Cs$ ,  $K/Tl$ ,  $Rb/Cs$ ,  $TR_{Ce}/TR_{Y}$ ,  $(Mg + Fe)/Li$ .

Минералам из пегматитов редкоземельной формации, образующим-

ся в условиях максимально высоких температур и давлений свойственны крайние (высокие) значения индикаторных отношений, отражающие высокую концентрацию Fe, Mg и TR (особенно цериевой подгруппы) и минимальное содержание редких щелочных элементов. Соответственно и индикаторные люминесцентные характеристики сквозных минералов (кварца, полевых шпатов, мусковита, апатита, граната и флюорита, пригодных для информационного анализа) должны иметь в вариационном ряду крайние значения.

Для полевых шпатов всех составов характерна максимально высокая концентрация  $Fe^{3+}$ -центров и минимальная  $Tl^{+}$ -центров. Постоянное наличие излучения  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{2+}$  (в микроклине за счет пертитовой фазы) следует рассматривать как существенный типоморфный признак полевых шпатов, принадлежащих к пегматитам редкоземельной формации. Для микроклинов характерны довольно высокие концентрации Pb-центров, но они в отличие от  $Fe^{3+}$ -центров в пределах формационного типа связаны с  $Tl^{+}$ -центрами положительной корреляционной связью. Такой характер корреляционной связи для Pb и Tl именно в редкоземельных пегматитах отмечался Б.М.Шамакиным [134, 135].

Общий довольно устойчивый характер РЛ полевых шпатов из пегматитов "чистой" редкоземельной линии резко изменяется в гибридных или переходных — редкометалльно-редкоземельных пегматитах, к которым можно отнести производные щелочных гранитов — амазонитовые пегматиты Кольского п-ова [58]. Повышенные концентрации Rb и Pb, характерные для их состава [74, 75], проявляются в специфическом "амазонитовом" типе спектра РЛ микроклина, отличающемся высокой концентрацией всех центров —  $Tl^{+}$ ,  $AlO_4^{-}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Pb^{+}$ . Необычен в этих объектах и альбит, не имеющий  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{2+}$ -центров, при достаточно высоком содержании TR в пегматите. Последнее, как уже отмечалось, связано, по-видимому, со специфическим способом дифференциации вещества в амазонитовых пегматитах.

Отличительной особенностью кварца из редкоземельных пегматитов является весьма слабое излучение как в РЛ, так и в ТЛ. В составе центров излучения минимальна роль  $AlO_4^{-}$  — Li-центров, увеличивающаяся в зональных телах. В недифференцированных пегматитах РЛ представлена лишь  $AlO_4^{-}$  — Na- и  $Fe^{3+}$ -центрами, т.е. наиболее простым для кварца "высокотемпературным" комплексом центров.

Мусковит из редкоземельных пегматитов, изучавшихся нами, практически не обладает люминесцентными свойствами. Лишь в отдельных образцах из мусковит-редкоземельных пегматитов Украины (тип I<sub>II</sub>) наблюдалось слабое излучение ионов  $Fe^{3+}$ . Не обладает люминесцентными свойствами и гранат, что вполне объяснимо его существенно железистым составом [36, 129]. Потенциально возможная люминесценция  $Mn^{2+}$ -,  $Fe^{3+}$ - и  $TR^{3+}$ -центров потушена железом, содержание которого (в двухвалентной форме) обычно превышает 15–20 %.

Проявления собственно редкоземельной специализации состава пегматита должны в наибольшей степени фиксировать минералы с по-

Типоморфные люминесцентные характеристики сквозных минералов из редкоземельных пегматитов

Минерал	Типоморфные характеристики	
	Рентгенолюминесценция	Термолюминесценция
Микроклин	1. Высокие концентрации Fe- и Al-центров 2. Низкие концентрации Ti-центров 3. Наличие Ce-центров в пергитах	Высокая светосумма
Альбит	1. Высокая концентрация Fe-центров 2. Наличие Ce- и Eu-центров	Низкая светосумма
Кварц	1. Низкая интенсивность люминесценции 2. Преобладание Fe- и Na – Al-центров	1. Низкая светосумма 2. Отсутствие низкотемпературных пиков
Мусковит	1. Низкая интенсивность люминесценции 2. Отсутствие Mn-центров	Низкая светосумма
Апатит	1. Наличие $Sm^{3+}$ , $Ce^{3+}$ , $Nd^{3+}$ , $Eu^{2+}$ -центров 2. Отсутствие Tb <sup>3+</sup> -центров 3. Низкая концентрация Mn <sup>2+</sup> -центров	1. Наличие высокотемпературных пиков 2. Отсутствие низкотемпературных пиков
Гранат	Отсутствие люминесценции	Отсутствие термолюминесценции
Флюорит	Интенсивное излучение	Высокая интенсивность пиков в высокотемпературной области

вышенной люминесцентной чувствительностью к ионам TR, с одной стороны, и относительно маложелезистые – с другой. Такими минералами являются апатит и флюорит. РЛ апатита характеризуется типично редкоземельным набором центров. Отсутствие излучения Tb<sup>3+</sup>, слабое свечение Mn<sup>2+</sup> перекрытое линиями Sm<sup>3+</sup>, позволяют судить о существенно цериевом составе TR.

Флюорит характеризуется центрами излучения преимущественно цериевой подгруппы с преобладанием в спектрах РЛ полос Ce<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> и Nd<sup>3+</sup> (тип спектра Ce – Sm – Nd) [44].

В отношении термолюминесцентных свойств минералы редкоземельных пегматитов могут быть разделены на три группы.

У мусковита и граната природная ТЛ минимальна или отсутствует. Основная причина – низкие концентрации центров излучения (Fe<sup>3+</sup> и Mn<sup>2+</sup>) и повышенная железистость – отражение жестких термодинамических условий.

Вторая группа – кварц и полевые шпаты, излучающие через решеточные AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>-центры. Кварц отличается низкой интенсивностью свечения и отсутствием или слабым проявлением пиков 220–230 °С. Для альбита характерна крайне низкая ТЛ – преимущественно пики 330 и 380 °С. В микроклине, напротив, ТЛ довольно интенсивна, что опре-

деляется, в первую очередь, высокой концентрацией  $\text{AlO}_4^{4-}$ -центров, но какой-либо специфичности набора пиков установить не удалось.

У апатита и флюорита термолюминесцентные свойства определяются в основном ионами редкоземельных элементов. Особенно специфичен характер ТЛ апатита — комплекс высокотемпературных пиков (440–500 °С) при практическом отсутствии средне- и низкотемпературного свечения, что отвечает наиболее жестким условиям образования минерала и существенно цериевому составу TR, характерному для таких условий.

Наиболее общие характерные особенности люминесцентных свойств минералов из редкоземельных пегматитов можно сформулировать так:

- 1) низкие концентрации всех центров излучения;
- 2) минимальная роль центров, связанных с редкощелочными примесями в минерале;
- 3) относительно повышенная роль  $\text{Fe}^{3+}$ - и  $\text{TR}^{3+}$ -центров;
- 4) низкая интенсивность ТЛ, особенно в низкотемпературной области.

Конкретные люминесцентные характеристики рассмотренных минералов, являющиеся типоморфными для пегматитов редкоземельной формации, представлены в табл. 10.

Пегматиты мусковитовой формации в геохимическом отношении не имеют особых характерных черт. Во многом они наследуют редкоземельные пегматиты, сохраняя в своем составе ураново-ториевую и редкоземельную минерализацию. В качестве наиболее характерной и устойчивой особенности мусковитовых пегматитов Б.М.Шмакиным [134] выделяется повышенное содержание Ва, концентрирующегося лишь в двух минералах — микроклине и альбите. Структурная реакция последних на вхождение Ва в люминесцентном плане не установлена.

Тем не менее в формационном ряду эти пегматиты по сравнению с редкоземельными относительно обогащены и редкометалльными и редкоземельными элементами в основных минералах. В первую очередь эти изменения фиксируются в полевых шпатах. Возрастает концентрация  $\text{Tl}^+$ -центров, несколько падает  $\text{Fe}^{3+}$ -центров. При этом роль редкоземельных активаторов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  остается существенной.

Для остальных минералов (кварц, мусковит, гранат, апатит) люминесцентные характеристики близки к таковым в редкоземельных пегматитах и обладают малой вариацией. Это особенно характерно для недифференцированных пегматитов простого состава (тип  $\text{II}_0$ ).

На фоне керамических и мусковитовых контрастно выделяются редкометалльно-мусковитовые пегматиты. Повышение роли редких щелочных элементов, сопровождающее рост содержания Be, Sn, Ta, Nb, существенно отражается на люминесцентных характеристиках минералов.

В микроклинах и альбитах возрастает концентрация  $\text{Tl}^+$ -центров при падении излучения  $\text{Fe}^{3+}$ . В кварце аналогичное исчезновение  $\text{Fe}^{3+}$ -центров сопровождается ростом более чем на порядок концентрации

Li —  $\text{AlO}_4^{4-}$ -центров. В мусковите отчетливо фиксируется излучение  $\text{Mn}^{2+}$ .

В целом интенсивность РЛ и ТЛ а также дисперсии измеренных интенсивностей существенно возрастают.

