

В. М. СЕРГЕЕВ, Т. Н. ИВАНОВА, Г. П. БАРСАНОВ

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ
ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПОДУМЕНОВ
НЕКОТОРЫХ ТИПОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СССР**

В настоящей работе была предпринята попытка сравнительного изучения термолюминесцентных свойств сподуменов, образцы которых представляли различные типы месторождений СССР.

Метод термовысвечивания выбран для этих целей потому, что является одним из наиболее чувствительных физических методов определения структурных несовершенств, обычно связанных с температурой кристаллизации, с химизмом кристаллизационной среды.

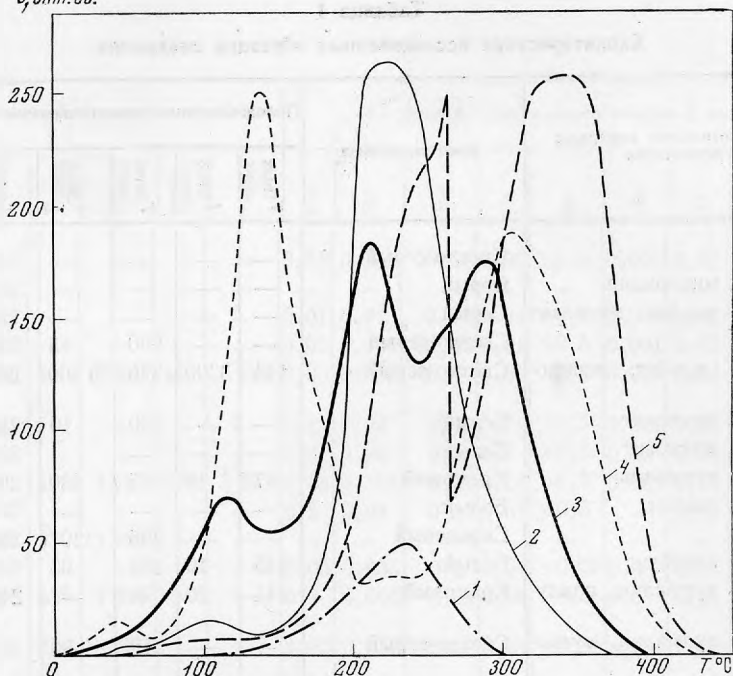
Для исследования были собраны образцы сподуменов из пегматитов, залегающих среди габбро-анортозитовых пород (Северо-Западная часть СССР), амфиболитовых сланцев (Восточная Сибирь), кварц-слюдистых анадалузитовых сланцев (Казахстан), известняковых и кварцитовых пород (Восточная Сибирь), гранито-гнейсов (Восточная Сибирь) и биотитовых сланцев (Средняя Азия) (Барсанов и др., 1970, Гинзбург и др., 1961, Гинзбург, Луговской, 1974, Шавло, 1958).

Основное количество образцов было получено из минералогического музея АН СССР, поэтому они не привязаны к определенному этапу минерализации, а содержат только некоторую информацию о минералах, сопутствующих сподумену в пегматитах различных районов.

Природные кристаллы сподуменов имеют как интенсивную термолюминесценцию, с достаточно сложной кривой термовысвечивания (рис. 1), так и образцы, почти не светящиеся при нагревании. Все кривые термовысвечивания изученных сподуменов можно разделить на пять типов (рис. 1, кривые 1—5), различающихся между собой интенсивностью термолюминесценции, количеством пиков термовысвечивания и их относительной интенсивностью.

Первый тип (рис. 1, кривая 1), особенно характерен для образцов сподумена из пегматитов Восточной Сибири, залегающих в амфиболитовых сланцах (обр. № 75, 219, 174). Кроме того, кривые этого типа получены для обр. № 62930, 53922 сподуменов из пегматитов, залегающих в биотитовых сланцах (Средняя Азия) и габбро-анортозитовых породах (Европейская часть СССР).

Второй тип термолюминесценции характерен, в основном, для сподуменов из литиевых пегматитов Средней Азии, залегающих в гнейсах и биотитовых сланцах (обр. № 46/1, М-3). Он не характерен для сподумена из других месторождений, но один образец (№ 64655) из пегматитов, залегающих в измененных габбро-анортозитовых породах Европейской части СССР, показал подобную кривую термолюминесценции.



