

С. Л. Вотяков, А. А. Краснобаев

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ

S. L. Votyakov, A. A. Krasnobaev

GENETIC CRYSTALLOCHEMISTRY AND SPECTROSCOPY OF MINERALS

It has been summed results of 20-yr's authors' researches on genetic crystallochemistry and spectroscopy of minerals, including: a) interpretation of nature, research on the features of point defects in silicate, carbonate, phosphate, and oxide (phyto-, bio-, and endogenic) as well as in their synthetic analogues, involving technogenic ones; b) investigations in detail of new for mineral objects physical phenomena and processes (tunnelling mechanisms of defect recombinations, kinetic and temperature effects of X-ray luminescence of own, etc.); c) searching and substantiation of new spectroscopic features typomorphic for minerals of various genesis. The study directed the way to develop similar works.

Дальнейший прогресс в развитии минералогии, одного из основополагающих разделов геологической науки, тесно связан с привлечением различных физических методов исследования вещества (электронного парамагнитного резонанса, оптической, люминесцентной, мессбауэровской спектроскопии и др.), интенсивным и систематическим подходом к изучению нарушений структуры минералов, в том числе точечных дефектов (ТД) их решетки. В настоящее время такого рода работы в мире посвящены в основном изучению ТД либо у новых открываемых, либо у редких и экзотических минералов (представленных часто одиночными образцами), что практически исключает получение генетической (геологической) информации. Другими словами, упор делается на развитие «музейной» физики минералов, что огромной дистанцией отделяет ее от классических геологических дисциплин. Основу нашей 20-летней работы составляют: а) интерпретация природы, изучение свойств ТД в силикатных, карбонатных, фосфатных и оксидных минералах (фито-, био- и эндогенных), широко распространенных в природе и вовлеченных в петрологические и геохимические исследования, а также в их синтетических аналогах, в том числе и техногенных; б) детальные исследования новых для минеральных объектов физических явлений и процессов (туннельных механизмов рекомбинации дефектов, кинетических и температурных эффектов рентгенолюминесценции собственных и примесных центров и др.), развитие концепции динамических спектроскопических характеристик минералов, как отклика на внешние термобарохимические и радиационные воздействия; в) анализ на этой основе статистически значимых выборок породообразующих и акцессорных минералов — кварца, полевых шпатов, слюд, амфиболов, серпентинов, хромитов, карбонатов, циркона, апатитов, ксенотимов и др. — из определенного геологического объекта; г) поиск и обоснование новых спектроскопических признаков, типоморфных для минералов определенного генезиса, генетическая интерпретация спектроскопических результатов — анализ «генетических спектроскопических индикаторов» путем сопоставления данных по природным объектам с синтетическими аналогами и с результатами модельных лабораторных термобарохимических и радиационных экспериментов. Проведенные исследования позволили сформулировать и обосновать ряд оригинальных концептуальных положений.

I. Обнаружены, исследованы и интерпретированы новые для минералов физические явления и процессы.

1) Инерционность рентгенолюминесценции — длительное разгорание-затухание яркости свечения после включения возбуждения — связана с оттоком в начальные моменты времени энергии рентгеновского возбуждения на перезарядку переменновалентных примесных ионов и образование собственных радиационных центров. Количественные характеристики инерционности (амплитудный, временной и температурный параметры) различны в образцах разных генетических типов (табл. 1), определяются их примесно-дефектным составом и зависят от терморadiационной истории кристаллов.

2) Температурные зависимости яркости свечения примесных и собственных ТД на спектрах рентгенолюминесценции минералов имеют сложную форму с высоко- и низкотемпературными спа-

дами яркости, обусловлены эффектами их внутреннего и внешнего тушения и существенно различны для образцов разного генезиса (табл. 1).

