

*На правах рукописи*



003178109

Раков Леонид Тихонович

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ  
СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В КВАРЦЕ  
В КАЧЕСТВЕ ИНДИКАТОРА МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ**

Специальность 25 00 05 – минералогия, кристаллография

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора геолого-минералогических наук

Л.Т. Раков  
22.08.2007

Москва – 2007

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии “Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья” им Н М Федоровского (ФГУП “ВИМС”)

Научный консультант доктор геолого-минералогических наук,  
профессор Григорий Анатольевич Машковцев

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук,  
профессор Галина Александровна Сидоренко

доктор геолого-минералогических наук  
Владимир Владимирович Щипцов

доктор физико-математических наук,  
профессор Михаил Исаакович Самойлович

Ведущая организация Казанский государственный университет

Защита состоится 9 ноября 2007 года в 11<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 216 005 01 Федерального государственного унитарного предприятия “Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья” им. Н М Федоровского (ФГУП “ВИМС”) по адресу 119017, г Москва, Старомонетный пер , д 31, Большая аудитория

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГУП “ВИМС”

Автореферат разослан 08 октября 2007 г

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат геолого-минералогических наук



Г Н Шурига

## **Постановка проблемы и актуальность исследований**

В кристаллической структуре кварца различными спектроскопическими методами наблюдается значительное число дефектов, связанных с изоморфными примесями, вакансиями кремния и кислорода, междоузельными атомами и другими несовершенства строения минерала. Изучение образцов природного кварца показывает, что они в существенной мере различаются по содержанию и составу структурных дефектов. Причина этих различий заключается в неодинаковых условиях кристаллизации и разным характером влияния окружающей среды на минерал. Поэтому закономерности распределения структурных дефектов в кварце можно рассматривать как потенциальный носитель важной геологической информации. Поскольку кварц является сквозным и широко распространенным минералом в природе, то создание методологии расшифровки этой информации приобретает особую актуальность.

Привлекательность использования кварца для решения задач генетической, поисковой и прикладной минералогии была оценена многими исследователями. Предшествующий период ознаменован появлением большого количества научных публикаций и разработкой целого ряда методов, в которых распределение структурных дефектов в кварце применяется в качестве индикатора геохимической обстановки на месторождениях полезных ископаемых. Наиболее эффективных разработок в этом направлении являются палеодозиметрические методы (Моисеев Б М, 1984; Данилевич А М, Павшуков В В, 1975), методы формационного анализа (Горячкина О О, Ставров О Д, 1988) и методы использования особенностей кристаллического строения кварца в качестве показателя продуктивности оруденения (Бершов Л В., Крылова М Д, Сперанский А В, 1975, Щербакова М Я., Сотников В И и др, 1976, Вотяков С Л., 1992, Стенина Н Г., 2000).

В то же время следует признать, что установленные связи распределений структурных дефектов в кварце с условиями минералообразования носят эмпирический характер. До сих пор не разработана общая концепция образования структурных дефектов в кварце в природных условиях, не создана обоснованная методология расшифровки связанной с ними геологической информации и, как следствие, отсутствуют научные основы применения структурных дефектов в кварце в качестве индикатора минералообразования. Опыт показывает, что привлекаемые для объяснения наблюдаемых закономерностей существующие представления в области физики минералов, кристаллографии, минералогии не всегда могут служить обоснованием правильности этой расшифровки. Даже для хорошо изученных природных радиационных процессов в кварце не получил убедительного объяснения ряд принципиально важных экспериментальных фактов. Сложившаяся ситуация свидетельствует о том, что кварц, как и любой другой минерал, является сложной природной системой, и возможность использования его структурных свойств в качестве индикатора минералообразования требует дополнительных фундаментальных исследований и специального обоснования.

## **Цель и задачи исследований**

Главная цель исследований - теоретическое и экспериментальное обоснование использования закономерностей распределения структурных дефектов в кварце как источника геологической информации.

В соответствии с поставленной целью предусматривалось решение следующих основных задач

- выяснение закономерностей распределения и информационной специализации структурных дефектов в кварце при определении условий минералообразования,

- создание теоретических основ процессов образования структурных дефектов в кварце в природных условиях и совершенствование теоретической базы палеодозиметрии, необходимой для достоверной оценки времени формирования и преобразования урановой минерализации,

- разработка методологии интерпретации закономерностей распределения структурных дефектов в кварце и создание на ее основе новых критериев выделения генетических групп кварца для их использования в качестве индикаторов условий образования минеральных агрегатов

### **Научная новизна**

1 Впервые показано, что в качестве генетического критерия может использоваться структурно-динамическое состояние групп взаимодействующих дефектов в кварце, являющимися индикаторами минералообразования

2 Установлена группа новых структурных дефектов в природных образцах кварца -  $T$ -,  $E_5'$ -,  $E_6'$ - и  $K$ -центры, характеризующиеся необычными условиями образования.  $T$ -центры, локализуются в кластерах  $\beta$ -фазы, остальные возникают в минерале при естественном радиационном облучении, но не образуются при искусственном. Структурные дефекты могут использоваться для выяснения температурных и радиационных условий образования минералов

3 Разработана теория спарринг-дефектов, наиболее достоверно описывающая процессы образования и распада парамагнитных центров и структурных дефектов в кварце по сравнению с известными теоретическими моделями.

4 Выявлена новая группа парамагнитных центров в кварце, пригодных для использования при оценке времени формирования и преобразования урановой минерализации. Обнаружено неизвестное ранее явление - сверхстабильное состояние парамагнитных центров в кварце в природных условиях.

5 Впервые в минералогию введено понятие активированного комплекса, как начальная метастабильная форма структурного дефекта, связанного с флуктуациями энергии в кристаллической решетке минерала и способного приводить к образованию полиморфных модификаций в кварце и новых минералов в нем

### **Фактический материал, используемые методы и подходы**

Работа выполнена во Всероссийском научно-исследовательском институте минерального сырья им. Н.М. Федоровского. Она отвечает тематике проводимых институтом исследований и является плодом многолетнего изучения автором проблемы практического использования геологической информации, связанной с распределением структурных дефектов в минералах. Работа основана на изучении образцов кварца, отобранных, главным образом, геологами института в рамках проводимых тематических работ. Исследование палеодозиметрических свойств радиационных дефектов в кварце осуществлялось с использованием образцов из месторождений урана, а в ряде случаев из пород с кларковым содержа-

нием радиоактивных элементов. Возможность применения распределения структурных дефектов для генетического анализа кварца оценивалась на примере образцов из месторождений тантала, ниобия, олова, вольфрама, золота и других полезных ископаемых.

Из всевозможных структурных дефектов в кварце рассматривались точечные дефекты как наиболее многочисленные и информативные для выявления условий минералообразования и радиационной предыстории кварца. Для их регистрации использовался метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволяющий проводить раздельную фиксацию дефектов в структуре кварца и количественно оценивать их концентрацию. Для изучения нового типа активированного комплекса в кварце привлекался метод рентгенолюминесценции.

Сложность и многоплановость рассматриваемой проблемы требовало проведения разносторонних исследований структурных превращений в кварце, связанных с изучением природы образования структурных дефектов, учетом процессов их взаимодействия, выяснением механизмов изоморфизма и полиморфных превращений в кварце, исследованием природной диффузии изоморфных примесей в минерале и анализом других явлений. Для объяснения полученных результатов разрабатывалась единая концепция дефектообразования в кварце, основой которой стала теория спарринг-дефектов. Генетико-информационная оценка распределения структурных дефектов в кварце опиралась на принципы структурной динамики, являющейся одним из направлений развития теории спарринг-дефектов.

### **Защищаемые положения**

1 Впервые установленные в кварце  $T$ -,  $E_5'$ -,  $E_6'$ - и  $K$ -центры по условиям образования отличаются от известных структурных дефектов.  $T$ -центры возникают в микроразделах  $\beta$ -фазы кварца и могут служить индикатором высокотемпературных условий минералообразования, центры  $E_5'$ ,  $E_6'$  и  $K$  формируются диффузионным путем в природной радиационной обстановке.

2 Использование выявленных закономерностей распределения  $E_1'$ -,  $Ti$ - и  $Al-O$ -центров в кварце повышает точность и расширяет возможности палеодозиметрических определений, в том числе при оценке возраста формирования и преобразования уранового оруденения.

3. Созданная теория спарринг-дефектов является теоретической основой для интерпретации закономерностей образования и распределения структурных дефектов в кварце, обусловленных обстановкой минералообразования.

4 Методология проведения генетического анализа и палеодозиметрических измерений основывается на изучении отдельных фрагментов дефектной среды, состоящих из групп взаимодействующих дефектов и отражающих генетические особенности кварца и условия радиационного воздействия на минерал.

### **Практическая значимость**

В результате проведенных исследований создана фундаментальная база для использования закономерностей распределения структурных дефектов в кварце в практике геологических исследований. В этом заключается главное практическое значение работы, поскольку без теоретических основ любая прак-

тика не может иметь будущего Результаты проведенных научно-исследовательских работ нашли свое практическое воплощение в разработке семи методических рекомендаций, утвержденных в качестве отраслевых нормативных документов Научным Советом по методам минералогических исследований (НСОММИ) при Министерстве природных ресурсов.

Созданный автором метод идентификации методом ЭПР кварцев, претерпевших  $\alpha$ - $\beta$ -превращения, может использоваться для выявления наиболее высокотемпературных образцов с целью изучения стадийности формирования месторождений полезных ископаемых

Выявленные группы взаимодействующих дефектов и разработанные на их основе методы генетического анализа имеют широкие перспективы практического применения в геологических исследованиях. С их помощью можно устанавливать основные этапы формирования месторождений, определять степень “закрытости” системы минералообразования, проводить формационный анализ месторождений, фиксировать процессы перекристаллизации кварца и т.д. Разработанные методы имеют решающее преимущество перед известными – любая закономерность распределения дефектов может быть сопоставлена с теоретической, объяснена и найдены практические применения

Использование палеодозиметрических методов, созданных в результате исследования природных радиационных процессов в кварце, повышает надежность палеодозиметрических определений Учет повышенной скорости образования  $E_1'$ -центров в кварце при малых дозах природного облучения позволяет более точно оценивать возраст молодых урановых месторождений Метод разбавки окисленных зон по времени выщелачивания урана способен найти эффективное применение при изучении процессов формирования месторождений этого полезного ископаемого

Разработанный автором способ экспрессной оценки образцов кварцевого сырья методом ЭПР используется в геологической отрасли Он дает возможность без предварительного обогащения оценивать предельную чистоту кварцевого сырья, которую можно получить после удаления из него всех минеральных примесей Разработанные теоретические основы процессов дефектообразования в кварце служат научным обоснованием количественного измерения содержаний структурных примесей в минерале методом ЭПР.

### **Апробация полученных результатов**

Основные положения диссертации доложены и обсуждены на Международном семинаре “Кварц•кремнезем” (Сыктывкар, 2004), VII Всесоюзной научно-технической конференции по кварцевому стеклу (Санкт-Петербург, 1991), годичной сессии Московского отделения ВМО России “120 лет со дня рождения академика А.Е. Ферсмана” (Москва, 2003), II Ферсмановской научной сессии Кольского отделения Российского минералогического общества “Минералогия во всем пространстве сего слова” (Апатиты, 2005), годичной сессии московского отделения ВМО (Москва, 1991), международной конференции “Новые идеи в науках о земле” (Москва, 2003), годичной сессии московского отделения ВМО (Москва, 2001), научно-практической конференции “Минералогия в решении фундаментальных и прикладных проблем геологии” (Москва, 1997), научно-

практической конференции “Прикладная минералогия в решении проблем прогнозирования, поисков и оценки месторождений полезных ископаемых” (Москва, 2001), VI Международном конгрессе по прикладной минералогии (Геттинген, 2000), IV Европейской конференции “Минералогия и спектроскопия” (Париж, 2001), XVIII совещании Международной минералогической ассоциации “Минералогия в новом тысячелетии” (Эдинбург, 2002)

### **Публикации**

Результаты научных исследований нашли отражение в 53 печатных работах, из них 27 опубликованы в реферируемых журналах

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, 7 глав и заключения. Материал изложен на 329 страницах машинописного текста, проиллюстрирован 100 рисунками и 20 таблицами. Список литературы состоит из 185 наименований.

### **Благодарности**

Автор считает своим долгом отметить важную роль в появлении настоящей работы д.ф.-м.н. Моисеева Б.М., основоположника палеодозиметрии и инициатора прецизионных исследований кварца, направленных на решение геологических задач. Автор приносит глубокую благодарность своему научному консультанту д.г.-м.н., профессору Машковцеву Г.А. за полезные советы при обосновании ключевых положений диссертации. Автор искренне признателен за предоставление каменного материала и помощь в понимании геологических аспектов исследований к.г.-м.н. Шурига Т.Н., к.г.-м.н. Гетманской Т.И., к.г.-м.н. Расуловой С.Д., Крыловой Г.И., д.г.-м.н. Спиридонову Э.М. Автор выражает благодарность за постановку совместных работ и обсуждение результатов исследований к.ф.-м.н. Рогожину А.А. и Рассулову В.А., за полезные консультации и поддержку д.г.-м.н. Ожогойной Е.Г. и д.г.-м.н. Дубинчуку В.Т., за помощь в оформлении диссертации Квитко Т.Д.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Обзор литературных данных показывает, что на протяжении последних десятилетий исследования структурных дефектов в кварце проводились по двум основным направлениям.

Работы по первому направлению преследовали цель детального изучения строения дефектов. Ведущим методом исследований в таких работах стал метод ЭПР, позволяющий получать наиболее полную информацию о расположении дефектов в кристаллической структуре кварца, характере ближайшего окружения, формах вхождения примесей и т.д. Заметное место в развитии этого направления занимают отечественные ученые (Самойлович М.И., 1973, Бершов Л.В., Марфунин А.С., Сперанский А.В., 1978, Солнцев В.П., 1973, Машковцев Р.И., 1978 и другие). Важные и порой основополагающие результаты в изучении структурных несовершенств в кварце были получены зарубежными исследователями (O'Brien M.C.M., 1955; Weeks R.A., 1963; Griffiths J.H.E., 1954, Halliburton L.E., 1981; Wright P.M., 1963, Maschmeyer D., 1980, Feigl F.J., 1970 и многими

другими учеными) Ввиду исключительной важности кварца для техники работы в данном направлении проводились особенно интенсивно За относительно короткий срок в кварце методом ЭПР были обнаружены и изучены многие типы парамагнитных центров (ПЦ) Исследования показали, что появление ПЦ в кварце обусловлено захватом структурными дефектами электронов или дырок, позволяющим их регистрировать методом ЭПР. Установлены центры, связанные с изоморфными примесями Al, Ti и Ge, кислородными вакансиями, дефектами, имеющими сложное строение и т.д. Накопленный в этом направлении научный материал является бесценной базой для выяснения природы образования и оценки генетико-информационного значения структурных дефектов в кварце.

Ко второму направлению относятся исследования связи структурных дефектов с физическими, механическими, химическими и другими свойствами кварца, а также с условиями минералообразования и радиационной предыстории Результаты работ ряда исследователей (Мойсеев Б М, 1985, Данилевич А М и Павшуков В В, 1978; Хютт Г И, Варес К, Смирнов А В, 1977, Мельников П В, 1990, Кошуг Д Г., 1999 и др.) свидетельствуют о перспективности использования ПЦ в кварце при геологическом датировании, изучении путей миграции радиоактивных элементов Принципиальная возможность применения закономерностей распределения структурных дефектов в кварце для изучения геологических процессов подтверждена в работах многих авторов (Балицкий В С, Самойлович М И., Новожилова Ж В и др, 1966, Матяш И.В, Брик А Б, Заяц А П и др, 1987, Гетманская Т И, 2004, Лютюев В П, Кузнецов С К, 1992, Данилевская Л А, 2004, Котова Е Н, 2004 и др )

Однако результаты предыдущих исследований не позволяют создать целостную картину природного процесса образования структурных дефектов в кварце и установить связь их распределения с условиями минералообразования Как правило, эти исследования носили фрагментарный характер и преследовали решение частных задач. Между тем, решение проблемы, связанной с оценкой генетико-информационного значения структурных дефектов в кварце, требует системного подхода, заключающегося во всестороннем изучении процесса дефектообразования в минерале в природных условиях.

Исследования, проведенные автором, были направлены на получение новых знаний о составе и свойствах структурных дефектов в кварце, выяснение возможности использования закономерностей их распределения в палеодозиметрии и генетическом анализе кварца, разработку и теоретическое обоснование методологии расшифровки геологической информации

В первой главе диссертации рассмотрены основные типы стабильных ПЦ в кварце, предложена классификация их по природе образования и представлена методика регистрации наиболее распространенных центров в поликристаллических образцах. Дано описание обнаруженных автором новых видов ПЦ и установлено их место в разработанной классификации

Начинается раздел с краткого изложения физической сущности метода ЭПР Как известно, в основе эффекта электронного парамагнитного резонанса лежит способность ПЦ вещества, находящегося в магнитном поле, поглощать энергию СВЧ поля Для значительного числа центров эффект поглощения проявляется при разных значениях напряженности магнитного поля Это дает возмож-



ность при сканировании магнитного поля регистрировать их в отдельности В данном разделе рассмотрены особенности кристаллической структуры кварца и приведен краткий обзор основных типов стабильных ПЦ в этом минерале Отмечено, что существенную роль в процессах образования центров играют структурные каналы в кристаллической решетке кварца По ним диффундируют ионы-компенсаторы, которые обеспечивают электрическую нейтральность возникающих при радиационном облучении ПЦ (Самойлович М И., 1972).