Уменьшение роли TR в составе среды эффективно фиксируется по "тербиево-диспрозиевому" спектру флюорита, специфичного для малого содержания TR и их иттриевого состава в минерале.

Минералогия пегматитов редкометалльной формации изучена, пожалуй, в наибольшей степени, что определяется их промышленным значением. Это основные источники руд Ta, Nb, Cs, Li, Be, Sn. Самые характерные черты состава редкометалльных пегматитов — это пониженные концентрации U, Th, Zr, Ti, TR и резко повышенные — Li, Rb, Cs, Tl. Для них характерны наиболее низкие индикаторные отношения элементов — K/Rb,  $(\text{Mg} + \text{Fe})/\text{Li}$ , Ba/Rb и т.д. Эта самая общая особенность редкометалльных пегматитов, довольно резко выделяющая их среди всех формаций.

Внутриформационная многотипность пегматитов, определяемая металлогенической специализацией, составом породообразующих, акцессорных и типоморфных минералов, отраженная в разных классификациях [18, 27, 34, 41, 108, 127], объективно отражает исходный состав вещества и степень его дифференциации в пегматитовом процессе. Естественна поэтому значительная дисперсия состава и структурно-химического состояния сквозных минералов, достигающая максимума в наиболее развитых полнодифференцированных пегматитах, несущих цезиево-танталовую минерализацию. Закономерно эволюционирующие параметры структурно-химического состояния минералов, получившие в таких пегматитах предельные значения, и должны рассматриваться в качестве критериев редкометалльной специализации. Для всех минералов, сквозных в межформационном аспекте — кварца, полевых шпатов, мусковита, апатита, граната, берилла и флюорита, такие критерии на основе люминесцентных параметров четко устанавливаются.

Основной особенностью состава полевых шпатов в редкометалльном пегматите является повышенная концентрация редкощелочных элементов — Li, Rb, Cs, Tl при явной тенденции накопления их в ходе развития пегматитового процесса [2, 5, 114, 117, 126]. Рентгенолюминесцентный контроль содержания редкощелочных элементов эффективно осуществляется измерением концентраций  $\text{Tl}^+$ -центров. Одновременно оценивается и содержание Rb, поскольку соотношение концентраций данных элементов довольно стабильно [15, 51, 108]. Не менее важно падение содержания структурного тетраэдрического железа с ростом концентрации редкощелочных элементов, что контролируется интенсивностью излучения  $\text{Fe}^{3+}$ -центров.

Для микроклинов "редкометалльная эволюция" спектра РЛ представляет собой закономерное уменьшение концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ -,  $\text{Pb}^+$ -центров и резкий рост излучения  $\text{Tl}^+$ . Индикаторные люминесцентные пара-

Типоморфные люминесцентные характеристики сквозных минералов из редкометалльных пегматитов

Минерал	Типоморфные характеристики	
	Рентгенолюминесценция	Термолюминесценция
Микроклин	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Высокие концентрации Тl-центров</li> <li>2. Низкие концентрации Fe- и Pb-центров</li> <li>3. Отсутствие Ce-центров в пертитах</li> <li>4. Высокие значения индикаторных параметров <math>\epsilon</math>, <math>Tl^+/AlO_4^{4-}</math>, <math>Tl^+/Fe^{3+}</math>, <math>AlO_4^{4-}/Fe^{3+}</math></li> </ol>	Не установлены
Альбит	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Высокие концентрации Тl-центров</li> <li>2. Низкие концентрации Fe-центров</li> <li>3. Отсутствие Ce- и Eu-центров</li> <li>4. Высокие значения индикаторного параметра <math>Tl^+/Fe^{3+}</math></li> </ol>	Высокая светосумма
Кварц	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Высокие концентрации Li – <math>AlO_4^{4-}</math>-центров</li> <li>2. Максимальные значения <math>K_{\Phi}</math></li> <li>3. Отсутствие Fe-центров</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Интенсивные пики 280 °С</li> <li>2. Наличие низкотемпературных пиков</li> </ol>
Мусковит	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Высокие концентрации Mn-центров</li> <li>2. Высокие значения индикаторного отношения <math>Mn^{2+}/Fe^{3+}</math></li> </ol>	Интенсивный пик 340 °С
Апатит	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Высокие концентрации Mn-центров</li> <li>2. Отсутствие TR-центров</li> <li>3. Наличие Fe- и P-центров</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Интенсивный пик 220 °С</li> <li>2. Отсутствие высокотемпературных пиков</li> </ol>
Гранат	Наличие центров $Mn^{2+}$ и $Fe^{3+}$ , $Mn^{2+}/Fe^{3+}$	Не установлены
Берилл	Наличие Fe- и Si-центров	Высокая светосумма
Флюорит	Отсутствие TR-центров	Не установлены

метры  $Tl^+/AlO_4^{4-}$ ,  $Tl^+/Fe^{3+}$ ,  $AlO_4^{4-}/Fe^{3+}$  и  $\epsilon$  (рассмотренные в гл. 3) стремятся при этом к максимальным значениям. Кроме того, в спектрах падает или даже исчезает излучение  $Mn^{2+}$ , присущее пертитовой фазе. Таким образом, в поздних блоковых микроклинах из сложно дифференцированных пегматитов (тип III\*) с цезиево-танталовой минерализацией  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ -центры вообще не фиксируются и спектр в своем экстремальном виде представлен лишь  $Tl^+$ - и  $AlO_4^{4-}$ -центрами с преобладанием первых.

Основная отличительная черта альбитов в редкометалльных пегматитах – отсутствие  $Ce^{3+}$ - и  $Eu^{2+}$ -центров. Как и в микроклине, повышены концентрации  $Tl^+$ -центров, понижены –  $Fe^{3+}$ -центров. Степень "редкометалльной эволюции" альбита наилучшим образом отражает рост индикаторного отношения  $Tl^+/Fe^{3+}$ . Для некоторых генераций альбита, например голубоватого клевеландита из поздних редкометалльных минеральных ассоциаций, в комплексных дифференцированных пегматитах типа III\* устанавливается коротковолновое смещение полосы излуче-

ния  $\text{Fe}^{3+}$  (до 700–720 нм), не обнаруживаемое в пегматитах других формаций.

Для кварца из редкометалльных пегматитов одним из основных специфических факторов примесного состава является повышенное содержание Li [32, 37, 113]. В люминесцентных свойствах эта особенность состава кварца отражается повышенной концентрацией Li —  $\text{AlO}_4^{4-}$ -центров. При этом концентрации натриевых аналогов — Na —  $\text{AlO}_4^{4-}$ -центров невысоки и фиксируются примерно на уровне, характерном для кварца из пегматитов любой другой формации. Соотношение литиевых и натриевых центров определяет коэффициент  $K_{\text{Ф}}$ , максимальные значения которого фиксируются в кварцах из поздних ассоциаций сложно дифференцированных пегматитов. Самые большие значения  $K_{\text{Ф}} = 3,5\text{--}4,5$  установлены нами в кварце, ассоциирующем с поллуцитом, лепидолитом и монтебразитом в тантало-цезиевом пегматите Северо-Запада СССР (тип III\*), относящемся по всем признакам [27, 110] к наиболее развитым пегматитам редкометалльного ряда. Еще одним отличительным признаком кварца из редкометалльных пегматитов является отсутствие или минимальные концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ -центров излучения.

Мусковит из редкометалльных пегматитов обладает наиболее сложным комплексом центров рентгенолюминесцентного излучения —  $\text{SiO}_4^{3-}$ ,  $\text{AlO}_4^{4-}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , первые два из которых типичны исключительно для редкометалльных минеральных ассоциаций. Концентрации  $\text{Mn}^{2+}$ - и  $\text{Fe}^{3+}$ -центров (с преобладанием первого) также значительно выше, чем в мусковите из редкоземельных и мусковитовых пегматитов. Индикаторное отношение концентраций центров  $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , контролирующее степень "редкометалльной эволюции", имеет максимальное значение порядка 1–1,5 в то время как в мусковитовых пегматитах оно не превышает 0,5.

Крайне низкие концентрации редкоземельных элементов в редкометалльных пегматитах, пожалуй, наиболее контрастно проявляются в примесном составе, на что особое внимание обратил В.В.Гордиенко [26, 28], и соответственно в люминесцентных характеристиках апатита. Люминесценция — чувствительнейший метод фиксации ионов TR в составе апатита. Исследования показали, что только в редкометалльных пегматитах "чистой линии" в составе центров излучения апатита совершенно нет редкоземельных активаторов, и излучение представлено исключительно  $\text{Mn}^{2+}$ -центрами, концентрации которых растут в последовательно сменяющихся минеральных ассоциациях.

Еще два центра в спектрах РЛ апатита —  $\text{Fe}^{3+}$  и, предположительно идентифицируемый как фосфатный решеточный,  $\text{PO}_m^n$ -центр (440 нм) — характеризуют только сложно дифференцированные редкометалльные пегматиты.

Таким образом, рентгенолюминесцентная характеристика апатита (концентрация  $\text{Mn}^{2+}$ ) — эффективный и надежный типоморфный при-

знак, однозначно определяющий принадлежность пегматита к редкометалльной формации.