Таблица 1

Точечные дефекты минералов и их динамические спектроскопические характеристики

Физический процесс, обусловленный точечными дефектами	Количественный параметр процесса	Численные значения параметров для минералов различного генезиса	
		Минерал, дефект	Типы пород
Кинетические и температурные эффекты люминесценции ТД	Амплитудный ($A_{ин}$), временной ($t_{ин}$) и температурный ($T_{ин}$) параметры разгорания-затухания	Апатит, примесный ион Mn^{2+}	Гранитоиды: $T_{ин} = 77—300K$: $A_{ин} = 0.4—0.6$, $t_{ин} = 250—300c$ (гип- и мезоабиссальные); $T_{ин} = 300—500K$: $A_{ин} = 0.2—0.3$, $t_{ин} = 80c$ (глубинные) Кимберлиты: $T_{ин} = 77—00K$: $A_{ин} = 0$
	Амплитудный ($A_{яр}$) и температурный ($T_{яр}$) параметры	Циркон, примесный ион Dy^{3+}	Гранитоиды: $\Phi_{яр} = 3$, $T_{яр} = 260K$ Кимберлиты: $A_{яр} = 0.4$, $T_{яр} = 260K$ Синтетические кристаллы: $\Phi_{яр} = 0.5$, $T_{яр} = 260K$
Оптически-активные центры захвата электронов и дырок, образованные ТД	Относительное содержание оптически-активных центров захвата (Q)	Циркон, примесный ион Dy^{3+}	Кимберлиты: $Q = 0.2-0.4$ Пегматиты: $Q = 0.05$
Туннельная рекомбинация ТД	Временный параметр затухания ($t_{тл}$) туннельной люминесценции	Ксенотим, примесные ионы Zr^{3+} , SiO_4^{3-}	Синтетические кристаллы: $t_{тл} = 0.7—0.9$ (хаотичное распределение пар дефектов)
Уширение линий ЭПР ТД, образованных примесными ионами группы железа	Ширина линии ЭПР (dH)	Кальциты, доломиты, магнезиты, примесный ион Mn^{2+}	Мрамора: $dH = 1.5—5Гс$ Известняки и доломиты, хемо- и фитогенные, морские и пресноводные: $dH = 5—15Гс$. Околорудные жилы, техногенные образования: $dH = 15—30Гс$
Цветовые координаты люминесценции минералов — интегральная характеристика ТД	X , Y , Z — колориметрические координаты	Апатит, примесные ионы Mn^{2+} , Ce^{3+} , Eu^{2+}	Амфиболиты, мигматиты, плагиограниты: $X = 0.43—0.46$, $Y = 0.50—0.37$ Кимберлиты, карбонатиты: $X = 0.21—0.23$, $Y = 0.25—0.27$

3) Содержание оптически-активных центров захвата электронов (дырок) в минералах, полученное на основании анализа кривых монохроматической термостимулированной люминесценции и температурных зависимостей яркости рентгенолюминесценции, — количественная характеристика способности минерала к светозапасаению после лабораторного (природного) облучения (табл. 1).

4) Туннельная люминесценция — длительное температурно-независимое послесвечение минералов после воздействия ионизирующего излучения — связана с рекомбинацией разноименно заряженных пар дефектов; временной параметр затухания (табл. 1) несет информацию о пространственном (хаотическом или упорядоченном) распределении дефектов в объеме кристалла.

5) Цветовые XYZ-координаты люминесценции минералов апатита, полевых шпатов, сфалерита, алмаза и др., полученные на основании колориметрических методик в соединении с компьютерными технологиями обработки экспериментальных данных, определяются природой, качественным и количественным сочетанием (концентрацией) центров люминесценции в образце определенного генезиса (табл. 1).

6) Ширина и соотношение линий ЭПР различных электронных переходов примесных ионов группы железа в минералах (в частности, Mn^{2+} в карбонатах, апатите, сфене, оливине, серпентине) от-

ражают несовершенство их структуры, вызванное наличием других примесных изоморфных ионов, а также различными микронарушениями регулярной решетки; численный параметр ширины линий существенно варьирует по образцам (табл. 1) и зависит от их генезиса.

II. Получила обоснование новая генетическая кристаллохимия и спектроскопия различных классов и групп минералов.

1) Минералы ряда циркон-гафнон-ксенотим

Люминесценция и ЭПР спектры минералов ряда циркон-гафнон-ксенотим обусловлены ТД их структуры, связанными со взаимным растворением этих минералов, с примесными элементами подгруппы железа, палладия, платины и редких земель, а также с кислородными вакансиями и неустойчивыми валентными состояниями катионов решетки (табл. 2). Тип и концентрация точечных дефектов, их терморadiационные свойства определяются составом и температурой среды кристаллизации и режимом посткристаллизационных отжигов и облучений.