Важное место в материалах первого раздела занимают методические вопросы регистрации центров в поликристаллических образцах кварца В практике ЭПР-спектроскопии при исследовании ПЦ обычно используют монокристаллические образцы Однако их применение для решения поставленных задач представляется нецелесообразным из-за трудоемкости исследований и недостаточной представительности Поэтому разработка способов регистрации и оценки интенсивностей линий ЭПР различных центров в спектре поликристаллических проб кварца явилась важнейшей методической задачей С этой целью для основных типов ПЦ были рассмотрены спектры ЭПР в поликристаллических образцах кварца и определены оптимальные методы оценки их интенсивности При этом принимались во внимание известные из литературы главные значения g-факторов центров, учитывался многокомпонентный характер некоторых спектров, обусловленный его сверхтонкой структурой, а также наложение на линии ЭПР исследуемых центров в поликристалле сигналов других парамагнитных дефектов В результате проведенных методических исследований был установлен вид спектра и разработан способ оценки его интенсивности для целого ряда ПЦ  $Al-O$ ,  $[Ge^{3+}(C)/Li]$ ,  $[Ge^{3+}(A)/Na]$ ,  $[Ge^{3+}(H)]$ ,  $Ti-Li$ ,  $Ti-H$ ,  $Ti-Na$ ,  $Al_{A+B}$  и др

В рамках решения обозначенной проблемы проводилась классификация структурных дефектов в кварце по природе их образования Она позволяет четко обозначить генетическое значение каждого из дефектов и выделить главные факторы, определяющие процессы их формирования Анализ литературных данных о строении известных структурных дефектов в кварце показал, что их возникновение может быть вызвано тремя основными причинами. условиями минералообразования (прежде всего, кристаллизации), радиационным облучением и разрушением кристаллической структуры минерала В соответствии с этим можно выделить три основных класса парамагнитных дефектов в кварце. генетический, радиационный и разрушения

Перечень основных типов парамагнитных дефектов в природном кварце, получивших практическое использование при геологических исследованиях, представлен в таблице 1 Согласно изложенным выше соображениям каждый из этих типов отнесен к одному из перечисленных классов.

Отнесение дефектов к конкретному классу в таблице обозначено знаком (+) В ней также даны ссылки на работы, в которых рассмотрены радиоспектроскопические свойства парамагнитных дефектов и особенности их строения

Принадлежность парамагнитных дефектов к какому-либо классу в общем случае определяет область их практического использования Закономерности распределения генетических дефектов в кварце целесообразно применять для изучения физико-химических условий минералообразования Радиационные дефекты несут информацию о радиационных условиях минералообразования На-

конец, наличие дефектов разрушения следует применять как критерий структурного несовершенства кварца

Таблица 1.

Классификация основных парамагнитных дефектов в природном кварце

Тип дефекта	Класс дефекта			Литература
	Генетический	Радиационный	Разрушения	
$E_1'$		(+)		(Castle J G et al, 1963)
$E_2'$		(+)		(Weeks R A, 1963)
$E_4'$		(+)		(Weeks R A, Nelson C M, 1963)
Al-O <sup>-</sup>	(+)			(O'Brien M C M, 1955)
T1 - Li	(+)			(Wright P M et al, 1963)
T1 - Na	(+)			(Wright P M et al, 1963)
T1 - H	(+)			(Wright P M et al, 1963)
[Ge <sup>3+</sup> (C)/Li]	(+)			(Mackey J H, 1963)
[Ge <sup>3+</sup> (A)/Na]	(+)			(Mackey J H, 1963)
[Ge <sup>3+</sup> (H)]	(+)			(Weil J A et al, 1970)
Ge(III)	(+)			(Feigl F J, Anderson J H, 1970)
Al <sub>A+B</sub>	(+)			(Maschmeyer D et al, 1980)
O <sub>2</sub> <sup>3</sup>	(+)			(Бершов Л В, Марфуни А С, Сперанский А В, 1978)
Центр б	(+)			(Орленев П О, 1984)
O <sup>-</sup>		(+)		(Машковцев Р И, 1978)
D		(+)		(Serebrennikov A L et al, 1982)
CH <sub>3</sub>			(+)	(Матяш И В и др, 1987)

Проведенные автором исследования позволили обнаружить ранее неизвестные структурные дефекты, которые были названы  $T$ -,  $E_5'$ -,  $E_6'$ - и  $K$ -центрами. Данные их изучения позволяют сформулировать первое защищаемое положение.

**Положение 1.** Впервые установленные в кварце  $T$ -,  $E_5'$ -,  $E_6'$ - и  $K$ -центры по условиям образования отличаются от известных структурных дефектов.  $T$ -центры возникают в микрizonaх  $\beta$ -фазы кварца и могут служить индикатором высокотемпературных условий минералообразования, центры  $E_5'$ -,  $E_6'$ - и  $K$  формируются диффузионным путем в природной радиационной обстановке.

Обоснование первого положения также дано в первой главе диссертации

Парамагнитные  $T$ -центры были выявлены в ходе проведения экспериментальных исследований по термической обработке природного кварца. Было обнаружено, что во всех образцах, отожженных при температурах выше 600°C, появляются структурные дефекты неизвестного типа. Их регистрация методом ЭПР может быть осуществлена после дополнительного  $\gamma$ -облучения образцов дозой 10<sup>8</sup> рад и последующего прогрева при температуре  $T=300^\circ\text{C}$ .

Спектр  $T$ -центров характеризуется следующими главными значениями  $g$ -тензора  $g_1 = 2,0022$ ,  $g_2 = 2,0131$ ,  $g_3 = 2,0218$ . Изучение его угловой зависимости показало, что ось тензора  $g_1$  параллельна оси третьего порядка  $C_3$  кварца, ось  $g_3$  совпадает с  $C_2$ , а ось  $g_2$  перпендикулярна осям  $g_1$  и  $g_3$ . С этой ориентировкой осей  $g$ -тензора связано появление трех геометрически неэквивалентных положений центров. Для каждого из положений хорошее разрешение линий в спектре ЭПР наблюдается при экстремальных значениях  $g$ -фактора. В других случаях ширина линий резко возрастает и их наблюдение затрудняется (линии 2 и 3 на рис. 1). При ориентации монокристалла кварца  $H \parallel C_3$  спектр ЭПР представляет собой одиночную линию с  $g_1 = 2,0022$ . В этой ориентации наблюдаются две линии сверхтонкой структуры с  $A = 1,9$  Э и интенсивностью  $\approx 0,07$  интенсивности основной линии. Суммируя экспериментальные данные изучения  $T$ -центров, можно выдвинуть ряд предположений, касающихся деталей строения этих дефектов. Направление осей  $g$ -тензора  $T$ -центров в кристаллической структуре не позволяет отнести их к какому-либо известному типу электронно-дырочных центров в  $\alpha$ -кварце. Исходя из классификации парамагнитных центров для различных пространственных групп кристаллов, можно констатировать, что существование  $T$ -центров возможно только в высокотемпературной модификации кварца. Как известно,  $\beta$ -кварц имеет пространственную группу  $P6_222$ , что может обуславливать появление столь высоко симметричных дефектных структур, как  $T$ -центры. Наиболее предпочтительными для локализации  $T$ -центров в структуре  $\beta$ -кварца нужно считать позиции ионов кремния. В то же время в спектре ЭПР  $T$ -центров отсутствуют линии сверхтонкой структуры от ближайших магнитных ионов  $^{29}\text{Si}$ . Это дает основание предполагать, что  $T$ -центры возникают в кремнекислородных тетрадрах с вакансиями кремния.

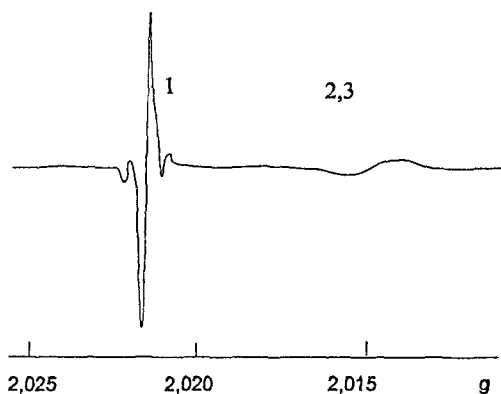


Рис. 1 Спектр ЭПР  $T$ -центров при ориентации монокристалла кварца  $H \parallel C_3$

$T$ -центры легко регистрировать в поликристаллических образцах. При этом в качестве реперных целесообразно использовать линии спектра с  $g_2 = 2,0131$  и  $g_3 = 2,0218$ . По их интенсивности можно оценивать концентрации  $T$ -центров.

Установлено, что концентрации  $T$ -центров в различных отожженных образцах варьируют в пределах одного порядка. При исключении операции высо-

котемпературного отжига из режима термообработки исследуемые дефекты были замечены только в ограниченном количестве природных образцов. По всей видимости, их образование связано с естественными процессами, влияние которых на структуру кварца аналогично высокотемпературному отжигу минерала. Изучение закономерностей образования  $T$ -центров в кварце в естественных условиях проводили на основе анализа их распределения в крупных кристаллах из погребов хрусталеносных пегматитов Волины (Украина) и Кента (Казахстан). По данным изучения газовой-жидких включений методом термобарогеохимии значение температуры "сотового" кварца, слагающего основания кристаллов, достигает  $600^{\circ}\text{C}$ , а приуроченного к наружным зонам их головок – не превышает  $100-120^{\circ}\text{C}$ . Изучение "сотового" кварца методом ЭПР позволило установить, что в нем практически всегда присутствуют  $T$ -центры. Их концентрация образцов с участков, расположенных несколько выше зон локализации "сотового" кварца, существенно ниже, иногда крайне незначительна или отсутствует вообще. Во всех образцах кварца с более низкотемпературных участков кристаллов присутствия  $T$ -центров не обнаружено. Характер распределения  $T$ -центров в природных образцах свидетельствует об их локализации в реликтовых микрозонах  $\beta$ -фазы, сохранившихся после  $\beta$ - $\alpha$ -перехода высокотемпературного кварца.

Связь  $T$ -центров с  $\beta$ - фазой кварца подтверждается и результатами исследования образцов искусственного кварца, выращенных на нейтронно-облученных затравках. Эксперименты по выращиванию кварца по этой технологии были выполнены в институте ядерной физики Узбекской Академии наук. Установлено, что в образцах кварца, выращенных на нейтронно-облученных затравках, содержание  $T$ -центров на несколько порядков превышает их концентрацию в обычном кварце. Данный факт указывает на аномально высокое содержание в них  $\beta$ - фазы. Присутствие высокотемпературной фазы было подтверждено результатами изучения этих образцов методом рентгеноструктурного анализа.

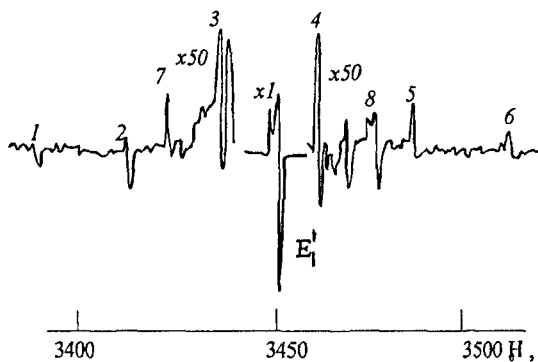


Рис 2 Спектр ЭПР  $E_5$  и  $E_6$  в зернах природного кварца

Парамагнитные  $E_5'$ - и  $E_6'$ -центры были обнаружены в образцах поликристаллического кварца, подверженному сильному воздействию природного радиационного поля. Их присутствие было установлено в кварцевых зернах, вы-

бренных из минерализаций радиоактивных элементов различного генезиса. Регистрация новых центров оказалась возможной после специальной терморационной обработке кварца, заключающейся в отжиге образцов при температурах  $T \geq 400^\circ\text{C}$  и последующем  $\gamma$ -облучении. Было замечено, что в спектрах ЭПР такого кварца появляются неизвестные линии, имеющие, как и  $E'$ -центры, малую ширину и характеризующиеся низким уровнем насыщения микроволновой мощности (рис. 2). Некоторые из них располагаются симметрично относительно основной линии ЭПР  $E_1'$ -центров с  $g_\gamma = 2,0005$ . Все это позволяет предположить, что обнаруженные дефекты являются модификациями  $E'$ .

Среди обнаруженных парамагнитных дефектов выделяются два центра, имеющие, соответственно, шестикомпонентный и двухкомпонентный спектр электронного парамагнитного резонанса (линии 1-6 и 7-8 на рис. 2). Возникновение этих центров, вероятно, обусловлено сверхтонким взаимодействием неспаренных электронов части  $E'$ -центров с ядрами, обладающими магнитными моментами  $I=5/2$  и  $I=1/2$ .

Описанные спектры ЭПР наблюдались исключительно в природно-облученных образцах. Попытки получить описанные ПЦ при искусственном  $\gamma$ -,  $\beta$ - или  $\alpha$ -облучении кварца в большинстве случаев оказались безуспешными. И только в одном из  $\gamma$ -облученных и терморационно обработанных морионов Вольни удалось обнаружить спектр ЭПР, похожий на спектр природно-облученного кварца. Его изучение позволило установить, что центр, для которого в спектре ЭПР природно-облученного поликристалла наблюдалось две линии (7-8 на рис. 2), в действительности имеет четырехкомпонентный спектр. При ориентации монокристалла мориона  $H \parallel C_3$  эти компоненты характеризуются величинами сверхтонкого взаимодействия  $A_{\text{H}}^1 = 52,7$  Гс и  $A_{\text{H}}^2 = 0,3$  Гс, указывающими на возможное присутствие близ дефекта двух неэквивалентных протонов. Центр  $E_5'$  радиационно насыщается при дозах  $\gamma$ -облучения свыше  $10^7$  рад и устойчив до температуры  $200^\circ\text{C}$ . Исследование монокристалла мориона также показало, что шесть линий ЭПР другого центра (линии 1-6 на рис. 2) в природно-облученном кварце, названного автором  $E_6'$ , имеют различную ширину. Наиболее уширены боковые линии, для которых  $\Delta H \approx 0,3$  Гс, в то время как для центральных сигналов  $\Delta H \approx 0,1$  Гс. Различие в ширине линий сверхтонкой структуры, очевидно, вызвано временной зависимостью сверхтонкого расщепления на ядре с  $I=5/2$ , возможно  $^{27}\text{Al}$ . Средняя величина сверхтонкого расщепления  $A_{\text{H}}$  для центра  $E_6'$  приблизительно равна 28 Гс, а его термические и радиационные свойства аналогичны свойствам центра  $E_5'$ .

Образование центров  $E_5'$ ,  $E_6'$  в кварцах под действием естественной радиации и их отсутствие в искусственно облученных образцах можно объяснить различными механизмами накопления дефектов при лабораторном и естественном облучениях минерала. Возникновение указанных центров в искусственно облученном морионе объясняется, по-видимому, моделированием природной диффузии при прокаливании образца. Известно, что в морионе велика дефектность структуры и повышено содержание примесей. Несовершенства строения минерала облегчают протекание диффузии точечных дефектов и атомов примесей и способствуют образованию новых ПЦ.

Аналогичны  $E'_5$  и  $E'_6$  по природе образования и обнаруженные нами в образцах природно-облученного поликристаллического кварца  $K$ -центры. Они также возникают в кварце только при естественном радиационном облучении и обладают палеодозиметрическими свойствами. Присутствие  $K$ -центров в кварце фиксируется по наличию в спектре ЭПР асимметричной линии с  $g_z=2,034$ . Ее интенсивность в поликристаллическом кварце увеличивается с ростом содержания урана в породе и времени их радиационного контакта. Установлены достаточно хорошие палеодозиметрические характеристики  $K$ -центров.

Исследование монокристаллических зерен кварца крупностью свыше 1 мм из урановых месторождений показало отсутствие в них  $K$ -центров. Кроме того, было обнаружено, что обработка мелких зерен поликристаллического кварца плавиковой кислотой приводит к уменьшению их содержания. Результаты этих экспериментальных исследований свидетельствуют, что  $K$ -центры возникают в приповерхностном слое кварцевых зерен.

Обнаруженные дефекты в кварце имеют особенности, позволяющие один из них отнести к новому типу ПЦ, а другие – к новому классу. Действительно, установленный в минерале  $T$ -центр образуется не в самой структуре  $\alpha$ -кварца, а в кластере его полиморфной модификации – в микроне  $\beta$ -кварца. Парамагнитных дефектов, имеющих аналогичную природу, ранее в этом минерале не наблюдали. Поэтому  $T$ -центр можно отнести к новому типу ПЦ, связанных с существованием в кварце полиморфных модификаций. В то же время, возникновение  $T$ -центров обусловлено высокой температурой образования кварца, превышающей температуру  $\beta$ - $\alpha$ -перехода  $T_{\beta-\alpha}=573^\circ\text{C}$ . Этот фактор образования дефекта является генетическим, что и определяет его принадлежность к генетическому классу ПЦ в кварце. Следовательно,  $T$ -центры можно отнести к новому типу дефектов в рамках генетического класса.