Из гранатов серии алмадин-спессартинового состава, обычно содержащихся в пегматитах, лишь в существенно марганцевых разностях, характеризующих именно редкометалльные образования [36, 96, 106], нами зафиксирована достаточно интенсивная РЛ. Спектр ее представлен двумя центрами —  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . На примере граната из пегматитов Восточного Казахстана (типы III<sub>0</sub>, III и III\*), рассмотренных в гл. 3, установлено индикаторное отношение концентраций  $Mn^{2+}$ - и  $Fe^{3+}$ -центров, которое изменяется почти на три порядка и контролирует степень развития редкометалльной минерализации в ряду безрудные — малорудные — рудные объекты.

Специфика берилла из редкометалльных пегматитов, являющаяся и их ярким типоморфным признаком, — это щелочной или редкощелочной состав, в котором особую роль играет содержание Cs, служащее эффективным индикатором редкометалльной минерализации [62, 112, 141].

Вхождение Cs в структурные каналы берилла [112] стимулирует образование решеточных  $SiO_4^{5-}$ -центров эффективно проявляющихся в РЛ [48]. Концентрация центров хорошо коррелирует с содержанием Cs и может служить для его оценки. Не менее характерным признаком редкометалльной принадлежности берилла являются  $Fe^{3+}$ -центры, существующие исключительно в редкощелочных разностях, хотя концентрация их проходит через максимум (в розовом берилле) на промежуточных стадиях кристаллизации. В целом же наличие комплекса  $SiO_4^{5-}$ - и  $Fe^{3+}$ -центров в берилле — надежный показатель редкометалльной геохимической специализации пегматита.

Флюорит — совершенно не характерный минерал для редкометалльных пегматитов классического "чистого ряда". Само его присутствие в заметном количестве — отрицательный признак. С другой стороны, при оценке геохимической специализации и формационной принадлежности он, подобно апатиту, интересен как концентратор и чувствительный люминесцентный индикатор состава TR минералообразующей среды.

Спектры РЛ весьма редких микрокристаллических проявлений флюорита, встреченных в петалитовом пегматите Восточной Сибири (тип III\*) и сподуменовом пегматите Украины (тип III), оказались представленными лишь одним центром излучения —  $V_k$ . Это обстоятельство подчеркивает исключительно низкую роль TR в редкометалльных пегматитах [134, 137] и надежное использование люминесцентного анализа минералов кальция для оценки геохимической обстановки минералообразования.

Высокая интенсивность ТЛ почти всех изученных сквозных минералов особо выделяет редкометалльную формацию пегматитов среди остальных. Весьма характерно, что общий рост светосуммы сопровождается закономерным усилением роли низкотемпературных пиков,

наблюдаемым в относительно более поздних генерациях минералов. Это предполагает возможность термолюминесцентного контроля зональной или стадийной дифференциации вещества, свойственной редкометалльным пегматитам.

Для отдельных минералов выделяются характерные пики, интенсивность которых коррелирует определенным образом с конкретными особенностями примесного состава минерала: для кварца — это пик 230 °С, связанный с содержанием Li; в берилле — пик 320 °С, коррелирующий с содержанием Cs; в апатите — "марганцевый" пик 220–230 °С. Отсутствие высокотемпературных (440–500 °С) "редкоземельных" пиков у апатита — самостоятельный типоморфный признак, однозначно свидетельствующий о редкометалльном окружении минерала.

Для альбита и мусковита каких-либо определенных связей пиков ТЛ с концентрациями центров излучения или примесных элементов установить не удалось.

Пегматиты хрусталеносной формации камерного и миаролового типов образуются в условиях минимальной глубинности и отличаются проявлением стадии свободной кристаллизации в полостях или занорышах. В геохимическом отношении эти пегматиты характеризуются наиболее высоким содержанием SiO<sub>2</sub> и одновременно повышенной щелочностью с литиевой специализацией при явной обедненности цезием [23]. В соответствии с глубинностью индикаторное отношение Rb/Ba в них имеет максимальные значения. Очень значительна роль фтора, максимально проявленная в пегматитах повышенной щелочности в виде интенсивной фторитизации.

Определенным исключением являются миароловые пегматиты Восточной Сибири, близкие по составу к редкометалльным [121]. В них существенно ниже содержание F, выше — Rb и Cs. Нами они отнесены к типу IV<sub>III</sub> (см. табл. 1).

Минералами, пригодными для межформационного анализа в хрусталеносных пегматитах, являются микроклин, альбит, кварц, берилл и флюорит. Обычные для пегматитов других формаций мусковит, гранат и апатит здесь встречаются очень редко.

РЛ полевых шпатов представлена полным набором центров излучения. Относительно высоки концентрации Fe<sup>3+</sup>-, Pb<sup>+</sup>-, Ce<sup>3+</sup>-центров, характерные для глубинных, высокотемпературных, особенно высокощелочных, образований, но, с другой стороны, несколько повышена и концентрация Ti<sup>+</sup>-центров, присущих поздним генерациям в редкометалльных пегматитах. Дисперсия и абсолютные значения индикаторных рентгенолюминесцентных параметров Ti<sup>+</sup>/AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, Ti<sup>+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup>/Fe<sup>3+</sup> и ε прямо коррелируют со степенью дифференцированности пегматитов и пространственно-временной позицией минерала, но в среднем они выше, чем в полевых шпатах из редкоземельных и мусковитовых пегматитов и ниже по сравнению с таковыми из редкометалльных. От последних их резко отличает и наличие Ce<sup>3+</sup>-центров в альбитах или пертах микроклина.

Спектры РЛ кварца представлены в основном Na —  $AlO_4^{4-}$  - и Li —  $AlO_4^{4-}$ -центрами.  $SiO_4^{5-}$ -центры в значительной концентрации фиксируются лишь в кварце из существенно редкометалльных пегматитов Восточной Сибири (тип IV<sub>III</sub>), меньше их в кварце из пегматитов Украины (типы IV и IV\*) и практически нет в кварце из пегматитов Центрального Казахстана (тип IV\*).

По соотношению литиевых и натриевых разновидностей алюминиевых центров, оцениваемому по индикаторному параметру  $K_{\Phi}$ , в изученных пегматитах можно выделить два типа кварца. Для первого типа  $K_{\Phi} = 0,8-1,1$ . Это весь кварц из существенно флюоритовых пегматитов Казахстана (Кент), кварц из внешних и промежуточных зон пегматитов Казахстана (Бектау-Ата) и Украины (типы IV и IV\*) с менее выраженной флюоритизацией. Второй тип — это кварц свободного роста в полостях пегматитов Украины и Бектау-Ата, кварц в ассоциации с литиевыми минералами в миароловых пегматитах Восточной Сибири, для которого  $K_{\Phi} = 1,5-2,65$ .

В целом в рассматриваемом кварце максимальные значения  $K_{\Phi}$  выше, чем в кварце из редкоземельных и мусковитовых пегматитов, но ниже, чем в кварце из дифференцированных пегматитов, где  $K_{\Phi}$  достигает 4—4,5.

Берилл в камерных пегматитах обладает крайне низкими люминесцентными параметрами независимо от вариации размеров и окраски. Регулярно фиксируется только  $AlO_4^{4-}$ -центр, реже и закономерно наблюдается слабое излучение  $Mn^{2+}$ -центра.

Отсутствие  $SiO_4^{5-}$ - и  $Fe^{3+}$ -центров объединяет разновидности берилла из мусковитовых и хрусталеносных пегматитов, отличающиеся весьма низким содержанием Cs, индуцирующего создание Si-центров и повышенной железистостью [52, 134] — основной причиной тушения люминесценции. На этом фоне резко выделяются розовые и бесцветные образцы берилла из миароловых пегматитов Восточной Сибири с очень высокой концентрацией  $SiO_4^{5-}$ - и  $Fe^{3+}$ -центров, контролирующей литиево-цезиевый состав минерала и общую редкометалльную специализацию пегматита.

Состав центров рентгенолюминесцентного излучения флюорита несколько варьирует в пределах объекта, но с определенной закономерностью. От более ранних к поздним генерациям постепенно падают концентрации  $Ce^{3+}$ -,  $Sm^{3+}$ -,  $Nd^{3+}$ -центров, увеличиваются концентрация  $V_K$ -центров и относительная роль  $Dy^{3+}$ - и  $Tb^{3+}$ -центров. Это связано со снижением общего содержания TR. Такое же закономерное очищение флюорита от примеси TR устанавливается в среднем для подобных генераций при переходе от более к менее флюоритоносным пегматитам в Центральном Казахстане. Тем не менее отсутствие TR-центров, характерное для флюорита из редкометалльных пегматитов, для флюорита из камерных пегматитов не свойственно.

По термолюминесцентным свойствам рассмотренные минералы не обладают какой-либо спецификой, позволяющей выделить хруста-

леносную формацию пегматитов среди других. Интенсивность ТЛ в среднем ниже, чем для соответствующих минералов из редкометалльных пегматитов (у берилла практически отсутствует), а набор пиков более ограничен за счет уменьшения роли низкотемпературных.