Таблица 2

Основные парамагнитные центры в цирконах

Схемы изоморфизма примесей, компенсация заряда	Переход при облучении рентгеном	Парамагнитный центр, симметрия	Главные значения g -тензора	Направленные оси g -тензора ϕ , град	Направленные оси g -тензора ψ град	Константы СТС (G , изотоп)
$Mo^{5+} \rightarrow Zr^{4+}$, объемная	He происходит	Mo^{5+} , D_{2d}	$g_{\parallel} = 1.877$ $g_{\perp} = 1.915$	0 90	0	$A_{\parallel} = 86, A_{\perp} = 38$ ${}^9Mo, {}^9Mo$ $A \sim 86$ ${}^{95}Mo, {}^{97}Mo$
$Mo^{5+} \rightarrow Zr^{4+}$, локальная	He происходит	Mo^{5+} , C_{2v}	$g_x = 1.867$ $g_y = 1.944$ $g_z = 1.861$	90 90 0	0 90 0	$A > 5$ ${}^9Mo, {}^9Mo$ He разрешена
$Mo^{6+} \rightarrow Si^{4+}$, объемная	$Mo^{6+} \rightarrow Mo^{5+}$	Mo^{5+} , D_{2d}	$g = 1.876$ $g = 1.943$	0 90	0	$A > 5$ ${}^9Mo, {}^9Mo$
$Mo^{6+} \rightarrow Si^{4+}$, локальная	$Mo^{6+} \rightarrow Mo^{5+}$	Mo^{5+} , C_s	$g_x = 1.908$ $g_y = 1.978$ $g_z = 1.875$	42 50 48	315 45 315	He разрешена
$Ti^{4+} \rightarrow Zr^{4+}$	$Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$	Ti^{3+} , D_{2d}	$g_{\parallel} = 1.925$ $g_{\perp} = 1.939$	0 90	0	$A = 30$ ${}^{47}Ti, {}^{49}Ti$
$Ti^{4+} \rightarrow Zr^{4+}$	$Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$	Ti^{3+} , C_1	$g_x = 1.874$ $g_y = 1.993$ $g_z = 1.938$	12 79 113	10 171 65	$A \sim 30$ ${}^{47}Ti, {}^{49}Ti$
$Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$	$AlO_4^{5-} \rightarrow AlO_4^{4-}$	AlO_4^{4-}	$g_x = 2.002$ $g_y = 2.012$ $g_z = 2.051$			$A_x = 8.1$ $A_y = 8.1$ $A_z =$ 6. 7 ${}^{27}Al$
$Cr^{5+} \rightarrow Si^{4+}$, объемная	He происходит	Cr^{5+} , D_{2d}	$g_{\parallel} = 1.986$ $g_{\perp} = 1.956$	0 90	0 -	$A < 15$ ${}^{53}Cr$
$Cr^{5+} \rightarrow Si^{4+}$, локальная	He происходит	Cr^{5+} , C_s	$g_x = 1.954$ $g_y = 1.970$ $g_z = 1.993$	42 90 48	0 90 180	$A \sim 3$ ${}^{53}Cr$
$P^{5+} \rightarrow Si^{4+}$	$Zr^{4+} \rightarrow Zr^{3+}$	Zr^{3+}/P^{5+} , C_s	$g_x = 1.883$ $g_y = 1.923$ $g_z = 1.933$	13 77 90	0 180 90	$A_x = 91$ $A_y = 53$ $A_z = 50$ ${}^{91}Zr$
$7Me^{+}$ - interst	$Zr^{4+} \rightarrow Zr^{3+}$	Zr^{3+}/P^{5+} , C_s	$g_x = 1.874$ $g_y = 1.913$ $g_z = 1.976$	15 90 75	225 135 45	$A_x = 74$ $A_y = 49$ $A_z = 23$ ${}^{91}Zr$
$Y^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$, локальная	$SiO_4^{4-}/Y \rightarrow SiO_4^{3-}/Y$	SiO_4^{3-}/Y , C_s	$g_x = 2.009$ $g_y = 2.060$ $g_z = 2.002$	42 48 90	0 180 90	$A < 3$ ${}^{89}Y$
SiO_4^{4-}	I. $SiO_4^{4-} \rightarrow SiO_3^{-} + V_{Zr}$ (нейтр. обл.) II. $SiO_4^{4-} \rightarrow SiO_3^{5-}$	SiO_3^{-} , C_s SiO_3^{5-}	$g_x = 2.037$ $g_y = 2.004$ $g_z = 2.009$ $g_x = 2.005$ $g_y = 2.002$ $g_z = 1.999$	10 80 90 90 -	0 180 90	He набл.
$Nb^{5+} \rightarrow Zr^{4+}$, объемная	$Nb^{5+} \rightarrow Nb^{4+}$	Nb^{4+} , D_{2d}	$g_{\parallel} = 1.861$ $g_{\perp} = 1.908$	0 90	0 -	He набл. $A = 309$ $A = 138$ ${}^{93}Nb$
$Hf^{4+} \rightarrow Zr^{4+}$	$Hf^{4+} \rightarrow Hf^{3+}$	Hf^{3+} ниже D_{2d}	$g_1 = 1.892$ $g_2 = 1.922$ $g_z = 1.935$	-	-	He набл.