Кривые спектров термолюминесценции сподуменов

1—5 — номера типов

Спектры термовысвечивания третьего типа получены для кристаллов сподумена из пегматитов, залегающих среди карбонатных пород верхнего протерозоя (обр. № Ф-2, 63395, Восточная Сибирь). Близкую к этому типу кривую имеет образец № 55548 сподумена из пегматитов, залегающих среди измененных габбро-анортозитового состава пород (Европейская часть СССР). Необходимо отметить, что кривые термовысвечивания всех образцов сподумена из пегматитов Европейской части СССР различны и их нельзя приписать ни одному из типичных спектров, приведенных на рис. 1. Вероятно, это связано с непостоянством условий формирования пегматитов Европейской части СССР, сказавшихся на термолюминесцентных свойствах сподумена.

Четвертый и пятый типы кривых термовысвечивания присущи образцам сподуменов из пегматитов, залегающих среди кварц-слюдистых сланцев (обр. № 71/1, 71/10, 71/42, 71/43, Казахстан), гнейсах и биотитовых сланцах (обр. № 46/2), а также в гранито-гнейсах (обр. № 56080).

Если по интегральной интенсивности термовысвечивания оценить средние относительные температуры образования сподуменовых пегматитов, полагая, что концентрация ловушек (Сергеев, 1975) имеет примерно экспоненциальную зависимость от температуры кристаллизации, то пегматитовые тела Казахстана можно считать наиболее высокотемпературными, в то время как пегматиты Восточной Сибири необходимо отнести к наиболее низкотемпературным. Вполне возможно, что значительная разница в интегральных интенсивностях термолюминесценции сподуменов из указанных районов связана с различным содержанием во вмещающих породах пегматитовых тел Казахстана и Восточной Сибири радиоактивных изотопов, с естественным распадом которых связана концентрация энергии в диэлектрических минералах в результате заполнения расположенных в запрещенной зоне кристаллов ловушек электронов и дырок. Наиболее распространенными радиоактивными изотопами в породах и минералах являются K^{40} и Rb^{87}

Таблица 1
Характеристика исследованных образцов сподумена

№ п/п	Дополнительные минералы ассоциации	Цвет сподумена	Положение пика термовысвечивания (T° max °C)					
			T _{1max}	I _{1max}	T _{2max}	I _{2max}	T _{3max}	I _{3max}
1	Кварц	Светло-серый	—	—	—	—	—	—
2	Кварц, микроклин	Серый	—	—	—	—	—	—
3	Кварц, альбит, мусковит	Серый	—	—	—	—	—	—
4	Кварц	Светло-серый	—	—	200	15	295	29
5	Кварц, альбит, лепидолит	Светло-серый	144	3200	220	25 200	265	7000
6	Кварц, мусковит	Белый	—	—	200	10	295	28
7	Кварц, мусковит	Белый	—	—	—	—	—	—
8	Кварц, турмалин	Кремовый	87	10	205	480	260	800
9	Кварц, альбит	Белый	—	—	—	—	—	—
10	Кварц	Сиреневый	—	—	205	207	250	365
11	Кварц, альбит	Белый	145	10	206	63	—	—
12	Кварц, турмалин, поллуцит	Кремовый	144	20	—	—	240	175
13	Кварц, турмалин, мусковит	Светло-серый	—	—	210	80	—	—
14	Кварц, альбит, мусковит	Кремовый	—	—	215	68	—	—
15	Кварц, альбит, мусковит	Кремовый	—	»	200	50	270	450
16	Кварц, альбит, мусковит	Розово-серый	140	625	220	670	250	380
17	Кварц, лепидолит	Светло-сиреневый	—	—	200	40	270	360
18	Кварц, альбит, мусковит	Светло-розовый	—	—	200	12	270	144
19	Кварц	Светло-зеленый	144	90	216	143	—	—
20	Кварц, альбит, мусковит	Розовато-лиловый	—	—	200	8	270	30

Примечание: большие номера принадлежат образцам из Минералогического музея АН СССР.