Дефекты  $E'_5$ ,  $E'_6$  и  $K$  имеют принципиальные отличия от всех известных ПЦ в кварце. С одной стороны, их нельзя отнести к классу радиационных дефектов, т.к. эти дефекты не образуются при естественном облучении кварца. С другой стороны, они не могут принадлежать классу генетических дефектов, поскольку их концентрация в природных образцах не связана с условиями минералообразования, а определяется степенью воздействия на них природного радиационного облучения. И, наконец, присутствие  $E'_5$ -,  $E'_6$ - и  $K$ -центров не свидетельствует о кардинальном разрушении структуры кварца. Зоны, в которых они локализируются, по результатам исследования методом ЭПР и других аналитических методов не выделяются аномально высокой дефектностью.

В силу перечисленных причин, дефекты  $E'_5$ ,  $E'_6$  и  $K$  следует отнести к новому классу ПЦ в кварце. Принимая во внимание особую роль диффузии в процессах формирования указанных дефектов, мы их назвали “диффузионными”. Выбор подобного названия не означает констатации того факта, что при формировании других дефектов процессы диффузии не играют заметной роли. Однако, в случае диффузионных дефектов проявляется необычное свойство диффузии – неэквивалентность ее результатов для природных и искусственно стимулированных радиационных процессов в кварце.

Вторая глава диссертации посвящена изучению палеодозиметрических свойств структурных дефектов в кварце. Рассмотрены современные представле-

ния о радиационных процессах в кварце, исследованы палеодозиметрические свойства Т1- и одноптипных парамагнитных  $O_2^{3-}$ -центров, изучены закономерности накопления  $E_1$ -центров при малых палеодозах, проведена оценка времени жизни Al-O- и Т1-центров в кварце в естественных условиях, рассмотрено палеодозиметрическое значение пространственного распределения радиационных дефектов в зернах кварца

Результаты проведенных исследований дают основание выдвинуть к защите следующее положение:

**Положение 2. Использование выявленных закономерностей распределения  $E_1$ '-, Т1- и Al-O-центров в кварце повышает точность и расширяет возможности палеодозиметрических определений, в том числе при оценке возраста формирования и преобразования уранового оруденения.**

Указанные закономерности были установлены в ходе экспериментального изучения характера распределения ПЦ в образцах кварца из месторождений урана и горных пород с кларковым содержанием радиоактивных элементов Их теоретическое объяснение проводилось с позиций современных представлений о природных радиационных процессах в кварце В основу этих представлений заложены следующие предположения

1 Воздействие природного и искусственного радиационного облучения на кварц адекватны друг другу Считают, что природное облучение может быть всегда смоделировано в лабораторных условиях путем радиационного воздействия на минерал  $\gamma$ -,  $\beta$ -,  $\alpha$ -излучений или других продуктов радиоактивного распада

2 Процесс формирования ПЦ в кварце рассматривается как акт захвата структурными дефектами (предцентрами) свободных электронов или дырок, возникающих в минерале под действием радиационного облучения Предполагается, что нейтрализация избыточного заряда образованного ПЦ может быть всегда осуществлена за счет диффузии щелочных ионов  $Li^+$ ,  $Na^+$  или протонов

3. Стабильность ПЦ в кварце в естественных условиях определяется параметрами его термического распада и температурой окружающей среды

4 Процессы образования разных ПЦ протекают независимо друг от друга

Последняя гипотеза лежит в основе метода датирования с использованием системы центров в кварце [Мельников П В , Моисеев Б М , Ставров О.Д , 1990]

В то же время в работе [Сорока В В , 1973] отмечается, что процессы образования электронно-дырочных центров могут быть взаимосвязаны, если формирование центров протекает с участием стабильных предцентров (вакансий, атомов изоморфной примеси и др.) Взаимосвязь проявляется в конкуренции между предцентрами в захвате электронов или дырок при радиационном облучении кварца.

Сложившиеся представления о природных радиационных процессах в кварце отражены в значительном количестве научных публикаций В них показана возможность применения в палеодозиметрии концентрационных зависимостей  $E_1$ '-, Al-O-, D- и O-центров в кварце [Данилевич А М , Павшуков В В , 1978; Медведев Э М , 1979, Моисеев Б М , 1985, Орленев П.О., Моисеев Б М , 1985]

Исследования, проведенные автором, позволяют расширить круг ПЦ, пригодных для использования в палеодозиметрии. Во второй главе обосновывается возможность применения закономерностей распределения Т1- и  $O_2^{3-}$ -центров в кварце для датирования урановых месторождений

Анализ спектров ЭПР поликристаллических образцов кварца из разных месторождений урана показал присутствие в них линий Т<sub>1</sub>-центров. Широкая распространенность в природе кварцев с примесью изоморфного титана делает привлекательной возможность использования Т<sub>1</sub>-центров в палеодозиметрии.

Цель исследований состояла в нахождении вида экспериментальных зависимостей Т<sub>1</sub>-центров в кварце от содержания урана ( $C_U$ ) в породе для месторождений различного возраста ( $t$ ). При установлении этих закономерностей предполагалось проведение их теоретического анализа на основе современных представлений о природных радиационных процессах в кварце. Ввиду того, что на концентрацию Т<sub>1</sub>-центров влияет содержание структурного титана ( $N_{Ti}$ ) в кварце, при построении экспериментальных и теоретических зависимостей использовались нормированные концентрации Т<sub>1</sub>-центров ( $C_{T1}/N_{Ti}$ ).

Исследования проводились на образцах кварца, отобранных из месторождений урана в осадочных породах пластово-инфильтрационного типа Имское (Забайкалье), Сабырсай (Казахстан), Заречное (Казахстан) и Кенимехское (Узбекистан). Их возраста, по данным масс-спектрометрического анализа и геологического изучения, соответственно, равны:  $t_1 \approx 100$  млн лет,  $t_2 \approx 10$ -15 млн лет,  $t_3 \approx 5$ -7 млн лет и  $t_4 \approx 0,5$ -1,5 млн лет.

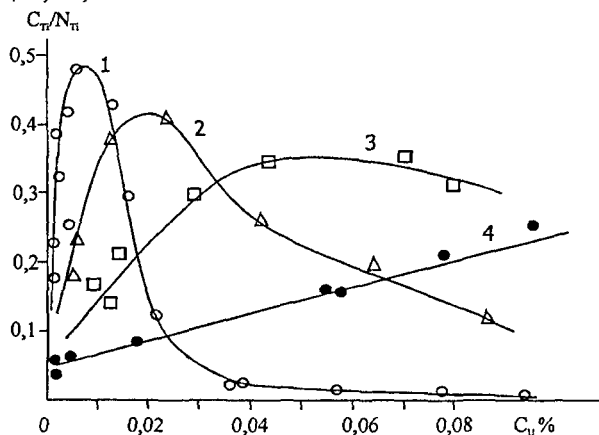


Рис 3 Экспериментальная палеодозиметрическая зависимость  $C_{T1}/N_{Ti}$  от  $C_U$  для урановых месторождений 1 – Имское, 2 – Сабырсай, 3 – Заречное, 4 – Кенимехское

Графики экспериментальных зависимостей  $C_{T1}/N_{Ti}$  от  $C_U$  для четырех исследуемых месторождений приведены на рис 3. Их анализ показывает, что процесс накопления Т<sub>1</sub>-центров в кварце в природных условиях протекает в режиме конкуренции Т<sub>1</sub>-предцентров в захвате электронов с другими дефектами. При больших дозах природного облучения концентрация дефектов-конкурентов становится столь высокой, что Т<sub>1</sub>-центры претерпевают “радиационный отжиг”. Поэтому для описания процесса накопления Т<sub>1</sub>-центров в кварце в естественных условиях была использована теория, изложенная в работе [Сорока В В, 1973]. В соответствии с ней процесс радиационного накопления Т<sub>1</sub>-центров может быть описан системой уравнений



$$dn/dt = \alpha IC_U - \beta_2 n(N_T - C_T) - \beta_3 n(N_C - C_C) - \gamma_1 C_H n \quad (1)$$

$$dp/dt = \alpha IC_U - \beta_1 p(N_H - C_H) - \gamma_2 C_T p \quad (2)$$

$$dC_H/dt = \beta_1 p(N_H - C_H) - \gamma_1 C_H n \quad (3)$$

$$dC_T/dt = \beta_2 n(N_T - C_T) - \gamma_2 C_T p \quad (4)$$

$$dC_C/dt = \beta_3 n(N_C - C_C) - KC_C \quad (5)$$

$$p + C_H = n + C_T + C_C \quad (6)$$

Здесь  $C$  и  $N$  – концентрации парамагнитных центров и их предцентров; индексы  $T_1$  отвечают дефектам, связанным с изоморфным титаном, а  $H$  и  $C$  – их дефектам-конкурентам соответственно, дырочным и электронным центрам или предцентрам,  $n$  и  $p$  – концентрации свободных электронов и дырок;  $\beta$  и  $\gamma$  – вероятностные коэффициенты,  $\alpha$  – удельная ионизация, равная числу электронно-дырочных пар, образуемых в 1 г кварца при облучении дозой 1 рад,  $I$  – мощность дозы природного облучения кварца при  $C_U=1\%$ ,  $K$  – кинетический коэффициент, характеризующий скорость распада дефектов-конкурентов

При составлении системы уравнений (1-6) для адаптации теории к условиям решаемой задачи в нее был внесен ряд существенных изменений. Одно из них заключалось в предположении, что удельная ионизация зависит от дефектности кварца, т.е. допускалось, что  $\alpha = \alpha_0(N_T + N_C)$ , где  $\alpha_0$  – постоянный коэффициент. Тем самым достигалось согласие экспериментальных и теоретических данных. Построенные для возрастов урановых месторождений  $t_1=10^8$  лет,  $t_2=10^7$  лет,  $t_3=5 \cdot 10^6$  лет и  $t_4=10^6$  лет графики теоретических зависимостей  $C_T/N_T(C_U)$  обнаружили большое сходство с графиками экспериментальных зависимостей.

Анализ решения системы уравнений (1-6) показывает, что значение возраста месторождений может оцениваться по величине тангенса угла наклона начального участка кривой  $C_T/N_T$  от  $C_U$ . Проведенная таким способом оценка дала следующие значения возрастов месторождений  $t_1=90 \cdot 10^6$  лет,  $t_2=15 \cdot 10^6$  лет,  $t_3=5 \cdot 10^6$  лет,  $t_4=0,9 \cdot 10^6$  лет.

Полученные значения  $t$  совпадают с известными возрастными месторождений. Это свидетельствует о хорошем согласии теоретической модели с реальным процессом накопления  $T_1$ -центров в кварце урановых месторождений. Более того, было замечено, что при одинаковых значениях  $t$  экспериментальные и теоретические кривые зависимостей  $C_T/N_T$  от  $C_U$  имеют практически одинаковое расположение максимумов относительно оси  $C_U$ . Поэтому о времени радиационного контакта кварца с ураном можно судить как по тангенсу угла наклона начального участка кривой зависимости  $C_T/N_T$  от  $C_U$ , так и по расположению ее максимума относительно оси абсцисс.

Перспективность использования  $T_1$ -центров в палеодозиметрии была подтверждена результатами оценки их стабильности в минерале в природных условиях, проведенной независимым методом. Известно, что критерием такой стабильности служит значение времени жизни  $\tau$ , за которое концентрация центров уменьшается в  $e$  раз. Оценку величины  $\tau$  обычно проводят расчетным путем по значениям параметров распада центров, полученным из экспериментов по искусственному отжигу кварца. Однако достоверность оценки  $\tau$  в этом случае невелика, так как экстраполяция обнаруженных в условиях лабораторного эксперимента закономерностей к условиям естественного залегания минерала может быть связана с

непредсказуемыми ошибками. Последние вызваны чрезмерно большой разницей в значениях температур и длительности протекания сравниваемых процессов

Представляется, что время жизни ПЦ с гораздо большей точностью можно установить из характера зависимости их концентраций от времени залегания минерала в осадочной породе. Действительно, по мере увеличения времени, а, следовательно, и глубины залегания минерала в осадочной породе, возрастает температура окружающей среды. Если накопление осадков протекало равномерно, и поблизости отсутствовали мощные источники тепла, то скорость нагрева минерала за геологические интервалы времени равна  $m/n$ , где  $m$  – скорость осадконакопления,  $n$  – геотермическая ступень для данного типа пород. Таким образом, в естественных условиях реализуется процесс, аналогичный лабораторному отжигу с постоянной скоростью нагревания. Кроме того, залегающий в осадочной породе минерал подвергается непрерывному радиационному облучению продуктами распада  $U^{238}$ ,  $Th^{232}$  и  $K^{40}$ . Следовательно, осадочная толща представляет собой в некотором роде природную печь с постоянной скоростью нагревания и непрерывной радиационной подсветкой минерала. Поэтому распределение концентраций ПЦ в минерале по вертикальному разрезу осадочной толщи можно рассматривать как результат идеального эксперимента, "поставленного" самой природой и позволяющий с максимальной точностью провести оценку времени жизни центров. Указанное обстоятельство было использовано автором для определения величины  $\tau$  для  $T_1$ -центров и сравнения ее с  $\tau$  для  $Al-O$ -центров, уже прошедших апробацию в палеодозиметрии.

С этой целью теоретически рассматривалась кинетика радиационного накопления  $T_1$ -центров в минерале, залегающем в осадочной породе. Предполагалось, что содержание радиоактивных элементов в породе близко к кларковому. Это позволяло пренебречь процессом радиационного отжига  $T_1$ -центров и, соответственно, конкуренцией между предцентрами в захвате электронов или дырок. Тогда для описания процесса накопления  $T_1$ -центров вместо системы уравнений (1-6) можно использовать более простое выражение

$$\frac{dC_n}{dt} = ap(N_n - C_n) - K_n C_n, \quad (7)$$

где  $a$  – параметр, имеющий смысл радиационной чувствительности и определяемый как изменение отношения  $C_n/(N_n - C_n)$  при облучении минерала дозой  $D=1$  рад,  $t$  и  $p$  – время и мощность естественного радиационного облучения,  $K_n$  – кинетический коэффициент, равный  $K_0 \exp(-\varepsilon/kT)$ ,  $K_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $\varepsilon$  – энергия активации распада  $T_1$ -центров,  $T$  – температура окружающей среды;  $k$  – постоянная Больцмана.

В предположении, что  $T = T_0 + \frac{m}{n}t$ , где  $T_0$  – средняя температура пород вблизи дневной поверхности, для уравнения (7) было найдено решение

$$C_n = C_n^0 \exp \left\{ -apt + apN_n \int_0^t \frac{dt}{C_n} - K_0 \frac{kn}{m\varepsilon} \left[ \left( T_0 + \frac{m}{n}t \right)^2 \exp \left( \frac{-\varepsilon}{kT_0 + \frac{km}{n}t} \right) - T_0^2 \exp \left( \frac{-\varepsilon}{kT_0} \right) \right] \right\} \quad (8)$$

Соотношение (8) дает возможность по экспериментальной зависимости  $C_n(t)$  найти значения  $\varepsilon$  и  $K_0$  и оценить время жизни  $T_1$ -центров. Ясно, что выра-

жения (7-8) имеют общий характер, и их можно считать справедливыми для Al-O-центров

Для установления вида зависимости  $C(t)$  для Al-O- и Ti-центров исследовали распределение их концентраций в кварцах осадочных пород различного возраста Образцы кварца отбирали из керна двух скважин, пробуренных в осадочных породах с фоновым содержанием урана на склоне Кенимехского артезианского бассейна в Западном Узбекистане. Из всех выделенных интервалов отбирали кварцевые зерна крупностью (-0,5+0,25 мм) Концентрации ПЦ измеряли, как в исходных, так и обработанных в плавиковой кислоте зернах Время обработки устанавливали таким образом, чтобы растворить внешний слой кварцевых зерен толщиной около 40 мкм

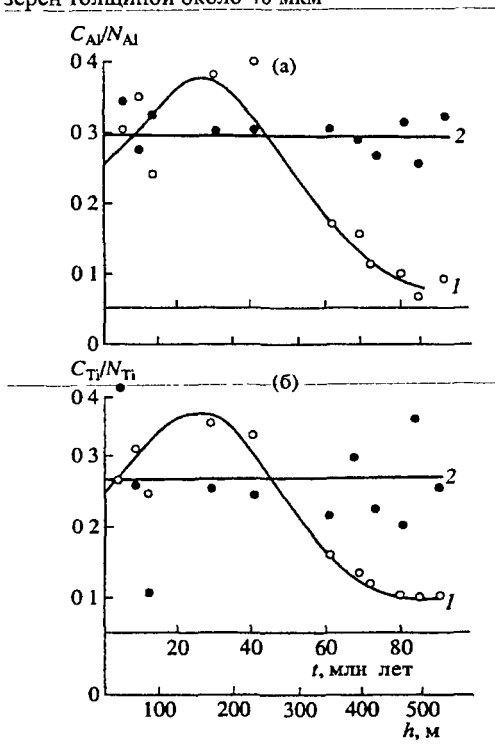


Рис 4 Зависимость нормированных концентраций Al-O- (а) и Ti-центров (б) во внутренней части (1) и приповерхностной зоне (2) кварцевых зерен от времени  $t$  (глубины  $h$ ) их залегания в осадочной породе

Результаты изучения распределения Al-O- и Ti-центров в кварцах пород различного возраста иллюстрируют графики на рис 4а и 4б Кривые 1 на нем описывают поведение нормированных концентраций центров в глубине кварцевых зерен, а прямые 2 отвечают их содержанию в приповерхностном слое Ось абсцисс градуирована по двум координатам глубине залегания вмещающих пород  $h$  и их возрасту  $t$  Обращает на себя внимание идентичный ход зависимостей  $C(t)$  для Al-O- и Ti-центров

Изучение радиального распределения Ti-центров в зернах показало, что их основная часть локализована в глубинной части кварца Поэтому при оценке

времени жизни этих центров в качестве зависимости  $C_{Ti}(t)$  использовалась кривая 1 на рис. 46. Ее вид отвечает основным тенденциям поведения концентрации Ti-центров на различных глубинах. Начальные участки кривых ( $t < 25 \cdot 10^6$  лет) описывают процесс накопления центров в кварцах молодых пород, температура которых недостаточна для их интенсивного распада. Однако на больших глубинах температура окружающей среды возрастает, и парамагнитные дефекты начинают распадаться. В результате их концентрации в кварцевых зернах древних пород снижаются. Поскольку вид экспериментальной зависимости  $C_{Ti}(t)$  оказался достаточно сложным, то в уравнении (8) вместо нее использовалась приближенная зависимость. Исходя из наибольшего согласия между этими зависимостями и определив значения параметров, фигурирующих в выражении (8), автор нашел искомые величины  $\epsilon = 1,4$  эВ и  $K_0 \approx 10^9$  с<sup>-1</sup>. Отсюда для температур  $T \approx 300$  К получено время жизни Ti-центров в кварце, равное 12 млн лет. Практически тем же значением можно оценить время жизни Al-O'-центров. Таким образом, прямым методом оценки параметров распада Ti-центров в кварце в естественных условиях подтверждена их высокая временная стабильность, позволяющая использовать их для решения широкого круга прикладных задач.