Анализ вариации люминесцентных характеристик сквозных минералов пегматитов в межформационном пространстве приводит к серьезному выводу: для каждого минерала существует как бы два полярных структурно-химических состояния. Одно из них формируется в условиях максимальных глубин, температур и давлений. В геохимическом аспекте минералообразующая среда характеризуется прежде всего максимальной железистостью и редкоземельностью при минимальном содержании редкощелочных элементов. (Из многих других нами выделяются лишь факторы, контролирующие люминесцентные параметры.) Такое структурно-химическое состояние кристалла соответствует минимальному проявлению люминесцентных свойств, а в гипотетическом предельном варианте — их отсутствию. Наиболее близким к этому состоянием должны обладать минералы, кристаллизующиеся первыми, т.е. в режиме близком к условиям закалки, в недифференцированных пегматитах редкоземельной формации.

Второе предельное состояние кристалла реализуется в условиях минимальных температур и давлений, при минимальной железистости, отсутствии редкоземельных элементов и максимальном содержании редкощелочных элементов — Li, Rb, Cs, Tl. Кристаллическое вещество, образовавшееся в таких условиях, обладает максимальным проявлением люминесцентных свойств (особенно ТЛ) и максимальной чувствительностью люминесцентных параметров к изменениям состава и энергетическим воздействиям. Такие характеристики должны иметь последние генерации минерала в сложной дифференцированных комплексных пегматитах редкометалльной формации.

Все многообразие люминесцентных характеристик для каждого минерала укладывается, таким образом, в одну непрерывную эволюционную цепь, в которой начальными и конечными звеньями являются "редкоземельный" и "редкометалльный" комплексы ОАЦ. Индикаторами эволюционной позиции минерала должны служить некоторые сквозные люминесцентные параметры, закономерно и непрерывно изменяющие свои значения во всем диапазоне. Эту роль успешно выполняют индикаторные люминесцентные параметры, разработанные авторами для полевых шпатов ( $Tl^+/AlO_4^{4-}$ ,  $Tl^+/Fe^{3+}$ ,  $AlO_4^{4-}/Fe^{3+}$ ,  $\epsilon$ ), кварца ( $K_{\Phi}$ ), мусковита ( $Mn^{2+}/Fe^{3+}$ ), граната ( $Mn^{2+}/Fe^{3+}$ ), берилла ( $SiO_4^{5-}/Fe^{3+}$ ), апатита ( $Mn^{2+}/TR^{3+}$ ), флюорита ( $V_K/TR$ ). На основании этих параметров пегматиты различных формаций выстраиваются в ряд: редкоземельные — мусковитовые — хрусталеносные — редкометалльные, совпадающий с рядом, построенным С.А.Руденко "по возрастанию общего числа минералов и содержания большинства элементов-примесей в них" [91], который можно назвать э в о л ю ц и о н н ы м.

Надежное решение вопроса о формационной принадлежности пегматитов по люминесцентным характеристикам в реальной геологической практике должно базироваться на статистически обработанном комплексе данных, дифференцированном по основным минеральным парагенезисам или зонам модельных объектов.

#### **ЭВОЛЮЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МИНЕРАЛОВ В ПЕГМАТИТОВОМ ПРОЦЕССЕ И КРИТЕРИИ ВНУТРИФОРМАЦИОННОЙ ТИПИЗАЦИИ ПЕГМАТИТОВ**

Несмотря на отсутствие единого представления о генезисе пегматитов, у большинства исследователей нет сомнения в отношении многостадийности процесса их образования. Развитие структурно-минералогической дифференциации пегматитов проявляется в существовании последовательно сменяющихся в пространстве зон, характеризующихся определенными физико-химическими условиями и способом их формирования (магматическая кристаллизация, метасоматоз, перекристаллизация и рекристаллизация). Каждая из зон обладает вполне определенными структурно-текстурными особенностями и представлена специфическими, только ей присущими минеральными ассоциациями. По парагенетической принадлежности, морфологическим и другим признакам устанавливается ряд возрастных разновидностей сквозных минералов, называемых генерациями. Полное понимание сущности и механизма пегматитового процесса невозможно без изучения эволюции состава и свойств последовательно возникающих и преобразующихся минеральных видов.

Закономерности изменения примесного состава сквозных минералов в пегматитовом процессе изучались многими исследователями. Было установлено, что наибольшими вариациями состава обладают минералы редкометалльных пегматитов, отличающихся многостадийностью процесса образования. Это хорошо подтверждается широкой изменчивостью люминесцентных характеристик соответствующих минералов. Поэтому эволюция структурно-химического минерала в пегматитовом процессе наиболее детально может быть рассмотрена именно на таких объектах.

При рассмотрении люминесцентных свойств отдельных минералов в гл. 3,4 уже были представлены основные параметры, контролирующие их закономерное изменение в конкретных объектах. Существует необходимость соотнести вариации характеристик отдельных минералов с наиболее общими факторами, определяющими особенности минералообразования. При этом следует учесть, что эволюция микроструктурного состояния кристалла, а в нашем случае — системы ОАЦ, с одной, внешней, стороны определяется изменением физических условий и состава минералообразующей среды, а с другой, внутренней, — моду-

лируется кристаллохимическими особенностями минерала, в первую очередь характером изоморфизма и его емкостью в данных условиях.

**Примесные центры излучения.** Наиболее непосредственным отражением состава среды в спектрах стационарной люминесценции минерала являются примесные центры-активаторы. Соотношение количества излучающих центров (интенсивности излучения  $I$ ) с содержанием соответствующего элемента-примеси  $C$  в кристалле определяется в общем виде концентрационной зависимостью, типичная форма которой представлена на рис. 99. На начальном участке кривой с ростом концентрации активатора от точки  $C_0$ , определяющей нижнюю границу чувствительности, интенсивность люминесценции растет почти линейно, переходя постепенно к насыщению при максимально возможной концентрации и з л у ч а ю щ и х центров  $I_{max}$ . Последующее падение излучения до нулевого в точке  $C_T$  вызвано так называемым концентрационным тушением, начинающимся еще в точке нарушения линейного характера кривой. Присутствие дополнительных примесей в кристалле понижает значение  $I_{max}$  и сокращает диапазон люминесцентной чувствительности  $C_0 - C_T$  за счет целого ряда внутрикристаллических процессов — тушения, передачи энергии, реабсорбции и т.д. Диапазон прямого корреляционного соответствия содержания активатора и люминесцентного излучения составляет обычно доли процента в природных кристаллах. Выделяются, таким образом, три участка на концентрационной кривой:  $A$  — диапазон прямой корреляции излучения с концентрацией элемента,  $B$  — диапазон неопределенности,  $B$  — диапазон обратной корреляции.

Изменение химического состава минералов в пегматитовом процессе подчинено трем относительно независимым тен-

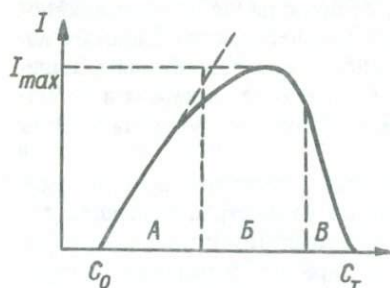


Рис. 99. Характер концентрационной зависимости люминесценции:  $C$  — концентрация активатора;  $A$  — участок роста;  $B$  — максимального излучения;  $B$  — концентрационного тушения

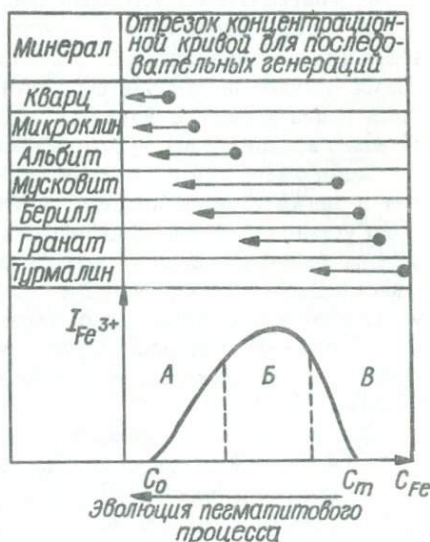


Рис. 100. Схематическое соотношение участков концентрационной зависимости излучения  $Fe^{3+}$  у различных минералов

денциям. Первая — изменение минимального состава у минеральных видов, являющихся членами непрерывного изоморфного ряда (альмандин-спессартин, шерл-эльбаит, колумбит-танталит). Вторая — поствидное накопление минералами ряда определенных элементов, особенно редкощелочных (Li — в кварце, слюдах, берилле; Cs — в берилле; Rb и Tl — в калиевом полевоом шпате). Третья тенденция — процесс автотелизации, при котором у минерала при снижении температуры и давления падает изоморфная емкость по отношению к большинству примесных элементов, особенно фермиического ряда. Таким образом, снижаются содержания Fe, Mn, Ti, Ca, Sr, Ba, Mg, TR в последовательных генерациях большинства минералов.

Относя эти тенденции к примесным центрам излучения следует выделить в одну группу  $Fe^{3+}$ -,  $Mn^{2+}$ -,  $Pb^{2+}$ - и TR-центры, соответствующие элементам, количественно убывающим в составе минералов, и в другую —  $Tl^{+}$ -центр в соответствии с его накоплением.

Наибольший интерес для анализа эволюции люминесцентных характеристик минералов представляет переменная роль  $Fe^{3+}$ -центров. В минералах с минимальной изоморфной емкостью по отношению к железу — кварце, микроклине, альбите — концентрации  $Fe^{3+}$ -центров закономерно снижаются в последовательных генерациях. Напротив, в таком железистом минерале как турмалин в этом же направлении концентрация  $Fe^{3+}$  возрастает до максимальных значений в поздних генерациях. В гранате, берилле и мусковите интенсивность излучения  $Fe^{3+}$  сначала возрастает и, проходя через максимум, падает в поздних генерациях.