а) Примесные ионы подгруппы железа, платины, палладия входят в минералы структурного типа циркона преимущественно в высших степенях окисления (Mo^{6+} , Mo^{5+} , Fe^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Nb^{5+} , Nb^{4+} , Cr^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} и др.) как в додекаэдрическую (вместо Zr^{4+} , Y^{3+} , Hf^{4+}), так и в тетраэдрическую позиции (вместо Si^{4+} , P^{5+}); при облучении происходит их восстановление; ионы Ti, Zr, Nb, Mo вызывают появление у минералов специфической широкополосной люминесценции; ионы V, Cr окрашивают цирконы; терморациационные свойства и относительные концентрации каждого из отмеченных примесных ионов зависят от генезиса образцов.

б) Все РЗЭ от Pr до Tm входят в структуру в форме TR^{3+} (кроме Tb^{4+} и Pr^{4+}); в ксенотиме реализуется радиационно-стимулированное окисление ионов Tb^{3+} до Tb^{4+} и восстановление Eu^{3+} до Eu^{2+} ; в цирконах Pr^{4+} и Tb^{4+} восстанавливаются только при высокотемпературных отжигах в восстановительной среде; активация ионами TR^{3+} вызывает появление у кристаллов узкополосной люминесценции; взаимодействие ионов TR^{3+} между собой и с собственными центрами люминесценции кристаллов приводит к сложной форме температурных зависимостей выхода их люминесценции.

в) Кислородные вакансии и ассоциированные с ними ион-радикалы SiO_2^{3-} , SiO_3^{3-} , PO_3^{2-} и др. возникают в минералах ряда циркон-гафнон-ксенотим как вследствие природного гамма- так и после нейтронного облучения; вакансии стабилизированы примесными ионами Y, H, Al и др., захваченными в процессе роста кристаллов; в цирконах с вакансиями связана характерная желтая люминесценция; параметры ЭПР-спектров вакансионных ион-радикалов и соотношение их концентраций зависят от генезиса образцов и степени их метамиктности.

г) В твердых растворах изовалентных соединений циркон-гафнон облучение вызывает образование парамагнитных центров электронного типа лишь на дефектных катионных узлах Zr и Hf, ассоциированных с примесью внедрения или замещения; в ряду циркон-ксенотим образуется большое число радиационных парамагнитных центров, связанных с вариантами изоморфного вхождения Zr, Si в ксенотим и Y, P в циркон.

д) При рентгеновском облучении цирконов происходит локализация электронов (дырок) на собственных ионах — узлах решетки с образованием парамагнитных центров Zr^{3+} , SiO_4^{3-} , SiO_4^{5-} , их относительное содержание и термическая устойчивость определяются примесно-дефектным составом кристаллов.

Генетическая интерпретация дефектообразования в минералах группы циркона базируется на сопоставлении с синтетическими разностями, с данными лабораторных термобарохимических обработок, облучений и представительной базе данных по природным разностям. Все это открыло возможность использования спектроскопических свойств минерала при решении ряда геологических проблем. В частности, показана уникальность свойств цирконов кимберлитов; количественные спектроскопические характеристики акцессорных цирконов осадочных пород ряда свит Башкирского и Уралтауского антиклинория (Южный Урал), а также Вангырского и Верхнекожимского районов Ляпинского антиклинория (Приполярный Урал) использованы как дополнительный критерий (с учетом вариаций по их распространенности в различных отложениях) для сопоставления с породами стратотипических разрезов рифея и венда; для цирконов из древних метаморфических комплексов Урала показано, что их спектроскопические свойства монотонно изменяются в ряду образцов из салдинского к сысертскому, ильменогорскому, максютовскому, мугоджарскому и тараташскому комплексу, выделен набор свойств, типичных для салдинских и тараташских цирконов, показано, что наибольшие изменения при отжиге характерны для цирконов тараташского, наименьшие — для цирконов салдинского комплекса, при этом никакие лабораторные воздействия не могут выровнять свойства цирконов этих комплексов.