Автором рассмотрена возможность совместного применения в палеодозиметрии двух ПЦ типа  $O_2^{3-}$ . Их структура связана с вакансиями в кремнекислородных тетраэдрах кварца. Выделяют две разновидности дефектов:  $O_2^{3-}(1)$  и  $O_2^{3-}(2)$ . В рамках поставленной задачи были исследованы радиационные, термические, спектроскопические и палеодозиметрические свойства этих центров. Установлено, что концентрация  $O_2^{3-}(1)$ -центров после монотонного роста достигает насыщения при дозах  $\gamma$ -облучения  $D_\gamma \approx 10^8 - 10^9$  рад. Максимальное значение концентрации  $O_2^{3-}(2)$ -центров наблюдается при дозах  $D_\gamma \approx 10^7$  рад. Дальнейшее облучение приводит к распаду дефектов этой модификации. Эксперименты по искусственному отжигу кварца показали более высокую термическую стабильность  $O_2^{3-}(2)$ -центров. Важной методической задачей являлась раздельная регистрация сигналов  $O_2^{3-}(1)$ - и  $O_2^{3-}(2)$ -центров в спектре ЭПР поликристаллических образцов. Ее решение оказалось возможным благодаря слаботому (менее 2Э) расщеплению линий центров, отвечающих  $g_z$ . Эти линии, характеризующиеся значениями  $g$ -фактора 2,0295 и 2,0305, легко регистрируются в спектре ЭПР облученного в природе поликристаллического кварца и могут использоваться для определения концентраций  $O_2^{3-}(1)$ - и  $O_2^{3-}(2)$ -центров. Результаты исследования природно-облученных образцов позволили установить, что отношение этих концентраций ( $C_1/C_2$ ) зависит от содержания радиоактивных элементов в породе.

С учетом полученных результатов автор предпринял попытку теоретического описания процесса накопления  $O_2^{3-}(1)$ - и  $O_2^{3-}(2)$ -центров в кварце в природных условиях. Теоретические зависимости строились на основе использования системы уравнений вида (1-6) и тех же предположений, которые ранее допускались при построении модели накопления Ti-центров. Сравнение кривых теоретических зависимостей  $C_1/C_2(C_U)$  с экспериментальными обнаружило их удовлетворительное согласие.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что  $O_2^{3-}(1)$ - и  $O_2^{3-}(2)$ -центры обладают палеодозиметрическими свойствами. Для практического применения наибольшее значение имеет отношение концентраций этих центров

$C_1/C_2$ , которое не зависит от общего содержания в кварце предцентров  $O_2^{3-}$ . В комплексе с другими палеодозиметрическими методами применение  $O_2^{3-}$ -центров позволит повысить достоверность определений доз природного радиационного облучения кварца

Значительное место в диссертационной работе отводится результатам исследования палеодозиметрических свойств  $E_1'$ -центров. Закономерности их распределения в кварцах, как известно, получили широкое применение в палеодозиметрии ввиду хорошей изученности и простоте регистрации  $E_1'$ -центров методом ЭПР. Автором обнаружено, что радиационная чувствительность кварца к образованию  $E_1'$ -центров  $F$  в существенной мере зависит от мощности природного радиационного облучения. При малой интенсивности природного радиационного поля значение  $F$  почти на порядок выше, чем при высокой.

Данный результат был получен при изучении распределения концентраций  $E_1'$ -центров ( $C_E$ ) в образцах кварца, подвергавшихся разной степени воздействия природной радиации. Первая группа образцов была отобрана из керна скважин, пробуренных в осадочных породах с кларковым содержанием урана. Вторую группу составляли кварцы из уранового месторождения Имское. Установлено, что процесс накопления  $E_1'$ -центров в кварце из пород с кларковым содержанием урана протекает при постоянном значении радиационной чувствительности  $F \approx 1,7 \cdot 10^{10}$  сп/г год %. В кварцах из уранового месторождения процесс их накопления при  $C_U \leq 0,005\%$  характеризуется величиной  $F \approx 1,3 \cdot 10^{10}$  сп/г год %, а при более высоких содержаниях урана в породе – значением  $F \approx 0,2 \cdot 10^{10}$  сп/г год %. Отсюда следует, что график палеодозиметрической зависимости  $C_E(C_U)$  содержит два линейных участка. Первый из них отвечает процессу накопления  $E_1'$ -центров при малых дозах природного облучения. Он располагается в области наименьших значений содержания урана в породе. Второй линейный участок графика зависимости  $C_E(C_U)$  проявляется при более высоких содержаниях урана. Он имеет меньший угол наклона к оси  $C_U$ , чем первый участок, и описывает начальный этап накопления  $E_1'$ -центров в кварце в условиях природного радиационного поля высокой интенсивности. Данная закономерность проявляется и при искусственном  $\alpha$ -облучении кварца.

В этой связи должна быть уточнена процедура палеодозиметрического датирования. Необходимо учитывать, что графики зависимостей  $C_E(C_U)$  для молодых месторождений, как правило, соответствуют малым палеодозам, при которых кварц имеет высокую радиационную чувствительность. В то же время начальные участки графиков тех же зависимостей для древних месторождений в масштабе содержаний урана  $0,0n-0,1\%$  могут просто не проявляться. Линейная часть таких кривых описывает процесс накопления  $E_1'$ -центров в кварце при значении параметра  $F = 0,2 \cdot 10^{10}$  сп/г год %, отвечающем большим палеодозам. Поэтому из-за различной радиационной чувствительности кварца, наблюдаемой при малых и больших дозах облучения минерала, может оказаться так, что соотношение возрастов молодых и древних месторождений не будет пропорционально соотношению тангенсов углов наклона линейных участков их кривых  $C_E(C_U)$  в масштабе содержаний урана  $0,0n-0,1\%$ . Это обстоятельство следует принимать во внимание при оценке возраста месторождений урана методом сравнения уг-

лов наклона, отвечающих начальным участкам графиков палеодозиметрических зависимостей  $C_E(C_U)$

Автором установлено, что наряду с общей концентрацией радиационных дефектов важную информацию о природных радиационных процессах несет и характер их пространственного распределения в кварцевых зернах. Об этом свидетельствуют результаты изучения пространственного распределения концентраций  $E_1'$ -,  $Al-O^-$ -,  $D$ -,  $O_2^{3-}$ -,  $O^-$ -,  $T_1$ - и  $K$ -центров в кварцевых зернах из месторождений урана пластово-инфильтрационного типа в осадочных породах меловых отложений (Адамовка, Имское, Сулучек, Асарчик). В качестве параметра, описывающего пространственное распределение ПЦ в кварцевых зернах, было выбрано отношение  $C^{HF}/C$ , где  $C$  и  $C^{HF}$  – концентрации центров в исходных зернах и после обработки их в HF, соответственно. Обработка заключалась в растворении внешнего слоя зерен кварца толщиной ~40 мкм. Для всех указанных центров рассматривалась зависимость объемного распределения от дозы природного облучения кварца. Величина палеодозы оценивалась по концентрации в зернах дефектов  $E_1'$ , обладающих наиболее апробированными палеодозиметрическими свойствами.

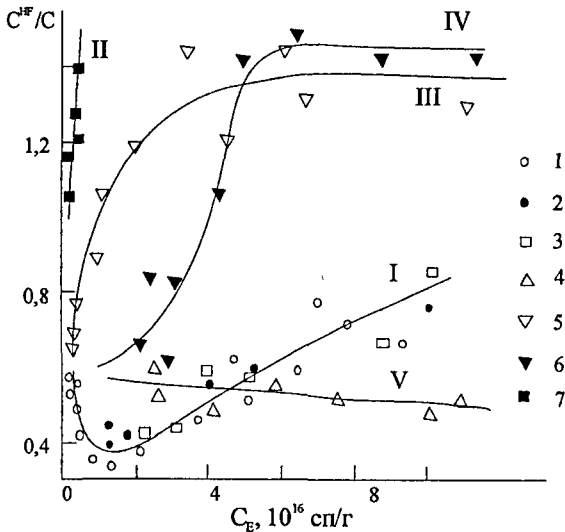


Рис 5 Зависимость отношения  $C^{HF}/C$ , характеризующего пространственное распределение  $E_1'$ - (1),  $D$ - (2),  $O^-$ - (3),  $K$ - (4),  $Al-O^-$  (5),  $O_2^{3-}$  (6) и  $T_1$ -центров (7) в зернах кварца, от концентрации в них  $E_1'$ -центров

Установлено, что поведение зависимостей  $C^{HF}/C$  от  $C_E$  для образцов кварца из различных месторождений определяется одной тенденцией и ее можно представить на едином графике (рис 5). Обнаружено, что зависимости  $C^{HF}/C(C_E)$  для  $E_1'$ -,  $D$ - и  $O^-$ -центров при  $C_E > 2 \cdot 10^{16}$  сп/г настолько близки друг к другу, что их можно описать единой кривой (линия I). Центры типа  $Al-O^-$ ,  $O_2^{3-}$ ,  $T_1$  и  $K$  характеризуются самостоятельными кривыми (кривые II, III, IV и V на том же рисунке).

Анализ графиков, изображенных на рис 5, показывает, что в кварцах из пород с фоновым содержанием радиоактивных элементов распределение  $Al-O^-$ ,  $E_1'$ - и других ПЦ характеризуется приблизительно одинаковой величиной отношения  $C^{HF}/C$ , равным 0,6. Это значение отвечает пространственному распределению дефектов в зернах кварца, установившемуся за время, равное возрасту пород меловых отложений. Легко заметить, что природное облучение кварца интенсивностью, превышающей интенсивность радиационного фона, вызывает скачкообразное отклонение отношения  $C^{HF}/C$  от значения 0,6. Этот эффект, который проще всего обнаруживать по распределению  $E_1'$ -центров, может использоваться для регистрации интенсивного, но кратковременного радиационного воздействия на минерал в естественных условиях. Такому облучению кварц обычно подвергается при быстром прохождении через вмещающие породы растворов с повышенным содержанием радиоактивных элементов. Образующиеся при этом дополнительные концентрации радиационных центров часто оказываются недостаточными для выявления таких процессов. Однако соотношение  $C^{HF}/C$ , описывающее пространственное распределение центров в кварце, является более тонким индикатором для их обнаружения. Кварцевые зерна, подвергшиеся интенсивному облучению от привнесенных радиоактивных элементов, характеризуются величиной  $C^{HF}/C < 0,6$ , а кварц из неизменных пород с фоновым содержанием радиоактивных элементов – значением  $C^{HF}/C \approx 0,6$ . По этому признаку автором совместно с Расуловой С.Д. была проведена разбраковка образцов пород меловых отложений ряда урановых месторождений пластово-инфильтрационного типа Средней Азии: Карамурунское, Заречное, Кенимехское и др., что позволило определить последовательность их рудоформирующих стадий.

Дальнейшие исследования показали, что и быстрое уменьшение интенсивности радиационного облучения кварца, как и его увеличение, вызывает резкое изменение пространственного распределения дефектов. При этом отношение  $C^{HF}/C$  приближается к значению, характеризующему распределение центров в кварце из пород с фоновым содержанием радиоактивных элементов. Установленная закономерность была заложена в основу разработанного автором метода разбраковки зон выщелачивания урана по возрасту. Критерием оценки в этом методе является степень отклонения кривых зависимостей  $C^{HF}/C$  от  $C_E$  для пород с вынесенными радиоактивными элементами от кривой этой зависимости для неизменных пород.

Апробация нового метода проводилась на нескольких урановых месторождениях Средней Азии. Были рассмотрены зоны выноса урана из месторождений Сулучек, Карамурунское, Аланды и Кенимехское. Установлены наиболее древние из этих зон и области новейшего выноса урана. На рис 6 приводятся результаты исследований, позволившие выделить древнюю и молодую зоны выщелачивания урана. Для молодой зоны кривая зависимости  $C^{HF}/C(C_E)$  практически совпадает с кривой аналогичной зависимости для неизменных пород (точки 1 и 3 на рис 6). Это означает, что вынос урана из данной зоны произошел сравнительно недавно и объемное распределение  $E_1'$ -центров не успело “среагировать” на изменение интенсивности радиационного облучения кварца. И, наоборот, за время, прошедшее после возникновения древней зоны выщелачивания урана,  $E_1'$ -центры в зернах кварца претерпели значительное пространственное перераспре-

деление Следствием указанного процесса является изменение поведения зависимости  $C^{HF}/C$  от  $C_E$  по сравнению с ее первоначальным видом Отвечающая древней зоне выщелачивания урана кривая зависимости  $C^{HF}/C$  от  $C_E$  (точки 2 на рис 6) располагается выше первых двух Такое расположение кривой свидетельствует о более равномерном распределении  $E_1'$ -центров в объеме кварцевых зерен из пород древней зоны выщелачивания Уменьшению неравномерности распределения этих дефектов в кварце способствовали процессы их релаксации в условиях природного радиационного поля малой интенсивности

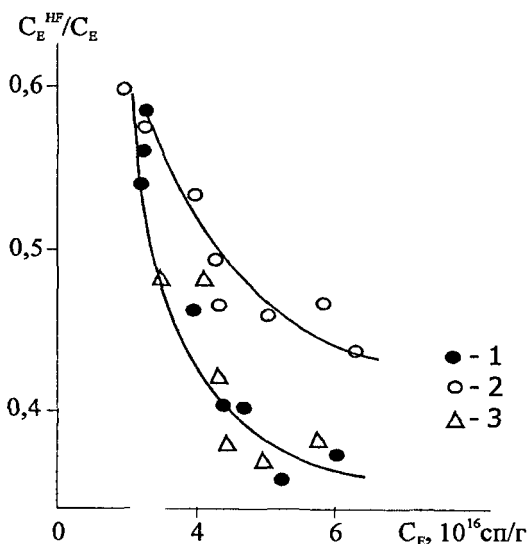


Рис 6 Зависимость отношения  $C_E^{HF}/C_E$  от  $C_E$  для неизмененных пород (1) и пород зон выщелачивания более древнего (2) и более молодого (3) возраста

Таким образом, учет пространственного распределения парамагнитных центров в зернах природнооблученного кварца дает дополнительную информацию о рудоформирующих процессах и позволяет решать новый класс практических задач.

- параметр  $C^{HF}/C$  пространственного распределения  $E_1'$ -центров в кварце может использоваться для сравнительной оценки времени накопления малых палеодоз, позволяющей разделять случаи кратковременного облучения кварца радиационным потоком высокой мощности и длительного воздействия природной радиации на минерал при кларковом содержании радиоактивных элементов в породе Это дает возможность отслеживать пути миграции урана даже при высокой скорости его передвижения По значению параметра  $C^{HF}/C$  можно достоверно определять фоновые значения концентраций  $E_1'$ - и других парамагнитных центров в образцах кварца на урановых месторождениях,

- анализ графиков зависимости  $C^{HF}/C$  от  $C_E$  для ПЦ в зернах кварца позволяет сравнивать время образования зон выщелачивания радиоактивных элементов

Несмотря на научную и практическую значимость описанных выше результатов, проведенные исследования выявили целый ряд экспериментальных



фактов, которые не могли получить объяснения с позиций современных представлений о радиационных процессах в кварце. Необъясненными оставались

- неадекватность природных и искусственно-стимулированных процессов в кварце,
- причины различий в характере дозовых зависимостей для разных образцов;
- постоянство концентраций ПЦ во внешнем слое кварцевых зерен и их независимость от воздействия температуры и радиации (прямые 2 на рис 6),
- природа образования диффузионных дефектов в кварце и многие другие факты

Для объяснения перечисленных и других непонятных явлений автором были пересмотрены существующие представления о процессах радиационного образования ПЦ в кварце. Результатом этого пересмотра стала разработка новой теории этих процессов, названной "теорией спарринг-дефектов".