Эволюционное изменение концентраций излучающих  $Fe^{3+}$ -центров для основных сквозных минералов в схематическом виде представлено на рис. 100. Каждому конкретному минералу в серии последовательных генераций соответствует определенный участок концентрационной кривой, закономерно сдвигающейся в ряду минералов с понижающейся железистостью от турмалина до кварца.

В данном случае на примере  $Fe^{3+}$ -центров наглядно видна четкая обусловленность люминесцентных характеристик их физической природой (концентрационная зависимость), характером минералообразующего процесса (уменьшение содержания железа) и конституцией минерала (изоморфизм по отношению к железу).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абдукадырова И.Х., Скуя Л.Н., Силинь А.Р.* Образование немоستيковых атомов кислорода при нейтронном облучении кварца // Физика и химия стекла. — 1982. — 8, № 4. — С. 500–502.
2. *Акелин Н.А.* Типовые особенности химического состава минералов лития в гранитных пегматитах // Типохимизм минералов гранитных пегматитов. — М.: Недра, 1984. — С. 33–45.
3. *Антоняк О.Т., Брилинский М.И., Вовк П.К., Пидзырайло Н.С.* О люминесценции монокристаллов топаза // Конституция и свойства минералов. — 1977. — Вып. 11. — С. 68–71.
4. *Аренс Л.Х.* Геохимическая связь между таллием и рубидием в минералах магматического происхождения // Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. — М.: Изд-во иностр. лит., 1952. — С. 73–82.
5. *Афонина Г.Г., Макагон В.М., Шмакин Б.М.* Барий- и рубидийсодержащие калиевые полевые шпаты. — Новосибирск: Наука, 1978. — 111 с.
6. *Багдасарова Э.А.* Индикаторные особенности апатита // Тр. Всесоюз. н-и геол. ин-та. — 1979. — № 287. — С. 74–91.
7. *Базаров Л.Ш., Шербакова М.Я.* Характер изменения концентрации примесей в кварце редкометалльных гранитных пегматитов // Докл. АН СССР. — 1982. — 265, № 6. — С. 1477–1480.
8. *Бахтин А.И., Минько О.Е., Винокуров В.И.* Изоморфизм и окраска турмалинов // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1975. — № 5. — С. 73–83.
9. *Белянкина Е.Д., Петров В.П.* Геохимическая роль слюд в минеральных ассоциациях: Классификация, химизм и генезис слюд // Там же. — 1982. — № 11. — С. 76–88.
10. *Беус А.А.* К вопросу о происхождении зональности гранитных пегматитов // Докл. АН СССР. — 1954. — 97, № 1. С. 129–132.
11. *Васильева З.В.* Минералогические особенности и химический состав апатита // Апатиты. — М.: Наука, 1968. — С. 31–56.
12. *Вернадский В.И.* Заметки о распространении химических элементов в земной коре // Изв. АН СССР. Сер. VI. — 1909. — № 3. — С. 151–164.
13. *Власов К.А.* Принципы классификации гранитных пегматитов и их текстурно-парагенетические типы // Там же. Сер. геол. — 1961. — № 1. — С. 8–29.
14. *Волошин А.В., Пахомовский Я.А., Кузнецов Г.В. и др.* Стадийность постмагматических процессов и рудной минерализации в амазонитовых пегматитах щелочно-гранитной формации и ее отражение в составе и свойствах главных пегматитообразующих минералов // Закономерности концентрации рудных элементов в гранитоидных формациях Карело-Кольского региона. — Апатиты: Кол. фил. АН СССР, 1985. — С. 74–80.
15. *Воскресенская Н.Т., Титкова Н.Ф., Шуляковская Н.С., Цзинь-Цуйин.* К геохимии таллия, рубидия и лития в магматическом процессе // Геохимия. — 1962. — № 3. — С. 313–318.
16. *Вохменцев А.Я., Наливкин А.Б., Остроумов М.Н.* О полевых шпатах в пегматитах как индикаторах мусковитоносности // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1975. — Ч. 104, вып. 1. — С. 106–109.

17. Гинзбург А.И. О минералах — геохимических индикаторах и их значении при поисках руд редких металлов в пегматитах // Докл. АН СССР. — 1954. — 98, № 2. — С. 233—235.
18. Гинзбург А.И. Минералого-геохимическая характеристика литиевых пегматитов // Тр. Минерал. музея АН СССР. — 1955. — Вып. 7. — С. 12—55.
19. Гинзбург А.И., Матиас В.В. Использование типоморфизма минералов в поисковых целях // Типоморфизм минералов и его практическое значение. — М.: Недра, 1972. — С. 26—30.
20. Гинзбург А.И., Родионов Г.Г. О глубинах образования гранитных пегматитов // Геология руд. месторождений. — 1960. — № 1. — С. 45—54.
21. Гинзбург А.И. Об изоморфных замещениях в литиевых слюдах // Тр. Минерал. музея АН СССР. — 1957. — Вып. 8. — С. 42—60.
22. Гинзбург А.И., Берхин С.И. О составе и химической конституции литиевых слюд // Там же. — 1953. — Вып. 5. — С. 90—131.
23. Гинзбург А.И., Тимофеев И.Н., Фельдман Л.Г. Основы геологии гранитных пегматитов. — М.: Недра, 1979. — 296 с.
24. Глебов М.П., Петрова М.Г., Ширяева В.А., Григорьева В.А. Турмалин как минерал-индикатор рудной специализации пегматитов // Тр. Минерал. музея АН СССР. — 1975. — Вып. 24. — С. 40—47.
25. Гордиенко В.В. Металлогенические типы пегматитовых провинций // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1974. — Ч. 103, вып. 1. — С. 34—43.
26. Гордиенко В.В. Минералогия, геохимия и генезис сподуменовых пегматитов. — Л.: Недра, 1970. — 238 с.
27. Гордиенко В.В. Факторы геохимической специализации гранитных пегматитов и металлогенические типы пегматитовых провинций // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1974. — Ч. 103, вып. 1. — С. 34—43.
28. Гордиенко В.В. Эволюция вещественного состава редкометалльных гранитных пегматитов и ее возможные причины // Там же. — 1979. — Ч. 108, вып. 2. — С. 165—181.
29. Гордиенко В.В., Нестеров А.Р., Соколов П.Б., Кривовичев В.Г. Состав амблигонита-монтебрита как индикатор режима летучих в пегматитовом процессе // Там же. — 1980. — Ч. 109, № 6. — С. 644—657.
30. Горобец Б.С. Спектры люминесценции минералов. — М.: ВИМС, 1981. — 153 с.
31. Горобец Б.С., Литвинцев Э.Г., Луговской Г.П., Рябцев В.В. Люминесцентные свойства минералов редкометалльных пегматитов и их значение для технологии // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1984. — № 10. — С. 118—121.
32. Доломанова Е.И., Берзина И.Г., Берман И.Б. Распределение лития в некоторых минералах оловорудных месторождений Сибири по данным ( $n, \alpha$ )-радиографии // Тр. Минерал. музея АН СССР. — 1976. — Вып. 25. — С. 147—152.
33. Дядькина И.Я. О направленности процесса слюдообразования в пегматитах // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1969. — Ч. 98, вып. 3. — С. 280—287.
34. Загорский В.Е. Геохимия и геохимические критерии специализации мезозойских редкометалльных пегматитов Сибири // Геохимия пегматитов и методы их поисков. — Новосибирск: Наука, 1983. — С. 75—97.
35. Загорский В.Е., Смирнова Е.В. Редкометалльные элементы в породах полей развития мезозойских редкометалльных пегматитов Сибири // Геохимия. — 1985. — № 11. — С. 1578—1587.
36. Захаров Ю.И., Васильев Б.С. Гранаты как показатель  $TP$ -условий образования пегматитов (на примере Таймыра) // Минералогия и геохимия осадочных и магматических формаций прибрежных районов Советской Арктики. — Л.: Наука, 1976. — С. 42—48.
37. Земская И.П., Филиппова Ю.И. Геохимические особенности кварца из гранитных пегматитов и редкометалльных гранитов // Минеральные кларки и природа их устойчивости: Материалы 4 Всесоюз. минерал. семинара, г. Душанбе, 6—12 сент., 1986. — Душанбе: Б. и., 1986. — С. 245—246.
38. Иванова Т.Н., Фекличев В.Г. К минералогии кунцитов // Тр. Минерал. музея АН СССР. — 1975. — Вып. 24. — С. 58—67.
39. Иoffee В.А., Янчевская И.С. Исследование электронного парамагнитного резонанса и термолюминесценции облученных монокристаллов алюмосиликатов  $NaAlSi_3O_8$  и  $LiAlSiO_4$  // Физика твердого тела. — 1968. — 10, вып. 2. — С. 472—475.