2) Карбонатные минералы

На основании количественных характеристик дефектности структуры предложена новая схема типизации кальцитов, доломитов, магнезитов. В качестве зонда дефектности использованы спектроскопические свойства типичного для карбонатов примесного иона Mn^{2+} , изоморфно замещающего ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . Параметры его ЭПР и люминесцентных аналитических линий существенно варьируют; на основании анализа большой статистической выборки образцов карбонатов различного генезиса и возраста (от рифейских до современных образований), природных био-, фито- и хемогенных, а также техногенных — из отложений в нефтепромысловом оборудовании показано, что все исследованные карбонаты образуют единый тренд, т. е. могут рассматриваться как закономерно меняющаяся спектроскопические свойства совокупность; внутри этой совокупности дискретность карбонатов определяется их генезисом, проявлением которого являются вариации примесного состава и дефектности структуры. В координатах «ширина линии ЭПР примесных ионов Mn^{2+} — амплитудный параметр яркости люминесценции» выделено три (I—III) основных уровня дефектности карбонатов; направление тренда II->I отвечает возрастанию уровня метаморфизма, а направление I->III — интенсивности гидротемально-метасоматической проработки.

Генетическая интерпретация и геологические следствия. Поле I объединяет низкодефектные кальцитовые и доломитовые мраморы, поле II включает хемогенные, ракушняковые и фитогенные (строматолитовые) известняки и доломиты рифея и палеозоя морских, лагунных и пресноводных бассейнов осадконакопления. В поле II расположены также «внерудные» карбонаты, отобранные вне зон палеогидротермальных полей медноколчеданных месторождений Урала (в противоположность «рудным» карбонатам из поля III). Карбонаты поля III относятся к высокодефектным. Они включают «рудные» (из палеогидротермальных полей, околорудных карбонатных жил, и т. п.) и техногенные кальциты (шестоватые агрегаты, корки из нефтепромыслового оборудования), а также кальциты и доломиты из карбонатитов и карбонатносиликатных метасоматитов. Магнетитов, удовлетворяющих параметрам поля III, не обнаружено.

Установлено, что существенных различий между рифейскими и палеозойскими карбонатами по спектроскопическим параметрам не наблюдается, что позволяет говорить о сходстве условий их образования в эти различные периоды геологической истории. Показано, что дефектность кальцитов и доломитов возрастает по мере опреснения бассейнов осадконакопления. Отдельные слои строматолитовых столбиков характеризуются периодическими вариациями дефектности слагающего их материала, что объясняется суточными (приливо-отливными) и сезонными колебаниями жизнедеятельности водорослей, сопровождаемые изменениями Eh-pH окружающей среды и стартовой дефектности осаждающегося карбоната. Подобные вариации дефектности были установлены и у зональных техногенных карбонатов, по-видимому, она определяется суперпозиционным воздействием температуры, давления, скорости роста кристаллов, состава пластовых и буровых вод.

Рассмотренный материал иллюстрирует возможности спектроскопического метода типизации карбонатных минералов, позволяет выделять карбонаты, отвечающие метаморфической (уровни эпидот-амфиболитовой и метагенеза зеленосланцевой), гидротермально-метасоматической и техногенной фациям их образования. При этом могут быть решены вопросы генетического характера, оцениваться варианты образования-преобразования, изофациальности-эпигенетичности карбонатных минералов в рамках упомянутых фаций. Новый метод может найти применение при картировании и корреляции карбонатных пород, в том числе и при поисках перспективных (рудных, нефтегазоносных) объектов, при выделении образцов осадочных карбонатов, минимально затронутых постседиментационными изменениями, что весьма важно при реставрации условий осадконакопления и перекристаллизации отложений методами стронциевой изотопной стратиграфии. Методический подход перспективен при решении проблем техногенного осадконакопления, при палеогеографических реконструкциях в пределах палеогидротермальных полей медноколчеданных месторождений, при анализе деятельности черных курильщиков.