**Положение 3.** Созданная теория спарринг-дефектов является теоретической основой для интерпретации закономерностей образования и распределения структурных дефектов в кварце, обусловленных обстановкой минералообразования.

В третьей главе диссертации представлен материал экспериментальных исследований, использованный для разработки теории спарринг-дефектов, даны ее основные положения и оценивается значение новой теории для палеодозиметрии.

Ключевое значение для разработки основ новой теории имели экспериментальные результаты, показывающие, что образование разных ПЦ представляет собой единый радиационный процесс. Эксперимент заключался в изучении поведения концентраций Al-O<sup>-</sup>, Ti- и Ge- и других центров (С) при  $\gamma$ -облучении кварца в интервале доз  $D=10^5$ - $10^9$  рад. Для изучения были отобраны образцы кварца из ряда известных хрусталеносных месторождений и кварца высокой чистоты из пегматитов и гидротермальных жил (табл. 2).

Таблица 2

Краткая характеристика образцов кварца, отобранных для изучения образования парамагнитных центров

№ п/п	Лабораторные номера образцов	Месторождение
1	1-2	Ср Урал Светлая речка Жильный кварц
2	3-4	Ю Урал Астафьевское Горный хрусталь
3	5-7	Ю Урал Ольховское Жильный кварц
4	8-9	Вольня Хрусталеносные пегматиты Морион
5	10-11	Приполярный Урал Додо Горный хрусталь
6	12	Куба Бобо Жильный кварц
7	13	Куба Ягуанабо Жильный кварц
8	14	Якутия Перекатное Горный хрусталь
9	15	Мамско-Чуйский р-он Сплодоносные пегматиты
10	16	Бразилия Импорт - особо чистый кварц
11	17	Забайкалье Дульдурга Жильный кварц
12	18-21	Якутия Алданский щит Горный хрусталь
13	22	Бурятия Патомское нагорье Жильный кварц
14	23	Молочный кварц неизвестной природы
15	24-25	Мамско-Чуйский р-он Колотовское Пегматиты

Было установлено, что положение дозовых кривых на графике  $C(D)$  для различных образцов не оставалось постоянным. Оно могло смещаться вдоль оси значений  $D$  более, чем на порядок, что свидетельствовало о существенной разнице в скорости радиационного образования одних и тех же ПЦ в различных образцах кварца. Для сравнения дозовых кривых между собой был введен специальный параметр, описывающий их положение на оси  $D$ . Им служило отношение  $C^d/C^{\text{макс}}$ , где  $C^d$  – концентрация ПЦ в кварце, облученном дозой  $5 \cdot 10^6$  рад, а  $C^{\text{макс}}$  – максимальная из наблюдаемых в кварце концентраций центров данного типа. Графики распределения параметра  $C^d/C^{\text{макс}}$  для Al-O-, Ti- и Ge-центров в исследованных образцах кварца приведены на рис. 7. Их анализ показывает, что ускоренное образование одних ПЦ протекает синхронно с возникновением других, отличающихся от них знаком заряда или формой его компенсации. По положению дозовых кривых исследованные образцы разбиваются на две группы. Точки, лежащие в верхней части кривой, составляют отдельную группу. Эта группа, условно названная нами “Алдан” (или, сокращенно “А”) характеризуется значениями  $C_{\text{Al}}^d/C_{\text{Al}}^{\text{макс}} < 0,2$ . Вторая группа, обозначенная как “Урал” (или “U”), имела значение этого параметра  $> 0,4$ .

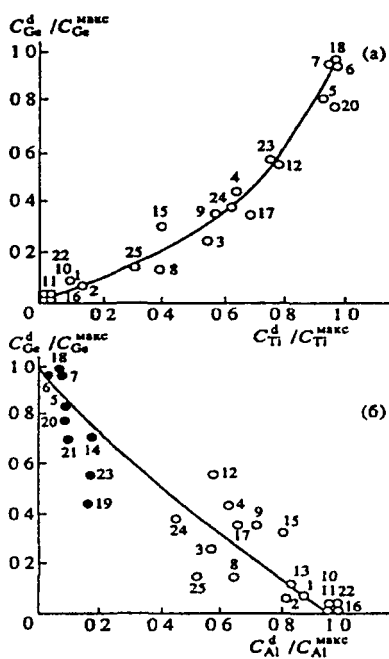


Рис. 7. Соотношение значений параметров  $C^d/C^{\text{макс}}$  для Al-O-, Ti- и Ge-центров

Результаты изучения кинетики радиационного образования центров в кварцах обеих групп позволило прийти к следующему заключению. По всей видимости, допущение, что при захвате предцентром электрона или дырки всегда найдется ион-компенсатор для нейтрализации избыточного заряда не всегда вер-

но Ионы-компенсаторы  $Li^+$ ,  $Na^+$  и протоны не могут находиться в кварце в свободном состоянии, тем более, в избытке Поэтому для захвата предцентром иона-компенсатора должен существовать дефект, готовый его отдать Эти дефекты, участвующие в процессе обмена ионами-компенсаторами с предцентрами при формировании ПЦ, автор назвал спарринг-дефектами (от “sparring”).

При разработке новой теории были использованы результаты изучения радиационных и термических свойств спарринг-дефектов и механизмов их взаимодействия с предцентрами Основные положения теории спарринг-дефектов приводятся ниже.

Представления о спарринг-дефектах. Теория исходит из предположения, что наиболее важным фактором для формирования ПЦ является нейтрализация его избыточного электрического заряда В ее отсутствии центр находится в энергетически невыгодном состоянии, нестабилен и под действием радиационного поля быстро распадается В качестве спарринг-дефектов в кварце выступают точечные и протяженные дефекты, а также отдельные ионы Природа их появления, чаще всего, связана с процессами минералообразования или радиационным облучением кварца Роль спарринг-дефектов играют те дефекты, которые имеют минимальную энергию активации взаимодействия с предцентрами

С позиций теории спарринг-дефектов распад ПЦ представляет собой процесс, обратный их образованию Дефекты, участвующие в нейтрализации заряда продуктов распада получили название “спарринг-дефектов распада”.

Основные группы спарринг-дефектов Спарринг-дефекты в кварце можно разбить на две основные группы нестабильные и стабильные Первую составляют спарринг-дефекты, связанные с “мелкими” ловушками ионов-компенсаторов, локализованными, по всей видимости, в зонах дефектности кварца, на поверхности микрозерен, трещин, пор, на границах областей упорядоченной структуры и т.д. Стабильные спарринг-дефекты представляют собой “глубокие” ловушки ионов-компенсаторов, возникающие, предположительно, во внутренней части микрозерен кварца, в относительно упорядоченной структуре Нестабильные спарринг-дефекты играют доминирующую роль в формировании центров при малых дозах облучения, стабильные – при высоких Наиболее высокие концентрации стабильных спарринг-дефектов наблюдаются в кварцах с повышенным содержанием изоморфных примесей, прежде всего  $Al$ .

Кинетика взаимодействия спарринг-дефектов и предцентров. Формирование парамагнитных центров всегда протекает с участием активированных комплексов, представляющих собой “возбужденные” предцентры, необеспеченные ионами-компенсаторами Они отвечают промежуточному состоянию дефектной системы между предцентром и центром Можно выделить два варианта протекания процесса образования центров, отвечающие близкому и далекому расположению спарринг-дефектов

Кинетическое уравнение, описывающее процесс образования центров по первому варианту, получено из предположения, что при радиационном облучении в кварце сохраняется равновесие между количеством образующихся в единицу времени метастабильных центров и количеством убывающих Тогда, например, для концентрации  $Al-O^-$ -центров  $C_{Al}$  в образце с исходным содержанием предцентров  $N_{Al}$  будет выполняться соотношение:

$$u_N I (N_{Al} - C_{Al}) = k_1 C_{Al}^* + k_2 C_{Al}^* L \quad (9)$$

Здесь член, стоящий в левой части уравнения, отвечает скорости образования метастабильных центров, которая пропорциональна интенсивности радиационного облучения  $I$ , концентрации сохранившихся Al-O-предцентров ( $N_{Al} - C_{Al}$ ) и некоторому кинетическому коэффициенту  $u_N$ , численно равному относительной доле предцентров, захватывающих дырки при облучении кварца дозой 1 рад. Первый член в правой части уравнения (9) соответствует скорости распада метастабильных центров, вызванного потерей ими захваченных дырок. Его величина равна произведению константы скорости распада  $k_1$  и концентрации метастабильных центров  $C_{Al}^*$ . Наконец, член  $k_2 C_{Al}^* L$  в выражении (9) отвечает скорости перехода метастабильных центров в стабильные Al-O-центры. Такой переход оказывается возможным благодаря взаимодействию "возбужденных" Al-O-предцентров со спарринг-дефектами. Фигурирующий в нем множитель  $k_2$  есть константа скорости процесса перехода, а  $L$  — концентрация в кварце спарринг-дефектов.

Из выражения (9) найдем равновесную концентрацию метастабильных центров

$$C_{Al}^* = u_N I (N_{Al} - C_{Al}) / (k_1 + k_2 L) \quad (10)$$

Отсюда получим уравнение для скорости накопления стабильных Al-O-центров

$$V = dC_{Al} / dt = k_2 C_{Al}^* L = u_N I k_2 (N_{Al} - C_{Al}) L / (k_1 + k_2 L) \quad (11)$$

Из его анализа следует, что в кварцах с высоким содержанием спарринг-дефектов ( $k_2 L \gg k_1$ ) процесс образования Al-O-центров подчиняется простому закону химической реакции первого порядка

$$V = u_N I (N_{Al} - C_{Al}) \quad (12)$$

Если концентрация спарринг-дефектов в кварце мала ( $k_2 L \ll k_1$ ), то этот процесс протекает по закону второго порядка, т. е. его скорость зависит не только от концентрации сохранившихся Al-O-предцентров, но и от содержания спарринг-дефектов  $L$ .

$$V = u_N I k_2 (N_{Al} - C_{Al}) L / k_1 \quad (13)$$

Параметры  $u_N$  в выражении (12) и  $u_N I k_2 / k_1$  в (13) можно рассматривать как радиационную чувствительность кварца к образованию Al-O-центров для случаев высокой и низкой концентраций спарринг-дефектов. При больших  $L$  все метастабильные центры переходят в стабильное парамагнитное состояние и радиационная чувствительность не изменяется во времени. При малых  $L$  подобный переход способна осуществить только часть их, равная  $L k_2 / k_1 < 1$ . Значение радиационной чувствительности  $u_N I k_2 / k_1$ , при этом, может меняться вследствие непостоянства концентрации спарринг-дефектов в кварце  $L$  при радиационном облучении. При этом дозовые кривые для ПЦ перестают описываться экспоненциальными зависимостями. В этом состоит принципиальное отличие кинетики процесса радиационного образования Al-O-центров при высоком содержании спарринг-дефектов от кинетики процесса при их низкой концентрации.

Второй вариант образования парамагнитных центров реализуется в условиях, когда обмен ионами-компенсаторами между предцентрами и спарринг-дефектами настолько затруднен, что его можно рассматривать как процесс, ограниченный диффузией. Скорость этого процесса описывается выражением

$$V = 4\pi r_o D L b I [1 + r_o / (\pi D t)^{1/2}] (N_{Al} - C_{Al}) \quad (14)$$

где  $r_o$  - радиус взаимодействия предцентров и спарринг-дефектов,  $D$  - коэффициент их взаимной диффузии,  $b$  - вероятностный коэффициент

Учет влияния конкуренции Конкуренция между предцентрами в захвате электронов или дырок приводит к зависимости радиационной чувствительности кварца от концентраций этих предцентров и значения удельной ионизации  $\alpha$ . Величина  $\alpha$  представляет собой сумму нестационарной удельной ионизации  $\alpha_1$  и стационарной  $\alpha_2$ . Значение  $\alpha_1$  определяется содержанием нестабильных спарринг-дефектов в кварце, а величина  $\alpha_2$  - концентрацией стабильных спарринг-дефектов. Последняя из них пропорциональна содержанию изоморфных примесей, прежде всего алюминия

Природные радиационные процессы в кварце Теория спарринг-дефектов объясняет причины неадекватности друг другу природных и искусственно стимулированных процессов радиационного образования ПЦ в кварце. Согласно теории различия между ними вызваны разным составом спарринг-дефектов, участвующих в формировании центров. При искусственном облучении кварца основную роль в указанных процессах играют нестабильные спарринг-дефекты, а при воздействии естественного радиационного поля – стабильные. Причем концентрация стабильных спарринг-дефектов при естественном облучении минерала может возрастать и способствовать увеличению скорости накопления ПЦ с течением времени облучения.

Сверхстабильное состояние парамагнитных центров Резкое снижение проходимости структурных каналов может существенно снизить вероятность обмена компенсаторами заряда между структурными дефектами и привести к стабилизации ПЦ в кварце в природных условиях. В этом случае ограничивается реализация процессов радиационного образования новых ПЦ и термического распада уже имеющихся. Происходит своего рода “консервация” созданных ранее центров на неопределенное и весьма продолжительное время. Данный эффект может наблюдаться в приповерхностном слое кварцевых зерен.

С помощью теории спарринг-дефектов удалось объяснить обширный и, на первый взгляд, противоречивый экспериментальный материал, полученный при исследовании искусственно-стимулированных и природных радиационных процессов в кварце. Теория объясняет причины

- неадекватности природных и искусственно-стимулированных процессов в кварце,

- отклонения дозовых зависимостей  $C(D)$  от экспоненциальных, в частности, появление дозовых кривых вида  $C \sim D^2$  и  $C \sim \sqrt{D}$ ,

- возникновения сверхстабильного состояния ПЦ,

- появление диффузионно-контролируемых процессов при формировании центров, связанных со взаимодействием различных структурных дефектов;

- образования диффузионных дефектов в кварце и т.д.

Факт существования последних имеет принципиальное значение. Он подтверждает, что природный радиационный процесс не может в полной мере быть воспроизведен в лабораторных условиях. Возникновение центров  $E_5'$  и  $E_6'$  в кварце исключительно в естественных условиях свидетельствует о качественно иной дефектной среде в минерале, создаваемой природным облучением

Ранее для достижения максимального согласия теоретических моделей с результатами экспериментальных исследований был сделан ряд предположений о характере природных радиационных процессов в кварце. Появление теории спарринг-дефектов позволяет перевести эти предположения из категории гипотетических в разряд обоснованных.

Теория спарринг-дефектов является более общей по сравнению с известными теориями радиационных процессов в кварце. Последние ограничиваются случаем достатка спарринг-дефектов, когда их концентрация не влияет на скорость образования или распада ПЦ. Этот вариант отвечает благоприятным условиям реализации радиационных процессов, позволяющим игнорировать влияние на них взаимодействия структурных дефектов. Настоящая теория рассматривает общий случай накопления центров в минерале, в котором может проявляться как недостаток, так и нехватка спарринг-дефектов. При их недостатке приходится учитывать те ограничения, которые накладывает на ход процесса формирования ПЦ структура кварца. Главным из них выступает дефицит ионов-компенсаторов для нейтрализации избыточного заряда центров. Этот фактор играет важную роль в процессе образования ПЦ и может существенно изменить значения его параметров. Обобщающий характер теории спарринг-дефектов позволяет описать все возможные случаи протекания радиационных процессов в кварце не только в лабораторных, но и в естественных условиях.

Создание теории спарринг-дефектов можно рассматривать как очередной этап в развитии наших представлений о характере природных радиационных процессов в кварце. Разработка этой концепции способствует совершенствованию фундаментальной базы палеодозиметрии и обеспечивает тем самым повышение надежности и достоверности палеодозиметрических определений.

Кроме того, теория спарринг-дефектов может служить теоретическим обоснованием корректности измерений содержания изоморфных примесей в разработанном автором экспрессном методе оценки качества кварцевого сырья. Этот метод нашел широкое применение в геологической отрасли. Он позволяет экспрессно, без предварительного обогащения определить предельную чистоту кварцевого сырья, которую можно достигнуть после удаления из нее всех минеральных примесей. Автором предложены оптимальные режимы предварительной терморadiационной обработки образцов кварцевого сырья, методика регистрации спектров ЭПР и количественного расчета содержания парамагнитных примесей в кристаллической решетке минерала. Однако критериев, по которым можно было судить, какая часть структурной примеси переходит в парамагнитное состояние, до сих пор не существовало. Созданная теория позволяет сформулировать такой критерий – ионы изоморфной примеси полностью переходят в парамагнитное состояние, если обеспечены спарринг-дефектами. Выполнение этого условия проявляется в кинетике накопления ПЦ при радиационном облучении кварца. На основе использования этих результатов автором внесены уточнения в методику расчета содержания структурного Al в кварце.

Глава 4 посвящена исследованию процессов формирования и последующего преобразования генетических дефектов в кварце. В ней рассмотрены факторы, определяющие содержание изоморфных примесей в минерале и, прежде всего, примеси алюминия, которая доминирует над всеми остальными. Большое вни-

мание в главе уделяется изучению процессов структурных превращений, способных исказить генетическую информацию, заложенную в распределении дефектов в кварце. Результаты исследований свидетельствуют, что формирование и преобразование структурных дефектов протекает при их тесном взаимодействии. Ни один из дефектов не может возникнуть в минерале без влияния других.