40. *Калита А.П.* Особенности минерализации гранитных пегматитов редкоземельного ряда восточной части Балтийского щита. — Л. : Наука, 1965. — 140 с.
41. *Камерон Е., Джонс Р., Мак-Нейр, Пейдж В.* Внутреннее строение гранитных пегматитов. — М. : Изд-во иностр. лит., 1951. — 146 с.
42. *Комов И.Л., Самойлович М.И.* Природный кварц и его физико-химические свойства. — М. : Недра, 1985. — 124 с.
43. *Коноваленко С.И., Бозин А.В.* Особенности распределения редких щелочных элементов в турмалинах шерлит-альбаит-тсилазитового ряда пегматитового генезиса // Тр. Сиб. НИИ геологии, геофизики и минерал. сырья (Краснояр. отд-ние). — 1976. — Вып. 179. — С. 87—90.
44. *Красильщикова О.А., Таращан А.Н., Платонов А.Н.* Окраска и люминесценция флюорита. — Киев : Наук. думка, 1986. — 223 с.
45. *Кузнецов Г.В.* О возможности применения системного анализа при изучении люминесценции минералов // Минералы, горные породы и месторождения полезных ископаемых в геологической истории. — Л. : Наука, 1981. — С. 40—41.
46. *Кузнецов Г.В.* Рентгенолюминесцентные характеристики полевых шпатов — элементы минералогического картирования рудных полей и месторождений. — Свердловск : Миасс : УНЦ АН СССР, 1983. — С. 105—107.
47. *Кузнецов Г.В., Волошин А.В.* Люминесценция сподуменов из редкометалльных пегматитов Северо-Запада СССР // Кристаллохимия и спектроскопия минералов. — Киев : Наук. думка, 1984. — С. 80—94.
48. *Кузнецов Г.В., Платонов А.Н., Таращан А.Н., Волошин А.В.* Исследование эволюции центров люминесценции в бериллах из редкометалльных пегматитов Северо-Запада СССР // Минерал. журн. — 1979. — 1, № 2. — С. 60—67.
49. *Кузнецов Г.В., Таращан А.Н.* Люминесцентные свойства бериллов // Использование результатов люминесцентного исследования минералов в геологии. — Таллин : Изд-во АН ЭССР, 1978. — С. 56—59.
50. *Кузнецов Г.В., Таращан А.Н.* Центры излучения в природных апатитах // Конституция и свойства минералов. — 1975. — Вып. 9. — С. 120—124.
51. *Кузнецов Г.В., Таращан А.Н., Максимчук В.Г.* Об ультрафиолетовой люминесценции калиевых полевых шпатов : Природа центров и генетическое значение // Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. — Л. : Наука, 1983. — С. 71—76.
52. *Лазаренко Е.К., Павлишин В.И., Латыш В.Т., Сорокин Ю.Г.* Минералогия и генезис камерных пегматитов Волыни. — Львов : Вища шк., 1973. — 359 с.
53. *Ларичев Л.Н.* Изучение зависимости "состав — свойства" бериллов одного из пегматитовых месторождений // Региональная геология некоторых районов СССР. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1976. — С. 72—78.
54. *Леонова В.А., Елина Н.А.* О составе редкоземельных элементов в апатитах из гранитных пегматитов северо-западного Беломорья // Материалы по минералогии Кол. п-ова. — 1969. — № 7. — С. 97—107.
55. *Леонова В.А.* Акцессорные радиоактивные и редкоземельные минералы как показатель геохимической специализации мусковитовых и керамических пегматитов (Карельско-Кольский регион) // Мусковитовые пегматиты СССР. — Л. : Наука, 1975. — С. 135—141.
56. *Литовченко Е.И.* Гранитные пегматиты Западного Приазовья. — Киев : Наук. думка, 1976. — 130 с.
57. *Луговской Г.П., Руб А.К., Рябцев В.В.* Эвкрипит из пегматитов Сибири // Докл. АН СССР. — 1977. — 237, № 1. — С. 195—198.
58. *Лунц А.Я.* Минералогия, геохимия и генезис редкоземельных пегматитов Северо-Запада СССР. — Л. : Недра, 1972. — 174 с.
59. *Луцкич Ч.Б., Куусман М.А., Кярнер Т.И. и др.* Электронные возбуждения и люминесценция окиси магния // Тр. Ин-та физики АН ЭССР. — 1977. — Вып. 47. — С. 59—92.
60. *Лысаков В.С., Пыхалов В.С., Сенченко Л.Н.* Исследование структуры центров оптического поглощения и люминесценции кристаллических кварцев // Журн. структур. химии. — 1986. — 27, вып. 6. — С. 79—82.
61. *Макагон В.М., Кузьмина Т.М.* Особенности физико-химических условий образования берилла в мусковитовых и редкометалльных пегматитах Сибири // Ежегодник Ин-та геохимии Сиб. отд-ния АН СССР. — Новосибирск : Наука, 1974. — С. 135—138.
62. *Макагон В.М., Таусон Л.С.* О составе растворов газовой-жидких включений

- в кварце редкометалльных пегматитов одного из районов Сибири // Геохимия эндогенных процессов. — Иркутск: Б.и., 1979. — С. 76—79.
63. *Маргарян М.Г., Манвелян М.Г.* Исследование методом ЭПР стеклообразного и кристаллического  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ , активированных двухвалентным марганцем // Докл. АН СССР. — 1973. — 213, № 5. — С. 1121—1123.
  64. *Марфуни А.С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. — М.: Недра, 1975. — 327 с.
  65. *Марфуни А.С.* Радиационные центры в минералах // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1983. — № 5. — С. 100—112.
  66. *Матросов И.И., Борозновская Н.Н.* Спектры рентгенолюминесценции каликатровых полевых шпатов // Использование результатов исследования люминесценции минералов в геологии. — Таллин: Изд-во АН ЭССР, 1978. — С. 70—72.
  67. *Матросов И.И., Борозновская Н.Н., Коноваленко С.И., Росовский Л.Н.* Рентгенолюминесценция  $\text{Mn}^{2+}$  в полевых шпатах из пегматитов различного генезиса // Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд Красноярского края. — Новосибирск: Наука, 1982. — С. 28—32.
  68. *Матросов И.И., Чистяков В.К., Погорелов Ю.Л.* Исследование термолюминесценции геологических материалов. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1979. — 113 с.
  69. *Мейльман М.Л., Коржик М.В., Кузьмин В.В. и др.* Люминесценция и структура уровней примесных центров в монокристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ :  $\text{Fe}^{3+}$  // Докл. АН СССР. — 1984. — 274, № 3. — С. 576—580.
  70. *Моисеев Б.М., Раков Л.Т.* Палеодозиметрические свойства  $\text{E}'$ -центров в кварце // Там же. — 1977. — 233, № 4. — С. 679—682.
  71. *Морошкин В.В., Бушев А.Г., Горобец Б.С.* Люминесценция  $\text{Eu}^{2+}$ -индикатор плагиоклазов из мусковитовых пегматитов // Минерал. журн. — 1984. — 6, № 4. — С. 81—83.
  72. *Нагли Л.Е., Дяченко С.В.* Люминесценция ионов  $\text{Pb}^{+}$  в кристаллах  $\text{KCl} - \text{Pb}$  // Оптика и спектроскопия. — 1986. — 61, вып. 1. — С. 91—94.
  73. *Непомнящих А.И., Раджабов Е.А., Егранов А.В.* Центры окраски и люминесценции кристаллов  $\text{LiF}$ . — Новосибирск: Наука, 1984. — 112 с.
  74. *Остроумов М.Н., Марин Ю.Б., Вохменцев А.Я.* О типоморфизме амазонита // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1981. — Ч. 90, вып. 4. — С. 437—448.
  75. *Остроумов М.Н., Мусина И.М., Вохменцев А.Я.* Вариация окраски и пертитовое строение амазонита горы Плоской (Кольский полуостров) // Там же. — 1975. — Ч. 104, вып. 6. — С. 738—741.
  76. *Павлишин В.И.* Типоморфизм кварца, слюд и полевых шпатов в эндогенных образованиях. — Киев: Наук. думка, 1983. — 232 с.
  77. *Петрова М.Г., Каупинен И.И., Глебов М.П. и др.* Типохимические и структурные особенности калиевых полевых шпатов как критерий цезиенности редкометалльных пегматитов // Изв. вузов. Геология и разведка. — 1974. — № 9. — С. 177—178.
  78. *Петрова М.Г., Ройзенман Ф.М.* Типоморфизм кварца из редкометалльных пегматитов // Там же. — 1981. — № 6. — С. 39—44.
  79. *Платонов А.Н.* Природа окраски минералов. — Киев: Наук. думка, 1976. — 264 с.
  80. *Платонов А.Н., Беличенко В.П.* Окраска и термолюминесценция вольфских топазов // Минерал. сб. Льв. ун-та. — 1964. — Вып. 4, № 18. — С. 412—421.
  81. *Погорелов Ю.Л., Румянцев В.Н.* Влияние режимов кристаллизации кварца на параметры его люминесценции // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1983. — Ч. 112, вып. 6. — С. 725—728.
  82. *Портнов А.М., Горобец Б.С.* Люминесценция апатита из различных типов горных пород // Докл. АН СССР. — 1965. — 29, № 1. — С. 59—62.
  83. *Прокофьев И.В., Горобец Б.С., Гинзбург А.И., Литвинцев Э.Г.* Влияние геохимических особенностей процесса минералообразования на люминесцентные свойства минералов редкометалльных пегматитов // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1982. — Ч. 111, вып. 5. — С. 605—609.
  84. *Прокофьев И.В., Горобец Б.С., Шурига Т.Н. и др.* Природа флюоресценции минералов лития // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1979. — № 3. — С. 88—94.
  85. *Прокофьев И.В., Плескова М.А., Горобец Б.С.* Люминесценция поллуцита и ее практическое применение // Минерал. сб. Льв. ун-та. — 1982. — Вып. 2, № 36. — С. 116—119.