3) Апатит

Люминесцентные свойства эндогенных разностей апатита определяются преимущественно примесными катионами РЗЭ (в форме TR^{3+} , Eu^{2+}), Pb, Mn^{2+} ; для биогенных разностей (эмали и дентина зубных систем) свечение преимущественно связано с собственными анионными дефектами (кислородными и галогенными вакансиями, CO_3^{2-} -комплексами и др. в виде ассоциированных с ними различных ион-радикалов). Все примесные ионы термо- и радиационно устойчивы, для Eu^{2+} реализуются процессы окисления-восстановления. Соотношение летучих в апатите, а также макродефектность кристалла (мозаичность, блочность и др.) влияют на динамику терморadiационного поведения примесных ионов. Дефектообразование в биогенных апатитах (зубных системах современного человека) связано с процессами деминерализации и деструкции микрокристаллов вследствие воздействия негативных экологических факторов, в том числе и радиационных воздействий; соотношение собственных дефектов в биогенных апатитах отражает особенности индивидуальных условий формирования и жизнедеятельности данного индивида, что позволяет говорить о перспективности использования результатов в экологии. Для биогенных разностей (эмали ископаемых зубных систем) отмечена высокая сохранность материала, что позволяет говорить о перспективности их использования для решения вопросов палеогеографических реконструкций и корреляционных построений.

Генетическая интерпретация и геологические следствия. Проанализированы приложения люминесцентных данных для типизации апатитов из широкого круга геологических образований Урала корового и мантийного (базальтоидного и щелочного) петрогенезиса. Созданы атлас и база цифровых данных по их спектрам. Установлено, что спектроскопические свойства апатита высокочувствительны к смене условий минералообразования и посткристаллизационной эволюции, что позволило выявить типоморфные признаки апатита рудных месторождений, ультраосновных щелочных пород, карбонатитов и метаморфитов. Полученные результаты открывают возможность использовать спектроскопические характеристики апатитов как индикатор геодинамических усло-

вий, параметров флюидных систем, сопровождающих процессы магматизма, метаморфизма и связанного с ними рудогенеза. Процессы водного гранитообразования в коровых условиях и сопровождающего их метаморфизма амфиболитовой фации характеризуются образованием малопримесных и низкодефектных апатитов, с максимальной интегральной яркостью свечения, термоустойчивых к лабораторным температурным воздействиям. Формирование высокопримесных и высокодефектных апатитов в магматических и метаморфических породах связано с ростом температуры их кристаллизации, щелочности и восстановленности среды минералообразования (гранулиты, габброиды и щелочные породы). Максимально дефектные кристаллы апатита возникают в условиях наиболее резкого градиента температур и давлений, при резком изменении окислительного-восстановительного режима среды, состава флюидов; этому отвечают составы рудных апатитов скарново-магнетитовых месторождений, лабораторные температурные воздействия на которые вызывают максимальные изменения их структурной упорядоченности. Состав и содержание дефектов структуры в апатитах, входящих в парагенезис минералов хрусталеносных месторождений Приполярного Урала, монотонно изменяются при изменении глубинности формирования хрусталеносных гнезд, что позволяет проводить корреляционные сопоставления различных месторождений региона, оценки относительного уровня их эрозийного среза.

4) *Кварц*

На основании изучения термо- и рентгенолюминесценции в интервале температур 77—500 К разработана методика люминесцентного анализа содержания в кварце точечных структурных дефектов, образованных изоморфными примесными катионами Al, Ti и др., ассоциированными со щелочными ионами. Вскрыта природа и механизмы образования некоторых центров люминесценции и захвата, в частности, показана связь точечных структурных дефектов $[\text{SiO}_4/\text{Li}^+]^0$ и $[\text{SiO}_4/\text{Na}^+]^0$ с пиками ТСЛ 188 и 203К. Установлено, что люминесцентные свойства кварца высокочувствительны к смене условий минералообразования и посткристаллизационной эволюции. Выявлены типоморфные признаки кварца рудных месторождений. Показано, что в пределах жильных полей, внутри отдельных жил и по зонам роста монокристаллов наблюдается значительные вариации содержания дефектов в кварце. С целью генетической интерпретации данных изучено поведение дефектов при облучениях, отжигах на воздухе до 1500 °С и при высокотемпературных термообработках в нейтральной и кислых средах. Лабораторные воздействия существенно изменяют содержание дефектов, что связано с диффузией примесных ионов из интерстиций и газожидких включений в структуру, повышением кристалличности матрицы, т. е. установлением нового состояния дефектности кристаллов. Кварцы различных генетических типов характеризуются индивидуальной динамикой изменений дефектности при одинаковых внешних воздействиях. Рассмотренный материал иллюстрирует возможности люминесцентного метода для типизации кварца. Люминесценция — экспресс-метод для оценки качества промышленного кварца: низкодефектные высококачественные разновидности кварца характеризуются низкой яркостью свечения и слабым светозапасаем после низкотемпературного рентгеновского облучения.