Примером взаимосвязи дефектов служит обнаруженная автором совместно со Ставровым О.Д. и Моисеевым Б.М. зависимость содержания изоморфного алюминия в кварце от концентрации в нем лития. Существование такой зависимости было установлено на основе анализа результатов изучения кварцев различных геологических объектов, охватывающих широкий диапазон температурных и физико-химических условий образования минерала. Данные этих исследований указывают на решающее значение лития для изоморфизма алюминия.

Та же взаимосвязь прослеживается и в процессах природной диффузии структурных примесей в кварце. Как было установлено, содержание структурного алюминия и других изоморфных примесей, возникшее при кристаллизации кварца, не остается постоянным во времени, а может изменяться вследствие диффузионного обмена кварца этими примесями с окружающей средой. Обнаружено, что при содержании лития в кварце, более высоком, чем в породе структурный алюминий диффундирует из кварца в окружающую среду. При обратном соотношении содержания лития примесь алюминия диффундирует в противоположном направлении и кварц ею обогащается. Отмеченная закономерность была выявлена при изучении объемного распределения изоморфных примесей в кварцах осадочных пород. Автор предполагает, что диффузию алюминия провоцирует диффузия лития, которая определяется градиентом его концентраций в кварце и окружающей среде. Дальнейшие исследования показали, что взаимосвязь между структурным алюминием и литием является частным случаем общей закономерности, которой подчиняется распределение изоморфных примесей и щелочных ионов в кварце. Методология исследований заключалась в выявлении изменений в распределении изоморфных примесей  $Al$  и  $Ti$  в кварце, вызванных вариациями в соотношениях концентраций ионов  $Li^+$  и  $Na^+$  в структурных каналах вследствие их миграции в минерале. Рассматривались случаи природных и искусственно стимулированных процессов диффузии ионов  $Li^+$  и  $Na^+$  в кварце. Установлена взаимосвязь между содержаниями изоморфных примесей и щелочных ионов, объясняемая динамическими процессами, протекающими в минерале. По всей видимости, концентрации изоморфных и неструктурных ионов примесей в исследованных зернах кварца находятся в состоянии равновесия. Любой ион из изоморфной формы способен перейти в неструктурную форму и вернуться обратно в кристаллическую решетку кварца. Переход примесей в изоморфную форму контролируется щелочными ионами.

Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о различной роли ионов  $Li^+$  и  $Na^+$  в структурных каналах на изоморфизм алюминия и титана в кварце. Если ионы  $Li^+$  в равной мере способствуют внедрению междуузельных ионов  $Al^{3+}$  и  $Ti^{4+}$  в кристаллическую решетку кварца, то ионы  $Na^+$  обеспечивают входение, преимущественно, примеси титана. Данное утверждение справедливо, если поступление ионов  $Li^+$  и  $Na^+$  в структурные каналы или уход из них осуществляются за счет обмена с внешней средой. Внутренняя же диффузия ще-

лочных ионов мало влияет на характер распределения изоморфных примесей алюминия и титана в кварце. В естественных условиях она приводит к “вытеснению” ионов  $\text{Na}^+$  из структурных каналов и замене их ионами  $\text{Li}^+$ . При наличии контакта кварца с внешней минеральной средой ионы  $\text{Na}^+$  диффундируют в нее, что приводит к изменению распределения изоморфных примесей алюминия и титана в минерале. Если такой контакт отсутствует, то ионы  $\text{Na}^+$  мигрируют в зоны дефектности, вероятно, связанные с дислокациями, где они могут находиться в состоянии внутренней адсорбции. Приуроченность ионов  $\text{Na}^+$  к таким зонам, по-видимому, и обеспечивают их повышенную подвижность, что проявляется в высокой степени выщелачиваемости натрия из кварца слабыми растворителями. Находясь в состоянии внутренней адсорбции, ионы  $\text{Na}^+$  при повышенных температурах могут возвращаться в структурные каналы и участвовать в процессах внедрения междоузельных ионов  $\text{Ti}^{4+}$  в кристаллическую решетку кварца. Тем самым обеспечивается сохранность существующего в минерале распределения изоморфных примесей алюминия и титана.

Совершенно иное положение в динамике структурных дефектов в кварце занимают протоны. Они, как и ионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ , могут играть роль зарядовых компенсаторов для парамагнитных центров, связанных с изоморфными примесями в минерале. Однако протоны вряд ли способны оказывать такое же влияние на процессы внедрения ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  в кристаллическую структуру кварца как щелочные ионы. Из-за своих малых размеров они не могут вызывать существенных изменений параметров элементарной ячейки кварца и способствовать внедрению ионов примесей в решетку минерала. Поэтому присутствие протонов в структурных каналах, скорее всего, не обеспечивает сохранение баланса между количеством внедряемых в кристаллическую структуру кварца примесей и количеством изоморфных примесей, переходящих в неструктурное состояние. Отсюда можно предположить, что насыщенность структурных каналов протонами способна приводить к постепенному очищению кварца от изоморфных примесей. Это предположение подтверждается обнаруженной автором в образцах природного кварца обратной зависимостью между концентрацией протонов и содержанием изоморфного титана.

Надо отметить, что протоны в кварце обладают высокой активностью и при благоприятных условиях стремятся покинуть минерал. Автором установлено, что повышенным содержанием  $\text{H}^+$  характеризуются кварцы, образованные в относительно закрытых системах минералообразования. Это свойство  $\text{H}^+$  было заложено в основу разработанного совместно с Гетманской Т.И. метода определения принадлежности месторождений вольфрама к конкретной геолого-генетической модели. В качестве критерия такой принадлежности было выбрано соотношение концентраций Ti-центров с компенсаторами  $\text{H}^+$  и  $\text{Li}^+$ . Показано, что зависимости этого отношения от содержания Ti-центров в кварцах рудных ассоциаций месторождений эволюционной и пульсационной моделей существенно различны. Данный вывод основывается на результатах изучения большого объема образцов кварца, отобранных из месторождений вольфрама Кара-Обинское, Акчатаусское, Калгутинское, Шумиловское, Аулио-Шокынское, Бом-Горхонское, Инкурское, Булуктайское, Холтосонское, Верхнее Кайратинское



Установлено, что в пределах одного месторождения прослеживается явная связь соотношения концентраций Т1-центров со стадийностью минералообразования

Наиболее активное взаимодействие структурных дефектов проявляется при их термостимулированных превращениях. Автором исследовалась кинетика термических превращений большой группы точечных дефектов в структуре кварца в интервале температур  $T=300-950^{\circ}\text{C}$ . Для этого был применен специальный методический прием, обеспечивающий решение данной задачи. Он заключается в термической стимуляции процесса взаимодействия дефектов в изучаемом диапазоне температур и последующей фиксации его результатов путем радиационного индуцирования соответствующих ПЦ. Получаемые таким образом зависимости концентраций центров от температур предварительного отжига образцов  $C(T)$  отражают сложные переходные процессы в структуре кварца и несут важную информацию о свойствах точечных и протяженных дефектов.

Рассматривались процессы стимуляции Т-предцентров, обусловленных появлением в кварце высокотемпературной  $\beta$ -фазы, а также дефектов, связанных с изоморфными примесями Al, Ti, Ge и кремнекислородными вакансиями ( $E_1'$ ,  $E_2'$  и  $O_2^{3-}$ ). Поведение концентраций Т-предцентров при отжиге кварца использовалось для исследования процессов термостимулированной перестройки кристаллической структуры кварца. Регистрация других структурных дефектов позволяла изучить участие в этих процессах ионов примесей и вакансий. Чтобы отличать графики таких зависимостей от графиков обычных температурных зависимостей ПЦ  $C(T)$  автор назвал их кривыми термической стимуляции (КТС) предцентров. Ясно, что КТС описывают поведение в процессе отжига кварца не ПЦ, а структурных дефектов, с которыми связано их формирование, т.е. предцентров.

Как показывают полученные данные, взаимодействие дефектов при высоких температурах приводит к тому, что наименьшие структурные изменения происходят в образцах с максимальным содержанием примесей. Это взаимодействие, по мнению автора, выражается в том, что примеси играют роль стоков для образующихся при отжиге кварца структурных дефектов. Ранее подобным механизмом объяснялась повышенная радиационная стойкость кварца [Колонцева Е.В., 1984]. Автором установлено, что вызванная отжигом перестройка кристаллической структуры кварца сопровождается внедрением в тетраэдрические позиции атомов Al. Можно выделить два температурных интервала, где наблюдается значительный рост концентрации изоморфного алюминия 350-500 и 600-950 $^{\circ}\text{C}$ . В низкотемпературном интервале перестройка структуры и внедрение примеси Al в решетку кварца протекают в наиболее чистых образцах.

О роли примесей как стоков дефектов свидетельствует, в частности, взаимодействие примесных ионов Ge с вакансиями кислорода, проявляющееся в характере распределения в кварце двух типов Ge-центров.  $[\text{Ge}^{3+}(\text{C})/\text{Li}]$  и  $\text{Ge}(\text{III})$ . Различие между ними состоит в том, что если  $[\text{Ge}^{3+}(\text{C})/\text{Li}]$  локализуется в бездефектном окружении, то  $\text{Ge}(\text{III})$  расположен рядом с кислородной вакансией. Следовательно, отношение концентраций этих центров  $C_{\text{Ge}(\text{III})}/C_{\text{Ge}(\text{C})}$  позволяет оценить долю общего числа изоморфных ионов  $\text{Ge}^{4+}$ , находящихся в непосредственной близости с вакансиями кислорода. Как показало исследование нескольких десятков образцов кварца разного генезиса, отношение  $C_{\text{Ge}(\text{III})}/C_{\text{Ge}(\text{C})}$  в непрогретом кварце приблизительно равно 0,03. Это значение на два порядка превы-

шает расчетную величину  $C_{\text{Ge(III)}}/C_{\text{Ge(C)}}$ , полученную в предположении о случайном характере распределения ионов германия и кислородных вакансий в кристаллической структуре кварца. Несовпадение значений  $C_{\text{Ge(III)}}/C_{\text{Ge(C)}}$  естественно объяснить взаимодействием ионов германия с кислородными вакансиями

Автором проведено теоретическое рассмотрение этого процесса. В качестве модели для его описания была выбрана диффузионно-контролируемая реакция. Установлено, что концентрация комплексов “ион  $\text{Ge}^{4+}$  - вакансия кислорода”, образующаяся в кварце в естественных условиях, должна быть пропорциональной содержанию изоморфной примеси германия  $N_{\text{Ge}}$  и не зависеть от других свойств минерала. Во всех других случаях концентрация дефектов  $\text{Ge(III)}$  должна вести себя более сложным образом и зависеть от индивидуальных особенностей кварца. Причем, для каждой генетической группы кварца должна наблюдаться своя линейная зависимость  $C_{\text{Ge(III)}}(N_{\text{Ge}})$ . Для экспериментальной проверки правильности этого вывода изучалось распределение  $\text{Ge(III)}$ - и  $[\text{Ge}^{3+}(\text{C})/\text{Li}]$ -центров в образцах поликристаллического кварца, отобранных из пород и руд различного генезиса: редкометалльных пегматитов, грейзеновых и гидротермальных месторождений. В предположении, что  $N_{\text{Ge}} \approx C_{\text{Ge(C)}}$ , для них строились графики зависимостей  $C_{\text{Ge(III)}}(C_{\text{Ge(C)}}$ ). Обнаружено, что для всех образцов кварца, независимо от их принадлежности к той или иной формации, существует единая линейная зависимость  $C_{\text{Ge(III)}}$  от  $C_{\text{Ge(C)}}$ . Иная картина наблюдалась для кварцев, прошедших термическую обработку в муфельной печи при  $T=500^\circ\text{C}$ . Для них графики зависимости  $C_{\text{Ge(III)}}$  и  $C_{\text{Ge(C)}}$  существенно различались в зависимости от генезиса образцов. Отсюда следует, что характер распределения  $\text{Ge(III)}$ -центров в термообработанных образцах кварца несет информацию о тонких деталях кристаллического строения минерала и может использоваться в качестве генетического критерия.

Полученные теоретические и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что ионы изоморфного германия не находятся в изолированном состоянии от других дефектов кристаллической решетки. Они играют роль стоков для кислородных вакансий, образующихся в кварце при минералообразовании или искусственном отжиге. Более того, изоморфные ионы  $\text{Ge}^{3+}$  принимают активное участие в процессах полиморфных превращений в минерале. Об этом свидетельствуют результаты изучения образцов особо чистого кварца из кварцевожильных месторождений Додо, Нестер-Шор, Пуйва, Хусь-Ойка, Косумнер и др. (Приполярный Урал). В них автором было обнаружено присутствие  $T$ -центров, хотя температура образования этих кварцев колеблется в пределах от  $180$  до  $450^\circ\text{C}$ . Результаты проведенных исследований показали, что появление  $T$ -центров вызвано низкотемпературными полиморфными превращениями, протекающими в кварцах вследствие малого содержания в них структурного  $\text{Al}$ . Основным примесью, обеспечивающей сохранение  $\beta$ -фазы в дефектных микрizonaх кварца, является структурный  $\text{Ge}$ . Его концентрация и определяет содержание  $\beta$ -фазы, образующейся в особо чистом кварце в природных условиях. Установлено, что механизм торможения  $\beta$ - $\alpha$ -перехода в дефектных микрizonaх структурным  $\text{Ge}$  - диффузионный. При зарождении  $\beta$ -фазы ионы  $\text{Ge}$  диффундируют к областям ее локализации и, взаимодействуя с собственными структурными дефектами в этих областях, способствуют сохранению нового состояния кристаллической решетки.

ки Обнаружено, что при искусственном отжиге кварца в сохранении образующейся  $\beta$ -фазы проявляется сильное влияние кислородных вакансий

Для более детального изучения процессов, связанных со структурными изменениями в кварце при термообработке, привлекался метод рентгенолюминесценции (РЛ) Благодаря комплексному использованию методов ЭПР и РЛ автору совместно с Рогожиным А А и Рассуловым В А удалось получить новые экспериментальные данные, проливающие свет на природу возникновения некоторых полос рентгенолюминесценции в кварце В частности, было установлено, что полоса рентгенолюминесценции с  $\lambda=345$  нм, наблюдаемая во многих образцах кварца после высокотемпературного отжига, связана со структурными превращениями в минерале По всей видимости, ее появление вызвано внедрением ионов примеси алюминия в кристаллическую решетку кварца и образованием комплексов  $[AlO_4]$ . Электрическая нейтрализация этих комплексов может обеспечиваться дефектным окружением, позволяющим сохранять им относительную устойчивость в кварце при комнатной температуре Дефекты локализованы, преимущественно, на границах микробоков кварца Взаимодействие с ионами  $Li^+$  или  $Na^+$  приводит к разрушению комплексов  $[AlO_4]$  и переходу их в состояние обычных алюмокислородных тетраэдров Этому процессу способствуют обогащение кварца щелочными ионами из внешней среды и радиационное облучение Во втором случае, свободные ионы  $Li^+$  и  $Na^+$  появляются в результате образования Al-O<sup>-</sup>-центров в кварце Радиационное разрушение структурных дефектов протекает с различной скоростью в кварцах группы *U* и *A*.

Результаты проведенных исследований позволяют утверждать, что дефект  $[AlO_4]$  является новым типом активированного комплекса В отличие от упомянутых выше активированных комплексов природа формирования комплекса  $[AlO_4]$  связана с захватом кремниевой вакансией междоузельного иона  $Al^{3+}$  Отсюда следует, что не только парамагнитные центры, но структурные дефекты кристаллической решетки кварца образуются через активированный комплекс

В развитие этой концепции проводился анализ основных закономерностей образования структурных дефектов в кварце Автор пришел к выводу, что процессы образования ПЦ и структурных дефектов подчиняются общим законам Каждый из них можно рассматривать как процесс взаимодействия возмущенной структурной неоднородности с дефектной средой в кварце В этот процесс вовлекаются другие дефекты, часть которых способствует его протеканию, а другие, наоборот, противодействуют. Единственным отличием процесса образования центра является захват фрагментом формирующегося дефекта электрона или дырки, обуславливающих его парамагнетизм Поэтому основные положения теории спарринг-дефектов, созданной для описания процессов образования ПЦ, применимы для объяснения процессов формирования других типов структурных дефектов В силу своей универсальности она может служить теоретической основой процессов дефектообразования в кварце в природных условиях. Об этом свидетельствует и тот факт, что убедительное объяснение и теоретическое описание перечисленным выше экспериментальным закономерностям было получено на основе принципов теории спарринг-дефектов

Таким образом, теория спарринг-дефектов пригодна для интерпретации наблюдаемых в кварце закономерностей распределения структурных дефектов и

может использоваться для установления тех условий, в которых дефекты формировались. В частности, по виду зависимости  $C_{Ge(III)}(C_{Ge(IV)})$  после искусственного отжига кварца можно судить о степени его дефектности, обусловленных условиями минералообразования, по соотношению концентраций Ti-центров с компенсаторами  $H^+$  и  $Li^+$  оценивать степень закрытости системы минералообразования, по взаимоотношению содержаний изоморфных примесей Al и Ti определять геохимические условия образования минеральных агрегатов и т.д. Теория спарринг-дефектов позволяет интерпретировать закономерности накопления  $\beta$ -фазы в кварце и широкий спектр природных радиационных процессов в минерале.