86. *Родионов Г.Г., Гинзбург А.И.* Типоморфизм минералов пегматитов // Типоморфизм минералов и его практическое значение. — М. : Недра, 1972. — С. 186—189.
87. *Розанов К.И., Лавриненко Л.Ф.* Редкометалльные пегматиты Украины. — М. : Наука, 1979. — 139 с.
88. *Россовский Л.Н.* Первая находка поллуцита и его кристаллов в Афганистане // Докл. АН СССР. — 1977. — 236, № 1. — С. 216—219.
89. *Россовский Л.Н., Матросов И.И.* Превращение петалита в сподумен и кварц как один из критериев условий формирования пегматитов // Материалы Краснояр. отд-ния Всесоюз. минерал. о-ва АН СССР. — 1975. — Вып. 3. — С. 89—96.
90. *Руб А.К., Луговской Г.П.* О рубидиевых слюдах из редкометалльных пегматитов // Новое в минералогических исследованиях. — М. : Наука, 1976. — С. 77—80.
91. *Руденко С.А.* Эволюция гранитного пегматитообразования в земной коре // Минералы, горные породы и месторождения полезных ископаемых в геологической истории. — Л. : Наука, 1981. — С. 23—25.
92. *Рудные месторождения СССР.* — М. : Недра, 1978. — С. 3. — 496 с.
93. *Салье М.Е., Глебовицкий В.А.* Металлогеническая специализация пегматитов. — Л. : Наука, 1976. — 188 с.
94. *Салье М.Е., Соколов Ю.М., Леонова В.А.* Изменение состава гранатов единого эволюционного ряда развития пегматитов как показатель физико-химических условий их образования // Геология и генезис мусковитовых пегматитов : Крат. тез. докл. Всесоюз. теорет. конф., Ленинград, 9—14 апр. 1973 г. — Л. : Наука, 1973. — С. 129—133.
95. *Сафронова Г.П.* Геохимические критерии в изучении генезиса слюдоносных пегматитов Северной Карелии // Геохимия. — 1966. — № 11. — С. 1340—1348.
96. *Сафронова Г.П.* Состав граната в пегматитах Северного Приладожья и Западной Карелии // Пегматиты Карелии и Кольского полуострова. — Петрозаводск : Б.и., 1977. — С. 135—143.
97. *Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф.* Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. — М. : Наука, 1976. — 267 с.
98. *Сергеев В.М., Иванова Т.Н., Барсанов Г.П.* Сравнительное термолюминесцентное исследование некоторых типов месторождений СССР // Тр. Минерал. музея АН СССР. — 1976. — Вып. 25. — С. 200—204.
99. *Серебренников А.И.* Типоморфные особенности окраски и термолюминесценции кварца // Типоморфизм кварца Украины. — Киев : Наук. думка, 1974. — С. 98—103.
100. *Серебренников А.И.* Экспериментальные исследования электронно-дырочных центров в кварце. Ч. 1. Центры захвата // Минерал. сб. Льв. ун-та. — 1977. — № 31. — С. 40—45.
101. *Серебренников А.И.* Экспериментальные исследования электронно-дырочных центров в кварце. Ч. 2. Центры свечения // Там же. — 1978. — № 32. — С. 15—20.
102. *Сидоровская Т.И., Алексеева Е.П., Шмакин Б.М.* Новые данные о люминесцентных свойствах амазонита // Журн. прикл. спектроскопии. — 1982. — 36, вып. 1. — С. 30—35.
103. *Силинь А.Р., Скуя Л.Н., Лапенас А.А.* Влияние нейтронного облучения на люминесценцию стеклообразного кремнезема // Физика и химия стеклообразующих систем. — 1977. — Вып. 5. — С. 93—105.
104. *Скосырева М.В.* Рубидиевый мусковит из редкометалльных пегматитов // Докл. АН СССР. — 1978. — 239, № 1. — С. 200—202.
105. *Сливко М.М.* Исследование турмалинов некоторых месторождений СССР. — Львов : Изд-во Льв. ун-та, 1955. — 127 с.
106. *Соболев Н.В.* Парагенетические типы гранатов. — М. : Наука, 1964. — 218 с.
107. *Соколов П.Б., Крецер Ю.Г.* Концентрация марганца в турмалинах — критерий для оценки формационной принадлежности редкометалльных гранитных пегматитов // Минеральные кларки и природа их устойчивости : Материалы 4 Всесоюз. минерал. семинара, г. Душанбе, 6—12 сент. 1986 г. — Душанбе : Б.и., 1986. — С. 295—296.
108. *Солодов Н.А.* Внутреннее строение и геохимия гранитных пегматитов. — М. : Изд-во АН СССР, 1962. — 232 с.

109. *Солодов Н.А.* Распределение таллия в минералах по мощности зонального пегматита // *Геохимия*. — 1962. — № 7. — С. 1032–1036.
110. *Соседко А.Ф.* Материалы по минералогии и геохимии гранитных пегматитов. — М.: Госгеолтехиздат, 1961. — 142 с.
111. *Соседко А.Ф., Гордиенко В.В.* Эвкрипит из пегматита северной части Кольского полуострова // *Докл. АН СССР*. — 1957. — 116, № 1. — С. 135–139.
112. *Соседко Г.А.* Изменение структуры и свойств в бериллах с повышенным содержанием щелочей // *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*. — 1957. — Ч. 86, № 4. — С. 495–499.
113. *Ставров О.Д.* К вопросу о содержании редких элементов в кварце // *Геохимия*. — 1961. — № 6. — С. 508–513.
114. *Ставров О.Д.* Основные черты геохимии лития, рубидия, цезия в процессе становления гранитных интрузивов и связанных с ними пегматитов // *Геология месторождения редких элементов*. — 1963. — Вып. 21. — С. 141.
115. *Ставров О.Д.* Рубидий — индикатор процесса дифференциации гранитных магм // *Сов. геология*. — 1966. — № 6. — С. 101–112.
116. *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. 333–339.
117. *Сырицо Л.Ф., Сарин Л.П., Бахтияров А.В., Коробейникова Л.П.* Рубидий как критерий танталосности редкометалльных гранитоидов // *Докл. АН СССР*. — 1981. — 259, № 3. — С. 714–717.
118. *Таран М.Н., Платонов А.Н., Россовский Л.Н., Польшин Э.В.* Исследование природы окраски сподуменов // *Кристаллохимия и спектроскопия минералов*. — Киев: Наук. думка, 1984. — С. 31–48.
119. *Таращан А.Н.* Люминесценция минералов. — Киев: Наук. думка, 1978. — 296 с.
120. *Таращан А.Н., Кузнецов Г.В.* Люминесценция ионов  $\text{Sr}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в природных сподуменах // *Конституция и свойства минералов*. — 1979. — № 33. — С. 97–102.
121. *Татаринов А.В.* Типы миароловых пегматитов Борщевочного кряжа // *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*. — 1974. — Ч. 103, № 1. — С. 52–61.
122. *Ташкер Э.М., Цыганов Е.М.* Особенности вхождения примесей в кристаллы кварца в процессе моделирования природного хрусталеобразования // *Там же*. — 1979. — Ч. 108, № 6. — С. 658–665.
123. *Типоморфизм минералов и его практическое значение*. — М.: Недра, 1972. — 260 с.
124. *Тихомирова Н.И.* Полевые шпаты // *Средние содержания элементов-примесей в минералах*. М.: Недра, 1973. — С. 143–173.
125. *Трухин А.Н., Скуя Л.Н.* Природа полосы люминесценции около 2,7 эВ в кристаллическом и стеклообразном кварце // *Учен. зап. Латв. ин-та*. — 1975. — 231. — С. 36–43.
126. *Учакин Ю.М., Шиманский А.А.* Содержание редких щелочей в полевых шпатах из пегматитов Саяна // *Геохимия*. — 1962. — № 8. — С. 673–680.
127. *Ферсман А.Е.* Пегматиты. Т. 1. Гранитные пегматиты. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940. — 712 с.
128. *Физические исследования кварца*. — М.: Недра, 1975. — 64 с.
129. *Филиппова Ю.И.* Зависимость химического состава турмалина, граната и апатита от редкометалльной специализации гранитных пегматитов // *Типохимизм минералов гранитных пегматитов*. — М.: Наука, 1984. — С. 55–68.
130. *Халилов В.Х., Пивоваров С.С.* Спектроскопические исследования структурного состояния иона  $\text{Mn}^{2+}$  в кварцевом стекле // *Физика и химия стекла*. — 1982. — 8, № 3. — С. 311–317.
131. *Халилов В.Х., Пивоваров С.С., Захаров В.К. и др.* Спектры поглощения и структурное состояние иона  $\text{Fe}^{3+}$  в кварцевых стеклах и кварце // *Там же*. — 1978. — 4, № 2. — С. 180–184.
132. *Холоднов В.В., Яблонская Л.В.* Термолюминесценция аксессуарного апатита из щелочных пород Ильменских гор // *Геология и полезные ископаемые Урала*. — Свердловск: УНЦ АН СССР, 1971. — С. 124–125.
133. *Шмакин Б.М., Ширяева В.А.* Распределение редкоземельных и некоторых других элементов в апатитах мусковитовых пегматитов Восточной Сибири // *Геохимия*. — 1968. — № 8. — С. 702–707.