5) *Хромшпинелиды*

Отклонение состава акцессорных и рудообразующих хромшпинелидов от стехиометрического — характерный признак минерала; степень этого отклонения, характеризуемого отношением числа катионов $\text{Me}^{2+}/\text{Me}^{3+}$, контролируется химическим составом хромшпинелида — железистостью (хромистостью), степенью окисления железа и массовой долей титана, а также условиями формирования и последующего преобразования ультрамафитов и напрямую не зависит от их формационной принадлежности. Наибольших значений (0.6—0.65) отношение $\text{Me}^{2+}/\text{Me}^{3+}$ достигает образцах из Нижнетагильского массива, причем в них избыточными являются катионы Me^{2+} , которые начинают, по-видимому, заполнять октаэдрические позиции структуры, пониженные значения отношения $\text{Me}^{2+}/\text{Me}^{3+} = 0.45—0.47$ характерны для кракинских образцов, при этом избыточными являются катионы Me^{3+} , которые входят, по-видимому, в тетраэдры (заметим, что в стехиометрических — $\text{Me}^{2+}/\text{Me}^{3+} = 0.5$). Полученные выводы повлекли за собой пересмотр существующих геотермометров, основанных на оливин-хромшпинелевом равновесии, уточнение термических и оксидометрических результатов, в результате чего была предложена новая модификация геотермометра, позволившая привести значения расчетных температур в соответствие с геологическими данными.

Геологические следствия. На основе модернизированных (по спектроскопическим данным) термобарометров и кислородного фугометра проведено изучение окислительно-восстановительного состояния ультрамафитов ряда крупнейших массивов Урала: Кемпирсайского, Нуралинского, Южнокраинского, Войкаро-Сыньинского и Нижнетагильского, показаны широкие вариации летучести кислорода (в пределах от -2.0 до +3.0 ед. $\log f\text{O}_2$ относительно буфера FMQ), что интерпретировано наложением двух процессов — магматического деплетирования ультрамафитов, происхо-

дающего со снижением летучести кислорода, и последующих метасоматических преобразований, сопровождающихся повышением потенциала кислорода. Выделены четыре уровня окисленности ультрамафитов складчатых областей, отражающие эволюцию геодинамической обстановки их формирования и последующего преобразования: а) астеносферный ($D \log fO_2(FMQ) < -1.0$); б) океанической литосферы ($-1.0 \text{ ед.} < D \log fO_2(FMQ) < 0$); в) перехода океанической литосферы к континентальной ($0 < D \log fO_2(FMQ) < +2.0$); г) континентальной литосферы ($D \log fO_2(FMQ) > +2.0$). Показано различие в поведении кислорода при формировании высокохромистого и глиноземистого оруднения и как следствие — различный состав рудообразующих флюидов: первого — в условиях пониженной фугитивности кислорода (ниже буфера FMQ), при устойчивости графита и значительной мольной доле во флюиде метана и окиси углерода, второго — в условиях повышенной летучести кислорода (выше буфера FMQ), нестабильности графита и высокого содержания углекислоты во флюиде.

б) Минералы серпентиновой группы

Межпозиционное распределение ионов железа и степень их окисления в серпентинах связаны с нестехиометричностью минерала по воде: ее избыток компенсируется вхождением железа в тетраэдр, замещая ионы Si^{4+} , недостаток — вхождением в октаэдр, замещая ионы Mg^{2+} , Fe^{2+} . В обоих случаях реализуются гетеровалентные схемы изоморфизма, что требует компенсации недостаточного (в случае $Fe^{3+} \rightarrow Si^{4+}$) или избыточного (в случае $Fe^{3+} \rightarrow Me^{2+}$) заряда, которая осуществляется либо избыточной, либо недостаточной ОН-группировкой. Люминесценция низкожелезистых серпентинов связана с собственными дефектами, возникающими при изоморфизме ионов алюминия в позицию кремния.