Вывод об основополагающем значении теории спарринг-дефектов имеет важнейшее значение, т.к. обозначает пути продвижения к обозначенной в работе цели. Проведенные в этом направлении исследования позволяют сформулировать следующее защищаемое положение:

**Положение 4. Методология проведения генетического анализа и палеодозиметрических измерений основывается на изучении отдельных фрагментов дефектной среды, состоящих из групп взаимодействующих дефектов и отражающих генетические особенности кварца и условия радиационного воздействия на минерал.**

Обоснованию этого положения посвящена шестая глава диссертации. В ней приводятся результаты исследований, свидетельствующие о двухстадийном характере изоморфизма в кварце, вводится понятие структурно-динамического состояния и предлагается использовать его в качестве генетического критерия.

Для выяснения механизмов изоморфизма в кварце изучались поведение концентраций алюминия, титана и германия ( $N_{Al}$ ,  $N_{Ti}$ ,  $N_{Ge}$ ) при лабораторном отжиге кварца и характер их распределения в исходных природных образцах.

Лабораторные исследования проводились на образцах кварца из хрустальных камерных пегматитов Кента (Казахстан) и кварцевожильных месторождений Приполярного и Центрального Урала (Додо, Пуйва, Нестор-Шор, Астафьевское, Светлореченское, Ольховское и др.). В общей сложности было изучено 11 образцов природного кварца. Эксперименты по изотермическому отжигу образцов кварца показали, что при времени отжига  $t$  содержания структурных примесей Al и Ti в кварце возрастают пропорционально  $t^{1/2}$ . Такое поведение примесей указывает на связь процесса их внедрения в решетку минерала с диффузионными процессами. При этом во многих образцах обнаружена линейная зависимость между абсолютными содержаниями примесей Al и Ti, внедряемых в структуру кварца.

Исследование закономерностей внедрения примесей в решетку кварца в природных условиях проводились с использованием образцов из вольфрамового месторождения Кызыл-Тау (Казахстан), принадлежащего к жильно-грейзеновому типу (минерализованных куполов). Работы по изучению кварцев из этого месторождения проводились совместно с Т.И. Гетманской. Установлено, что между содержаниями в них изоморфного Ti и концентрациями структурного Al и Ge существует линейная зависимость. Закономерности распределения изоморфных примесей Al и Ti в кварцах из месторождения Кызыл-Тау, по сути дела, повторяют картину их распределения в кварце после термообработки. Это дает основание предполагать, что в природных условиях может реализовываться тот же механизм изоморфизма, что и при искусственном отжиге кварца. Поскольку

ку диффузионные процессы играют в нем определяющую роль, этот механизм получил название диффузионного. Анализ графиков показывает, что область линейной зависимости между  $N_{Al}$  и  $N_{Ti}$  распространяется до нулевых значений  $N_{Ti}$ . Следовательно, практически весь изоморфный Ti в природных кварцах обусловлен диффузионным механизмом. Точки с  $N_{Ti} \approx 0$  отвечают пробам, в которых в минимальной степени проявлен диффузионный механизм изоморфизма. Тем не менее, в некоторых из них регистрируются довольно заметные содержания структурного алюминия. Видимо, эта примесь была захвачена кварцем непосредственно при минералообразовании. Механизм, обуславливающий внедрение примесей в структуру кварца в процессе его роста, автор назвал захватным.

Таким образом, полученные данные дают основание предполагать, что существуют два основных механизма изоморфизма в кварце: захватный и диффузионный. Первый из механизмов связан с захватом изоморфных примесей в процессе роста кварца. Его эффективность может определяться, в первую очередь, составом, кислотностью-щелочностью и температурой минералообразующих растворов. Второй механизм обусловлен внедрением в структуру кварца примесей, возникающих при распаде и преобразовании сложных комплексов и диффундирующих из кристаллических и газовой-жидких включений, в течение времени остывания минерала. Его реализация должна зависеть от температуры образования кварца, давления окружающей среды на минерал и времени остывания кварца. Автором установлено, что изоморфные примеси, связанные с диффузионным механизмом, локализованы, главным образом, в приповерхностных зонах микроблоков кварца.

С использованием теории спарринг-дефектов анализировался процесс взаимодействия группы структурных дефектов в кварце, приводящий к переходу их из одной формы в другую. При этом считалось, что накопление дефектов протекает в две стадии. Первая из них отвечает стадии кристаллизации минерала, когда в кварце образуется концентрация  $N_0$  дефектов исходной формы и концентрации  $C_{01}, C_{02}, \dots, C_{0n}$  дефектов преобразованных форм (соответственно, первой, второй и т.д. до  $n$ -ой, включительно). Допускалось, что на второй стадии протекает термостимулированный процесс трансформации дефектов исходной формы в дефекты преобразованных форм. Для суммарных концентраций дефектов каждой из  $n$  преобразованных форм  $C_1, C_2, \dots, C_n$ , наблюдаемых в кварце после завершения второй стадии, будет справедлива система уравнений

$$C_1 = C_{01} + F_1(N_{Si}, T, t, X_{11}, X_{21}, \dots, X_{m1})N_0 \quad (15.1)$$

$$C_2 = C_{02} + F_2(N_{Si}, T, t, X_{12}, X_{22}, \dots, X_{m2})N_0 \quad (15.2)$$

$$\dots \dots \dots \quad \dots \dots \dots \quad \dots \dots \dots \quad (15.1)$$

$$C_n = C_{0n} + F_n(N_{Si}, T, t, X_{1n}, X_{2n}, \dots, X_{mn})N_0 \quad (15.n)$$

Здесь  $N_{Si}$  – концентрация спарринг-дефектов, участвующих в преобразовании дефектов исходной формы в дефекты  $i$ -ой формы,  $T$  и  $t$  – температура и длительность процесса преобразования,  $X_{1i}, X_{2i}, \dots, X_{mi}$  – значения других параметров процесса преобразования дефектов исходной формы в дефекты  $i$ -ой формы;

$F_i(N_{Si}, T, t, X_{1i}, X_{2i}, \dots, X_{mi})$  – функция, численно описывающая процесс преобразования дефектов

Уравнения (15.1)-(15.n) представляют собой решения соответствующих дифференциальных уравнений для скоростей перехода дефектов из одной формы в другую, рассмотренных в теории спарринг-дефектов. В целом же, система уравнений (15.1)-(15.n) описывает особое состояние группы дефектов, при котором устанавливается динамический баланс между их концентрациями, отвечающий характеру взаимодействия между дефектами и структурным особенностям минерала. Это состояние, названное структурно-динамическим (СД), определяется значениями  $C_{0i}$  и видом функций  $F_i(N_{Si}, t, X_{1i}, X_{2i}, \dots, X_{mi})$ , где  $i=1, \dots, n$

Из анализа системы (15.1)-(15.n) ясно, что число неизвестных в ней больше числа уравнений. Из этого следует, решением системы являются линейные функции, связывающие между собой значения концентраций различных дефектов. Одна из них может быть получена путем решения уравнений (15.1) и (15.2) системы относительно  $N_0$

$$C_2 = C_{02} - Z_{21}C_{01} + Z_{21}C_1 \quad (16)$$

где  $Z_{21} = F_2(N_{Si}, t, X_{12}, X_{22}, \dots, X_{m2}) / F_1(N_{Si}, t, X_{11}, X_{21}, \dots, X_{m1})$ .

Таким образом, переход группы дефектов в СД состояние выражается в появлении для них особых закономерностей распределения концентраций. Теоретический анализ показал, что система уравнений (15.1)-(15.n) может быть использована для описания группы дефектов “кремниевые вакансии – изоморфные примеси”, для которой выполняется равенство  $F_i(N_{Si}, t, X_{1i}, X_{2i}, \dots, X_{mi}) = 8r_{0i}^2 N_i b_i (\pi D_i)^{1/2} t^{1/2}$ , где  $N_i$  – содержание  $i$ -ой неструктурной примеси,  $N_0$  – равновесная концентрация кремниевых вакансий в кварце. Показано, что генетически близким образцам кварца отвечают общие прямые на графиках зависимостей между содержаниями различных изоморфных примесей  $C_2(C_1)$  в минерале. Эти прямые были названы изогенами. Примером такой изогены является прямая 1 на рис. 8. Теория предсказывает, что с течением времени СД состояние кварца стремится перейти в состояние равновесия. Его достижение означает завершение в кварце процессов диффузионного взаимодействия между дефектами и установление стабильного баланса между их концентрациями. При этом полностью “стирается” генетическая информация об условиях кристаллизации кварца. Этому случаю соответствует прямая 2 на графике зависимости  $C_2(C_1)$  (рис. 8). Наступление такого равновесия определяется возрастом минерала, дефектностью его строения, температурой окружающей среды и другими факторами.

Дальнейшие исследования преследовали цель экспериментальной проверки полученных теоретических закономерностей и оценки возможностей практического использования СД состояния в качестве генетического критерия кварца. Автором совместно с Шурига Г.Н. изучались закономерности распределения изоморфных примесей в образцах кварца редкометалльных месторождений различных генетических типов: танталоносных гранитов (Орловское и Алахинское месторождения), ниобий-танталовых в щелочных гранитах (Улуг-Танзекское, Зашихинское и Снежное месторождения), а также рудопроявления Тужема, Тербен и Сандуганское), ниобий-танталовых в щелочных метасоматитах метаморфогенного типа (Катугинское месторождение). Все перечисленные выше объек-

ты характеризуются комплексным Nb, Ta, Zr, TR оруденением с попутными U, Th, Hf, Li, Rb и широко известны в России и за рубежом.

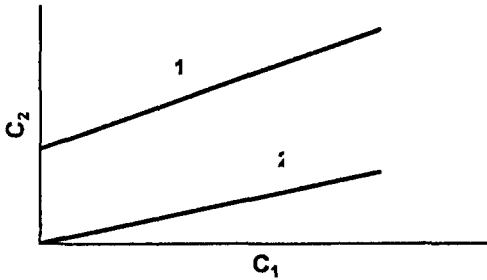


Рис 8 Теоретические изогены для неравновесного (1) и равновесного (2) СД состояний дефектов в кварце

Обнаружен различный характер изоген для кварцев исследованных месторождений, свидетельствующий о разных условиях образования рудоносных пород. Для Орловского месторождения все экспериментальные точки в пространстве  $C_{Ge}(C_{Ti})$  ложатся на одну прямую, что свидетельствует об общей генетической природе изученных образцов. Анализ зависимости  $C_{Ge}(C_{Ti})$  для кварцев из Алахинского месторождения показал наличие трех различных прямых, что указывает на разные условия их образования. Одна из них выделяется для магматического кварца древних биотитовых гранитов, другой прямой отвечают кварцы из слабо измененных сподуменовых гранитов и третьей - горошковидный кварц апикальной зоны богатых танталовых руд. Расположение точек на графике  $C_{Ge}(C_{Al})$  для Улуг-Танзекского месторождения образуют две изогены, соответствующие тонковкрапленному кварцу двух разных типов рудоносных пород (прямые 1 и 2 на рис 9). Точки, отвечающие гнездово-жильному кварцу этого месторождения, в пространстве  $C_{Ge}(C_{Al})$  располагаются хаотично и на рис 9 не показаны. Их поведение характеризует иные условия образования по сравнению с кварцем рудоносных пород. Точки на графике зависимости  $C_{Ge}(C_{Al})$  для Тербенского рудопроявления легли практически на одну прямую для вкрапленного и гнездово-жильного кварца и не совмещаются с «полями» аналогичных точек для Улуг-Танзекского месторождения (прямая 3 на рис 9). Такое поведение зависимостей  $C_{Ge}(C_{Al})$  свидетельствует о различных условиях образования рудоносных пород данных объектов. Для образцов кварца из различных минеральных типов рудоносных пород Катугинского месторождения, а также гнездово-прожилковых выделений с различной минерализацией график зависимости  $C_{Ge}(C_{Ti})$  представляет единую прямую, проходящую через начало координат. Пересечение изогенной начала координат графика свидетельствует о достижении системой дефектов в кварце состояния равновесия и стирании информации об условиях минералообразования. Данный факт является весьма показательным для Катугинского месторождения – самого древнего из исследованных месторождений.

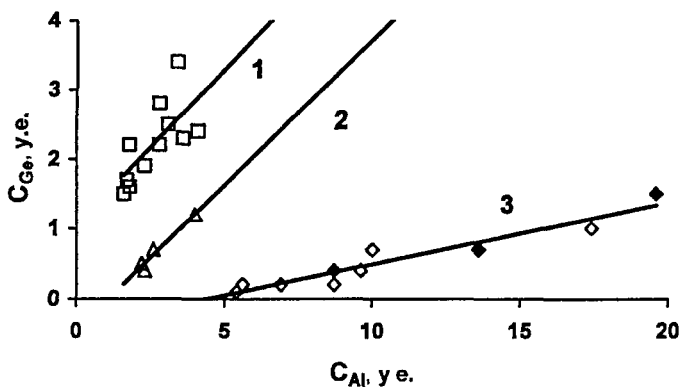


Рис 9 Изогены образцов кварца из пород Улуг-Танзекского месторождения и Тербенского рудопроявления

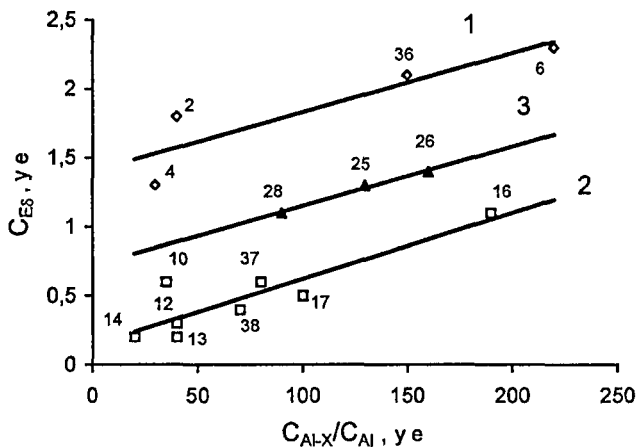


Рис 10 Изогены кварцев из месторождений золота гипабиссальной (1) и мезоабиссальной (2) фаций. Изогена 3 отвечает кварцам из месторождения Южное Аксу абиссальной фации

Отдельного рассмотрения требуют поведение зависимостей  $C_{Ge}(C_{Ti})$  для месторождений Зашихинское и Снежное, графики которых имеют более сложный вид. Как было установлено, в кварцах этих месторождений значительную роль в компенсации Ti- и Ge-центров играют ионы  $Na^+$ . Исключение составляют те образцы, текстура которых свидетельствует о проникновении в кварц других тонкодисперсных минералов по мельчайшим трещинам, имеющим, предположительно, тектоническую природу. Из образцов вкрапленного кварца повышенное содержание ионов  $Na^+$  установлено только в образцах, отобранных из пород с содержанием лития менее 10 г/т. Отмеченная закономерность распределения ионов  $Na^+$  в кварцах может быть объяснена тем, что в кварцах указанных месторождений отсутствовали



условия для вытеснения их из структурных каналов ионами  $Li^+$ . Причиной высокой первоначальной концентрации ионов натрия в образцах кварца из этих месторождений, по-видимому, является его доминирующая роль в рудообразующих средах, что фиксируется преобладанием альбитов в рудных зонах.

Автором рассмотрен вопрос использования СД состояния фрагментов дефектной среды для проведения генетического анализа кварцев из золоторудных месторождений. Такие кварцы характеризуются высокой дефектностью, не позволяющей регистрировать в них основную часть изоморфных примесей. Для решения поставленного вопроса было исследовано распределение структурных дефектов в кварцах золоторудных месторождений разного генезиса, и предпринималась попытка обнаружить среди них дефекты, взаимодействующие между собой. Для изучения отбирались образцы жильного кварца из месторождений золота позднеордовикской березит-лиственитовой (золото-кварцевой) формации ранних каледонид Северного Казахстана (Степняковского мегасинклинория). Образцы были любезно предоставлены автору Спиридоновым Э.М. и представляли собой три основные фации этой формации: гипабиссальную, мезоабиссальную и абиссальную (табл. 3). На различных стадиях изучения образцы подвергались радиационной и термической обработке. В спектрах ЭПР таких образцов были обнаружены линии двух центров, локализованных в областях несовершенной структуры. Первый из них – центр  $E_g$ , который ранее наблюдался в кварцевых стеклах. Природа второго центра неизвестна. Наличие большого числа линий, характер анизотропии сверхтонкого расщепления дает основание предполагать, что неизвестный центр является одной из форм алюминиевого центра. Возможно, его природа связана образованием в кварце сложного дефекта, представляющего собой изоморфный ион  $Al^{3+}$ , ассоциированный с одной или двумя кислородными вакансиями. Учитывая неопределенность строения этого дефекта, автор назвал его Al-X-центром. Согласно классификации, принятой в настоящей работе, обнаруженные центры относятся к классу дефектов разрушения.