1—3 — Восточная Сибирь (обр. 75, 219, 174); 4—7 — Средняя Азия (обр. 46/1, 46/2, М-3, 62930);

(Сергеев, Барсанов, 1974). Химические анализы, приведенные в таблице 2, показали, что их содержание в образцах колеблется незначительно. Однако, даже в случае резкого преобладания содержания K₂O в образце Ф-2 не наблюдается значительного увеличения интенсив-

Таблица 2
Содержания некоторых примесей в сподуменах

Окислы, вес. %	№ образца						
	75	219	174	56055	Ф-2	56080	М-2
Fe ₂ O ₃	0,64	0,65	0,53	0,51	0,80	0,21	0,25
FeO	не опр.	не опр.	не опр.	0,44	не опр.	не опр.	не опр.
MnO	следы	следы	следы	0,10	—	0,29	0,24
K ₂ O	0,18	0,36	0,18	0,017	1,38	не опр.	0,27
Rb ₂ O	нет	0,009	следы	0,0007	—	не опр.	не опр.
Аналитик или источник	Иванова, Теремецкая, 1971			Е. Я. Бондарева	Самсонова, Фекличев, 1962	Иванова, Фекличев, 1975	

и его интенсивность в отн. един.						Данные спектрального анализа в вес.%								
$T_{\lambda\max}$	$I_{\lambda\max}$	$T_{\lambda\max}$	$I_{\lambda\max}$	$T_{\lambda\max}$	$I_{\lambda\max}$	Mn	Sn	Mg	Ga	Fe	Ge	Ti	Cu	Na
335	12	—	—	—	—	0,01	0,01	0,01	0,02	>0,5	0,001	0,02	2·10 ⁻³	0,1
335	21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
335	23	—	—	—	—	0,01	0,01	0,01	0,01	>0,5	0,001	0,05	10 ⁻⁴	0,1
335	40	—	—	—	—	0,02	0,02	0,03	0,01	>0,5	0,001	0,05	0,005	0,3
310	2150	430	7 500	450	6 500	0,03	0,003	0,0	0,01	0,5	0,003	0,02	10 ⁻⁴	0,03
335	34	—	—	—	—	0,1	0,02	0,03	0,02	>0,5	0,001	0,05	10 ⁻⁴	0,2
335	48	—	—	—	—	0,3	0,01	0,1	0,1	≥0,5	0,05	0,01	—	0,3
—	—	400	4 510	460	2 155	0,03	0,003	0,01	0,01	≥0,5	0,001	0,05	—	0,1
320	25	—	—	—	—	0,1	0,01	0,01	0,01	≥0,5	—	0,02	0,002	0,03
335	2080	430	11 340	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
326	1582	—	—	—	—	0,05	0,005	0,1	0,01	>0,05	0,05	0,01	10 ⁻⁴	0,3
325	2930	425	1 319	—	—	0,3	0,005	0,01	0,05	≥0,5	0,05	0,01	—	0,3
310	440	385	250	—	—	0,03	0,003	0,03	0,01	≥0,5	0,001	0,02	0,001	0,1
315	185	390	173	—	—	0,05	0,01	>1,0	0,05	≥0,5	0,05	0,02	10 ⁻⁴	>0,5
330	1200	410	10 000	450	11 250	—	—	—	—	—	—	—	—	—
310	1440	410	4 400	450	4 400	0,03	0,05	0,01	0,01	0,5	0,001	0,02	10 ⁻⁴	0,03
335	3300	410	10 000	450	17 700	0,1	0,02	0,03	0,01	>0,5	0,003	0,02	10 ⁻⁴	0,1
320	280	405	2 800	450	1 980	0,03	0,02	0,01	0,02	>0,5	0,001	0,02	10 ⁻⁴	0,1
—	—	430	21	—	—	0,2	0,001	0,01	0,02	≥0,5	—	0,02	10 ⁻⁴	0,03
320	840	430	6 130	450	6 400	0,12	0,05	0,03	0,02	≥0,5	0,001	0,05	0,01	0,2

9—12—Европейская часть СССР (обр. 55548, 53922, М-2, 64655, 53927); 13, 14 — Восточная Сибирь (обр. Ф-2, 63395); 15—18 — Казахстан (обр. 71/10, 71/1, 71/43, 71/42); 19, 20 — Восточная Сибирь (обр. 56055, 56080)

ности его термовысвечивания. Из этого можно сделать вывод, что интегральная интенсивность термовысвечивания связана, в основном, с особенностями минералообразования, в частности, с температурой кристаллизации.

По существу все шесть пиков термовысвечивания сподуменов перекрываются друг другом (рис. 1) и это существенным образом затрудняет их математическую обработку для определения энергетических глубин ловушек и времен жизни электронов и дырок на уровнях захвата.

В процессе экспериментального изучения сподуменов из различных типов месторождений было замечено, что все интенсивно термолюминесцирующие образцы имеют розовую и зеленую окраску, а все слабо термолюминесцирующие прозрачные кристаллы бесцветны, непрозрачные имеют белый или серый цвет (табл. 1).