134. *Шмакин Б.М.* Мусковитовые и редкометалльно-мусковитовые пегматиты. — Новосибирск : Наука, 1976. — 368 с.
135. *Шмакин Б.М., Топунова Г.А.* Гранитные пегматиты США. — Новосибирск : Наука, 1981. — 116 с.
136. *Шмакин Б.М.* Некоторые коренные вопросы геохимии гранитных пегматитов // Геохимия пегматитов и методы их поисков. — Новосибирск : Наука, 1983. — С. 3—14.
137. *Юргина Е.К., Салье М.Е., Минеев Д.А.* Распределение редкоземельных элементов в апатитах и гранатах из пегматитов Карело-Кольского региона // Мусковитовые пегматиты СССР. — Л. : Наука, 1975. — С. 120—135.
138. *Юшкин Н.П.* Проблема типоморфизма минералов // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1972. — Ч. 101, вып. 2. — С. 223—236.
139. *Юшкин Н.П.* Теоретические и методические основы расшифровки генетической информации, содержащейся в минералах // Новые идеи в генетической минералогии. — Сыктывкар : Коми фил. АН СССР, 1983. — С. 38—47.
140. *Beswick A.E.* An experimental study of alkali metal distribution in feldspars and micas // Geochim. et cosmochim. acta. — 1973. — 37, N 2. — P. 183—208.
141. *Cerny P., Turnock A.C.* Beryl from the granitic pegmatites at Greer Lake, Southeastern Manitoba // Can. Miner. — 1975. — 13, p. 1. — P. 55—61.
142. *Gruft E.F.* Minor elements in igneous and metamorphic apatite // Geochim. et cosmochim. acta. — 1966. — 30, N. 4. — P. 375—398.
143. *Geake J.E., Walker G., Telfer D.J., et al.* Luminescence of lunar, terrestrial, and synthesized plagioclase, caused  $Mn^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  // Proc. 4 th Lunar Sci. Conf. (Houston, Tex., 1973). — New York, 1973. — Vol. 3. — P. 3181—3189.
144. *Goldschmidt V.M., Thomassen L.* Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. III Röntgenspectrographische untersuchungen über die Verteilung der seltenen Erdmetalle in Mineralien // Skr. Vidensk. Selk. Crist. — 1924. — 5. — S. 1—50.
145. *Griffiths J.H.E., Owen J.H.* Paramagnetic resonance in neutron-irradiated diamond and smoky quartz // Nature. — 1954. — 173. — P. 439—440.
146. *Hohenau W., Meyer W., Gross F.* Quarzlumineszenz nach Röntgenblitz-zanregung // Acta phys. austr. — 1976. — 44, N 3/4. — P. 337—347.
147. *Heier K.S., Adams J.A.S.* The geochemistry of the alkali metals // Phys. and Chem. Earth. — 1964. — 5. — P. 253—381.
148. *Hurlbut C.S.* Eucryptite from Bikita, Southern Rhodesia // Amer. Miner. — 1962. — 47, N 5/6. — P. 557.
149. *Laud K.R., Tien T.Y., Gibbons E.F., Stadler H.L.* Luminescence of  $Mn^{2+}$  in  $LiAlSiO_4$  // J. Electrochem. Soc. — 1974. — 121, N 2. — P. 303—305.
150. *Lietz J., Matheja J.* Über Röntgenlumineszenz von Quarz // Naturwissenschaften. — 1964. — 51, N 21. — S. 503—504.
151. *London David.* Preliminary experimental results in system  $LiAlSiO_4 - SiO_2 - H_2O$  // Annu Rept. Dir. Geophys. Lab., 1980—1981. Carnegie Inst. — Washington : D. C. s. a., — P. 341—344.
152. *Maschmeyer D., Lehman G.* Ein Strahlungsdefekt als Ursache der Färbung bestimmter "Rosenquarze" // Z. dtsh. gemmol. Ges. — 1982. — 31, N 3. — P. 117—124.
153. *Nuttall R.H.D., Weil J.A., Claridge R.F.C.* Double-hole aluminium center in  $\alpha$  quartz // Solid State Commun. — 1976. — 19, N 2. — P. 141—142.
154. *O'Brien M.C.* The structure of the color centers in smoky quartz // Proc. Roy. Soc. A. — 1955. — 231, N 1186. — P. 404—414.
155. *Staatz M.N., Murata K.J., Glass Jewell J.G.* Variation of composition and physical properties of tourmaline with its position in the pegmatite // Amer. Miner. — 1955. — 40, N 9/10. — P. 789—804.
156. *Weeks R.A.* Paramagnetic resonance in crystalline quartz // Phys. Rev. — 1963. — 130. — P. 570—574.
157. *Weil John A.* A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz // Phys. and Chem. Miner. — 1984. — 10, N 4. — P. 149—165.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . .	3
ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ . . . . .	5
Сущность явления. Оптически активные центры . . . . .	5
Методы люминесцентной спектроскопии . . . . .	8
Информативность люминесцентных характеристик . . . . .	14
ГЛАВА 2. ПЕГМАТИТ – СПЕЦИФИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ СИСТЕМА . . . . .	17
Формационная типизация пегматитов . . . . .	18
Эволюция пегматитового процесса . . . . .	21
ГЛАВА 3. ПОРОДООБРАЗУЮЩИЕ МИНЕРАЛЫ . . . . .	25
Полевой шпат . . . . .	25
Центры излучения . . . . .	25
Рентгенолюминесцентные характеристики . . . . .	39
Кварц . . . . .	62
Структурно-химические особенности . . . . .	62
Люминесцентные свойства . . . . .	63
Слюды . . . . .	76
Мусковит . . . . .	77
Лепидолит . . . . .	88

ГЛАВА 4. ВТОРОСТЕПЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ . . . . .	95
Сподумен . . . . .	95
Берилл . . . . .	110
Турмалин . . . . .	119
Гранат . . . . .	124
Апатит . . . . .	126
Флюорит . . . . .	137
Топаз . . . . .	141
ГЛАВА 5. РЕДКИЕ И ТИПОМОРФНЫЕ МИНЕРАЛЫ . . . . .	145
Поллуцит . . . . .	145
Петалит . . . . .	146
Монтебразит . . . . .	148
Литиофилит . . . . .	152
Эвкриптит . . . . .	153
ГЛАВА 6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ МИНЕРАЛОВ В ПЕГМАТИТОВОМ ПРОЦЕССЕ . . . . .	156
Критерии формационной принадлежности пегматитов . . .	156
Эволюция люминесцентных характеристик минералов в пегматитовом процессе и критерии внутриформационной типизации пегматитов . . . . .	167
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ . . . . .	170

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

КУЗНЕЦОВ Геннадий Васильевич  
ТАРАЩАН Аркадий Николаевич

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛОВ ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ

Художник обложки *С.В.Назаров*  
Художественный редактор *И.П.Савицкая*  
Технический редактор *Л.Н.Муравцева*  
Оператор *Л.И.Прокопчук*  
Корректоры *Е.С.Коваль, В.И.Гломозда*

ИБ 9277

---

Сдано в набор 15.06.88. Подп. в печ. 16.11.88. ФФ 01660. Формат 60x84/16. Бум. офс. № 2. Гар. Пресс Роман. Печать офсетная. Усл. печ. л. 10,46. Усл. кр.-отт. 10,81. Уч.-изд. л. 12,36. Тираж 410 экз. Заказ 19645. Цена 2 р. 60 к.

---

Оригинал-макет подготовлен в издательстве "Наукова думка", 252601 Киев 4, ул. Решина, 3.  
ППП УкрНИИНТИ Госплана УССР. 252171 Киев 171, ул. Горького, 180.

ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКОВА ДУМКА"  
В 1989 г. ВЫПУСТИТ В СВЕТ КНИГУ:

Типоморфизм алмаза и его минералов-спутников из кимберлитов / А.Д.Харькив, В.Н.Квасница, А.Ф.Сафронов и др. — 3 р. 30 к.

В монографии обобщены результаты многолетних исследований, направленных на совершенствование штихо-минералогического метода поисков алмазных месторождений. Основное внимание уделено характеристике индикаторных минералов из кимберлитов, используемых при этом методе: граната — пироба, ильменита, хромшпинелида, циркона, апатита, флогопита, амфибола и серпентина. Рассмотрена эволюция индикаторных минералов из кимберлитов в условиях транспортировки и гипергенеза. Для геологов и минералогов, занимающихся поисками и изучением алмазных месторождений.

*Предварительные заказы на эту книгу принимает магазин издательства "Наукова думка" (252001 Киев 1, ул. Кирова, 4), который вышлет ее после выхода из печати иногородним заказчикам наложенным платежом.*

2 р. 60 к.

5125

НАУКОВА ДУМКА