Таблица 3

Геологическая характеристика отобранных для исследования образцов кварца из золоторудных месторождений

Геологическая формация	Фация	Месторождение	Шифр образцов
Позднеордовикская березит-лиственитовая (золото-кварцевая)	Гипабиссальная	Кварцитовые Горки	1, 2, 4
		Бестобе-центр	6, 36
		Бестобе-запад	8а, 8б, 9
	Мезоабиссальная	Степняк	37, 38, 10, 11, 12, 13
		Новоднепровское	14
		Северное Карасу	16, 17
	Абиссальная	Жана-Тюбе	18, 19, 20
		Северное Аксу	21, 22, 23, 24
		Южное Аксу	25, 26, 28
		Желамбет	29, 30, 31, 32
		Южное Аксу	33

Установлено, что между значениями содержаний  $E_{\delta}$ -центров ( $C_{E_{\delta}}$ ) и соотношениями концентраций Al-X- и Al-O-центров ( $C_{Al-X}/C_{Al}$ ) в кварце существует взаимосвязь. Она носит характер линейных зависимостей, вид которых различен для образцов из месторождений разных фаций. Обнаружено, что образцам кварца из месторождений гипабиссальной и мезоабиссальной фаций отвечают самостоятельные изогены (прямые 1 и 2 на рис 10). Для кварцев из месторождений абиссальной фации установлено существование трех изоген. Автором предложен механизм образования и взаимодействия Al-X- и  $E_{\delta}$ -центров и на основе использования теории спарринг-дефектов получено математическое описание их изоген:  $C_{E_{\delta}} - (C_{E_{\delta}})_0 = \alpha [C_{Al-X}/N_{Al} - (C_{Al-X})_0/N_{Al}]$ , где  $(C_{Al-X})_0$  и  $(C_{E_{\delta}})_0$  - концентрации дефектов, образованные на стадии кристаллизации кварца;  $\alpha = N_{Si}/Q$ ,  $N_{Si}$  - концентрация в кварце свободных ионов кремния,  $Q$  - величина, не связанная с генетическими свойствами кварца. Анализ результатов теоретических исследований и сравнение их с экспериментальными данными позволяют предположить, что Al-X-центры и  $E_{\delta}$ -центры возникают, преимущественно, во внутренних областях минерала - в приповерхностном слое пустых вакуолей, на границах кластеров и т.д.

Наличие трех изоген для кварцев из месторождений абиссальной фации свидетельствует о том, что  $PT$ -условия, в которых они кристаллизуются могут варьировать в широких пределах. Из общей картины закономерного распределения  $E_{\delta}$  и Al-X-центров в кварцах из золоторудных месторождений выделяется изогена для образцов 25, 26 и 28 из месторождения Южное Аксу (прямая 3 на рис 10). Хотя месторождение относится к абиссальной фации, этот график располагается между графиками аналогичных зависимостей для образцов из месторождений гипабиссальной и мезоабиссальной фаций. Можно предположить, что на месторождении Южное Аксу развиты процессы перекристаллизации кварца. Один из участков, затронутых такими процессами, представлен образцом 28. Возможно, что и обр.25 и 26 претерпели перекристаллизацию и их структурные свойства кардинально изменились. Если судить по положению прямой 3 на рис 10, можно допустить, что процесс перекристаллизации кварца протекал на относительно небольших глубинах.

Изучение отдельных фрагментов дефектной среды лежит в основе и палеодозиметрических определений. Такой подход отвечает наиболее полному описанию природных радиационных процессов в кварце. Например, учет взаимодействия Т1-центров с дефектами-конкурентами позволяет получить приемлемую теоретическую модель процесса их накопления в кварце в естественных условиях. Тем же способом удастся добиться согласия теории с экспериментом для  $O_2^{3-}$ - и других ПЦ. В общем случае, необходимо рассматривать группы из взаимодействующих дефектов, которые состоят из собственно палеодозиметрических ПЦ и дефектов, способствующих и препятствующих их образованию.

Другие примеры использования структурных дефектов в кварце в качестве индикаторов минералообразования и решения связанных с ними методических вопросов, приведены в заключительной седьмой главе. В ней, в частности, отмечается, что при перекристаллизации кварца слабо проявляется диффузионный механизм изоморфизма. Поэтому перекристаллизованный кварц основных промышленных стадий месторождений вольфрама характеризуется низкими значениями  $N_{Ti}$ , что может использоваться при оценке масштабности этих месторож-

дений В той же главе рассматривается метод оценки качества кварцевого сырья, проблема использования электронного облучения при изучении распределения структурных дефектов в кварце и другие вопросы

### Заключение

Многосторонние исследования процессов образования и закономерностей распределения структурных дефектов в природном кварце позволили получить результаты, заключающиеся в следующем

1 Разработаны новые критерии выделения генетических групп кварца, основанные на использовании групп взаимодействующих структурных дефектов Создана классификация дефектов в кварце по природе образования, позволяющая уточнять их информационную специализацию

2 Обнаружен неизвестный ранее тип генетических дефектов в кварце –  $T$ -центр, локализованный в микрозонах высокотемпературной  $\beta$ -фазы. Присутствие  $T$ -центров в кварце может служить критерием высокотемпературных условий минералообразования

3 Для описания природных процессов радиационного образования парамагнитных центров в кварце в качестве теоретической основы может быть использована разработанная теория спарринг-дефектов Установлены неизвестные ранее радиационные свойства  $T_1$ -,  $O_2^{3-}$ - и  $E_1'$ -центров в кварце, использование которых позволит повысить эффективность палеодозиметрических исследований Показана возможность использования закономерностей пространственного распределения парамагнитных центров в зернах кварца для разбраковки зон выщелачивания урана по времени их образования Определен новый класс структурных дефектов  $E_5'$ ,  $E_6'$  и  $K$ , образующихся в кварце под действием природного радиации, но не возникающих при искусственном радиационном облучении

4 Установлены две стадии процесса изоморфного вхождения примесей в кристаллическую структуру кварца Первая стадия реализуется при кристаллизации минерала, вторая – при его остывании Обнаружено влияние изоморфных примесей на устойчивость  $\beta$ -фазы в дефектных микрозонах кварца Основной примесью, обеспечивающей сохранение  $\beta$ -фазы, является структурный Ge, а примесью, способствующей ее распаду – структурный Al

5 Установлено, что природная диффузия изоморфного алюминия в кварце контролируется диффузией лития Интенсивность и направленность диффузии алюминия определяется градиентом концентраций лития в кварце и окружающей среде. Выяснено влияние щелочных ионов на содержания структурных примесей в кварце

6 Разработан метод экспрессной оценки кварцевого сырья, основанный на измерении содержания структурных примесей в кварце методом ЭПР Созданы теоретические основы количественной оценки этого содержания

### Список опубликованных работ по теме диссертации

- 1 Ставров ОД, Моисеев БМ, Раков ЛТ Исследование зависимости между концентрациями алюминисевых центров и содержанием в природных кварцах щелочных элементов // Геохимия 1978 № 3 С 333-339

- 2 Раков ЛТ Радиационно-стимулированный распад  $E_1'$ -центров в кварце // ДАН СССР 1984 Т 277 №1 С 192-196
- 3 Раков ЛТ ЭПР облученного в природе поликристаллического кварца // ДАН СССР 1984 Т 278 №2. С 452-455
- 4 Раков ЛТ, Миловидова НД, Кувшинова К.А, Моисеев БМ Исследование методом ЭПР Ge-центров в природном поликристаллическом кварце // Геохимия 1985 №9 С 1339-1344
5. Раков ЛТ, Плескова МА, Моисеев БМ Парамагнитный центр в термообработанном кварце // ДАН СССР 1986 Т 289 №4 С.962-965
- 6 Раков ЛТ, Миловидова НД, Моисеев БМ и др Методика оценки гранитных пегматитов на танталовое оруденение (на основе измерения концентрации изоморфного германия в кварце методом ЭПР) М ВИМС 1987 15 с
- 7 Раков ЛТ, Кувшинова КА, Моисеев БМ, Плескова МА, Кандинов МН Типоморфное значение однотипных Ti-центров в кварце // ДАН СССР 1989 Т 305 №1 С 192-194
- 8 Раков ЛТ, Моисеев БМ Палеодозиметрические свойства  $O_2^{3-}$ -центров в кварце // ДАН СССР 1989 Т 305 №1 С 192-194
- 9 Раков ЛТ Палеодозиметрия на однотипных парамагнитных центрах в кварце // Геохимия. 1989 №7 С 1020-1024
- 10 Раков ЛТ Поведение парамагнитных дефектов при термическом отжиге кварца // Кристаллография 1989 Т 34 № 1. С 260-262
- 11 Бушев АГ, Раков ЛТ, Миловидова НД, Мусафонов ВМ Алюминий, германий и титан в кварце как поисковые критерии рудной специализации пегматитов // Геология рудных месторождений 1991 №1 С 94-100
- 12 Косоручкин ГВ, Колмогоров ЮГ, Огурцов ВГ, Раков ЛТ и др Экспрессное определение методом ЭПР вязкости кварцевого сырья // Тезисы докладов VII Всесоюзной научно-технической конференции по кварцевому стеклу Санкт-Петербург 1991 С 43
- 13 Раков ЛТ Изучение палеодозиметрических свойств и пространственного распределения парамагнитных центров в зернах природного кварца // Геохимия 1991. №6 С 814-821.
- 14 Раков ЛТ, Мельников П В, Перевозчиков ГВ и др Процесс накопления радиационных дефектов в кварце осадочных пород с фоновыми содержаниями урана // Изв АН СССР, сер геол 1991 №6 С 114-119
- 15 Раков ЛТ, Миловидова НД, Моисеев БМ Экспрессное определение методом ЭПР содержания изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья ВИМС 1991 16 с
- 16 Раков ЛТ, Миловидова НД О термической стабильности парамагнитных центров в порообразующем кварце // Геохимия 1992 №7 С 1064-1068
- 17 Раков ЛТ, Моисеев БМ Палеодозиметрические свойства Ti-центров в кварце // Геохимия 1992 №1 С 150-154
- 18 Раков ЛТ Природная диффузия структурных примесей в кварце осадочных пород // ДАН СССР 1992 Т 323 № 4 С 756-760
- 19 Раков ЛТ Стабилизация парамагнитных центров в кварце в природных условиях // Геохимия 1992 №10 С 1488-1492
- 20 Вахидов Ш А, Ибрагимов ЖД, Раков ЛТ, Юлдашев АД Исследование эффекта "радиационной наследственности" в кристаллах кварца методом ЭПР // ДАН Республики Узбекистан 1993. №3 С 23-24.
- 21 Раков ЛТ, Миловидова НД, Моисеев БМ, Огурцов ВГ Новый метод оценки качества кварцевого сырья//Разведка и охрана недр 1993 №7 С 36-38

- 22 *Раков ЛТ, Горячкина ОО, Моисеев БМ* Возможность использования низкодозных центров в кварце для формационного анализа месторождений олова Приморья методом ЭПР // *Геохимия* 1995 №6 С 895-898
- 23 *Раков ЛТ* Диффузионное взаимодействие структурных дефектов в природном кварце // *Геохимия* 1996 № 9 С 905-908
- 24 *Раков ЛТ* Генетическое и поисковое значение структурных дефектов в кварце месторождений полезных ископаемых // Тезисы докладов научно-практической конференции “Минералогия в решении фундаментальных и прикладных проблем геологии” Москва. ВИМС 1997 С 35-36
- 25 *Раков ЛТ* Радиационные свойства структурных дефектов в кварце // *Геохимия* 1997 № 6 С 637-643
- 26 *Раков ЛТ* Генетическое и поисковое значение структурных дефектов в кварце месторождений полезных ископаемых // *Минеральное сырье* 1997 №1 С 74-84
- 27 *Гетманская ТИ, Раков ЛТ* Закономерности распределения парамагнитных центров в кварце вольфрамовых месторождений грейзеновой формации // *Геохимия* 1998 № 5 С 539-542
- 28 *Раков ЛТ* Исследование процесса накопления низкодозных парамагнитных центров в кварце // *Геохимия* 1998 № 4 С 422-435
- 29 *Раков ЛТ* Физические аспекты низкодозного определения содержания структурного Al в кварце // *Геохимия* 1999 №9 С 1016-1021
- 30 *Rakov L T, Rogojine A A, Rassulov V A* Use of EPR and X-ray induced luminescence studies for evaluation of the quality of quartz, // *Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology and Culture, Proceedings of the Sixth International Congress on Applied Mineralogy* // 2000 V 2 PP 887-890 (Balkem Rotterdam)
- 31 *Гетманская ТИ, Раков ЛТ* Распределение парамагнитных центров в кварце – критерий стадийности, зональности и качества вольфрамового оруденения // Тезисы докладов годичной сессии московского отделения Всероссийского минералогического общества, М, ИГЕМ РАН, ВИМС МПР, 2001, С 48-49
- 32 *Раков ЛТ* Взаимосвязь структурных дефектов в кварце как основа их стабильности // Тезисы докладов годичной сессии московского отделения Всероссийского минералогического общества, М, ИГЕМ РАН, ВИМС МПР, 2001, С 125-126
- 33 *Раков ЛТ, Крылова ГИ* Роль структурных примесей в полиморфных превращениях в кварце // *Геохимия*, 2001, №12, С 1277-1284
- 34 *Раков ЛТ, Рассулов В А, Рогожин А.А* Исследование полиморфных превращений в кварце методом рентгенолюминесценции // Тезисы докладов годичной сессии московского отделения Всероссийского минералогического общества, М, ИГЕМ РАН, ВИМС МПР, 2001, С 124-125
- 35 *Раков ЛТ* Уровни развития методов поисковой минералогии // Тезисы докладов научно-практической конференции “Прикладная минералогия в решении проблем прогнозирования, поисков и оценки месторождений полезных ископаемых” Москва. ВИМС 2001 С 38
- 36 *Rakov L T, Rassulov V A, Rogojine A A* Interaction of structural defects in quartz (from EPR and X-ray induced luminescence spectroscopy data) // *Bull Liaison S.F M C* 2001 V 13, PP 102-103
- 37 *Раков ЛТ, Рогожин АА* Факторы развития методов прикладной минералогии опыт использования кварца // *Разведка и охрана недр*, 2002, №11, С 22-25
- 38 *Rogojine A A, Rakov L T, Rassulov V A, Gulin E N* The influence of thermal treatment on the luminescence properties of quartz // *Mineralogy for the New Millennium Abstracts of 18 th General Meeting of the International Mineralogical Association*. 2002 Edinburgh, Scotland PP 155-156

- 39 *Гетманская Т И, Раков Л Т* О формах вхождения Al и Ge в кварц вулканоплутоногенных вольфрамовых месторождений // Тезисы докладов годичной сессии Московского отделения минералогического общества России “120 лет со дня рождения академика А Е Ферсмана” 2003 С 23-24
40. *Раков Л.Т., Гетманская Т.И.* Закономерности распределения примесей в кварце плутоногенных вольфрамовых месторождений // Материалы международной конференции “Новые идеи в науках о земле” Москва 2003 г С 52
- 41 *Раков Л.Т.* Механизмы образования и генетическое значение сложных парамагнитных дефектов в кварце // Геологическое изучение и использование недр Информационный сборник Вып 5-6. 2003 С 19-26
42. *Раков Л.Т.* Природные и искусственно стимулированные радиационные процессы в кварце сходство и различия // *Геохимия*, 2003, №7, С 773-784
- 43 *Раков Л.Т.* Роль активированных комплексов в процессах дефектообразования в кварце // Тезисы докладов годичной сессии Московского отделения минералогического общества России “120 лет со дня рождения академика А Е Ферсмана” 2003 С 98-99
- 44 *Гетманская Т И, Раков Л Т* Распределение примесей в кварцах плутоногенных грейзеновых месторождений вольфрама // Кварц•кремнезем Материалы Международного семинара. Сыктывкар 2004 С 97-98
- 45 *Раков Л.Т., Рогожин А.А., Расулов В.А.* Активированный комплекс в термообработанном кварце // “Кварц•кремнезем” Материалы Международного семинара. Сыктывкар 2004 С 237-238
- 46 *Раков Л.Т.* Теория спарринг-дефектов // “Кварц•кремнезем” Материалы Международного семинара. Сыктывкар 2004 С 53-54
- 47 *Раков Л.Т.* Универсальность теории спарринг-дефектов // “Кварц•кремнезем” Материалы Международного семинара. Сыктывкар 2004 С 55-56
- 48 *Раков Л.Т.* Взаимодействие структурных дефектов в кварце // “Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов” Материалы Международной научной конференции Казань, 2005 С 205-207
- 49 *Раков Л.Т.* Генетический анализ кварца по данным ЭПР-спектроскопии // Материалы годичной сессии московского отделения Всероссийского минералогического общества “Минералогические исследования в решении геологических проблем”, М, ИГЕМ РАН, ВИМС МПР, 2005, С 115-117
- 50 *Раков Л.Т.* Двухстадийный характер изоморфизма в кварце // Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии Сыктывкар, 2005 С 299-301
- 51 *Раков Л.Т., Дубинчук В.Т., Ожогина Е.Г., Рогожин А.А., Исаев В.И.* Природная самоочистка кварца в шунгитовых породах // Труды II Ферсмановской научной сессии Кольского отделения Российского минералогического общества “Минералогия во всем пространстве сего слова” Апатиты 2005 С 173-174
- 52 *Раков Л.Т.* Общие закономерности образования структурных дефектов в кварце // *Геохимия*. 2005 №11 С 1196-1207.
- 53 *Раков Л.Т.* Механизмы изоморфизма в кварце // *Геохимия* 2006 № 10 С 1085-1096

Заказ №51 Тираж 100  
РИС ВИМС