Установлено, что радиационная зеленая окраска сподумена появляется в результате облучения кристаллов жестким излучением (x -, γ -лучи) или частицами с большими кинетическими энергиями (электронами, нейтронами, протонами, α - и β -частицами с энергиями 0,1 МэВ) (Пшибрам, 1959; и наши неопубликованные данные). Интенсивность окраски зависит от дозы облучения, но при дозах больше 10⁷ рентген она насыщается. Нагревание образцов до 200° С приводит к выцветению зеленой и возбуждению розовой окрасок. Выцветание розовой окраски про-

исходит в результате прогрева образцов до 500°С. Необычное поведение окраски сподуменов связано с явлением термохромизма минералов и может служить визуальным критерием существования метаморфических изменений, в результате которых зеленая окраска может измениться на розовую.

Необходимо заметить, что зеленая окраска сподумена является большей частью радиационной, т. е. такой, за которую ответственны электронно-дырочные центры. Их образование в природных минералах происходит после роста кристаллов в результате взаимодействия матрицы твердых тел с жестким излучением природных радиоактивных изотопов, содержащихся как в самих минералах, так и во вмещающих породах (Сергеев, Барсанов, 1974). Концентрация электронно-дырочных центров в минерале определяется концентрацией ловушек электронов и дырок соответственно. Процессы рекомбинации электронов и дырок приводят к возникновению термовысвечивания минералов.

Исследование спектрального состава термовысвечивания сподуменов дало возможность выявить природу центров свечения. Для всех шести пиков термовысвечивания ими являются ионы двухвалентного марганца. Результаты химических анализов некоторых из изученных образцов сподуменов, приведенные в табл. 2, указывают на рост интенсивности термовысвечивания сподумена с увеличением концентрации в образце окиси марганца и Fe_2O_3 .

Вероятно, ионы марганца в структуре сподуменов играют роль донора или акцептора электронов для центров захвата электронов и дырок соответственно. Роль ионов железа в термолюминесценции сподумена не выяснена. Она может быть пассивной. И хотя в сильно термолюминесцирующих образцах содержится меньше Fe_2O_3 (табл. 2), чем в слабо светящихся, все же железа и в тех и в других достаточно много (табл. 1 и 2). Его вряд ли можно рассматривать в качестве активного центра гашения люминесценции. Необходимо заметить, что в пассивной роли железо может выступать в трехвалентной форме, в то время, как двухвалентное железо в кристаллах часто является гасителем люминесценции (Медлин, 1971).

Первые результаты термолюминесцентного исследования сподуменов, полученные в данной работе, могут быть полезны при визуальной оценке непосредственно на месторождении по окраске сподумена относительных температур кристаллизации пегматитов и воздействий на них вторичных тепловых полей.

ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П., Теремецкая А. Г., Чернуха Ф. П. Некоторые особенности внутреннего строения и генезиса одного из полей редкометалльных пегматитов.— Вестник МГУ, № 6, 1970.
- Гинзбург А. И., Волженкова А. Я., Полкунов В. Ф. О некоторых особенностях пегматитов, залегающих в карбонатных породах.— Геология рудных месторожд., 1961, № 1.
- Гинзбург А. И., Луговской Г. П. Месторождения лития.— В кн. «Рудные месторождения СССР», т. 3, 1974.
- Гордиенко В. В. Минералогия, геохимия и генезис сподуменовых пегматитов. Изд-во «Недра», 1970.
- Иванова Т. Н., Теремецкая А. Г. Исследование сподуменов, подверженных изменению и псевдоморфизации в одном из пегматитовых месторождений Восточной Сибири.— В сб. «Методические минералогические исследования». Изд-во «Наука», 1971.
- Иванова Т. Н., Фекличев В. Г. К минералогии кунцитов.— Новые данные о минералах СССР, вып. 24, 1975.
- Медлин У. Природа ловушек в термолюминесцирующих горных породах.— В сб. «Физика минералов», изд-во «Мир», 1971.
- Пишбрат К. Окраска и люминесценция минералов. ИЛ, 1959.
- Сергеев В. М. Возможности определения относительной температуры образования кальцита термолюминесцентным методом.— Вестник МГУ, сер. геол., 1975, № 2.
- Сергеев В. М., Барсанов Г. П. Типы и механизм образования радиационных дефектов в карбонатах.— Вестник МГУ, сер. геол., 1974, № 4.
- Шавло С. Г. Пегматиты и гидротермалиты Калбинского хребта. Алма-Ата, 1958.