Геологические следствия. Тип изоморфного замещения ионов железа в лизардитах (избыток-недостаток конституционной воды) определяется как химическим составом исходных пород и серпентинизирующих вод (степенью их минерализации — минерализованным, прежде всего хлоридным для океанических лизардитов Кемпирсайского массива и «бессольным» метеорных для нижнетагильских лизардитов), так и термодинамическими, и окислительно-восстановительными условиями процесса серпентинизации. Степень окисления и особенности изоморфизма ионов железа коррелируют со степенью серпентинизации пород, которая выступает как интенсивный фактор равновесия вне зависимости от петрографического состава пород и формационной принадлежности ультрабазитов. При одинаковой степени серпентинизации особенности кристаллохимии ионов железа в серпентинах определяются природой серпентинизирующих растворов и последующих воздействий постсерпентиновых вод.

7) Биотиты и роговые обманки

Кристаллохимия катионов железа в этих минералах из контрастных по окислительно-восстановительным условиям формирования гранитоидов, а также из метаморфических пород Урала существенно различна. Биотиты образуют серию по соотношению разновалентных ионов железа: относительное содержание ионов Fe^{3+} минимально в биотитах из гранитоидов титаномагнетитовой, максимально — в биотитах из магнетитовой феррофации, рост числа ионов Fe^{3+} происходит преимущественно за счет $Fe^{2+}_{\text{цис}}$ (окисление железа при выветривании биотита преимущественно реализуется за счет $Fe^{2+}_{\text{транс}}$). Распределение ионов Fe^{2+} между неэквивалентными цис- и трансоктаэдрами значительно отклоняется от статистического соотношения этих структурных позиций в минерале, вариации отношения $Fe^{2+}_{\text{цис}}/Fe^{2+}_{\text{транс}}$ в первую очередь отражают вариации степени окисления железа и магнетиальности образцов. Для ионов Fe^{3+} в биотитах реализуется преимущественное вхождение в октаэдрическую цис-позицию, но при этом в образцах магнетитовой феррофации значения ширины ЯГР-линий повышены, что связано как с вариациями по объему образцов ближайшего окружения иона Fe^{3+} (от чисто кислородного до смешанного с наличием в окружении ионов F и Cl), так и с изменениями катионного состава во второй координационной сфере иона Fe^{3+} .

Амфиболы также как и биотиты образуют серию по соотношению катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , причем изменение числа катионов Fe^{3+} при изменении окислительно-восстановительных условий формирования содержащих их гранитоидов происходит преимущественно за счет Fe^{2+} в M_1 -позиции. Распределение Fe^{2+} между неэквивалентными M_1 - M_3 -позициями существенно отклоняется от статистического (2:2:1) соотношения этих структурных позиций в минерале: в амфиболах магнетитовой феррофации соотношение Fe^{2+} в $M_1:M_2:M_3$ в среднем составляет 2:1:1, в амфиболах безмагнетитовой — 2:1.5:1.

Геологические следствия. Амфиболы и биотиты из контрастных по окислительно-восстановительным условиям формирования гранитоидов по-разному реагируют на увеличение кислородного потенциала магматической системы: переход от безмагнетитовой к магнетитовой феррофации осуществляется в основном за счет распада амфибола с образованием магнетита и менее железистого вторичного амфибола с меньшей степенью окисления железа; биотит при этом сохраняется, перехо-

дя в более окисленные разности. При максимальном кислородном потенциале в отсутствие амфибола происходит распад биотита с выделением магнетита. Вследствие этого в магнетитовой феррофации степень окисления амфибола достигает минимальных величин, а биотита — максимальных. В сосуществующих парах амфибол — биотит степень окисления железа выше в амфиболе.

В итоге выполнения работ создан и детально кристаллохимически проанализирован и интерпретирован банк данных по спектроскопическим свойствам сосуществующих аксессуарных и породообразующих минералов из различных геологических ассоциаций Урала.

Намечая перспективы, следует отметить два основных пути развития генетической кристаллохимии и спектроскопии минералов — интенсивный и экстенсивный.

В плане реализации первого пути — продолжение работ за счет расширения числа геологических объектов исследования, а также вовлечение техногенных и биогенных объектов на базе разработанной методологии анализа кристаллохимии цирконов, кварца, карбонатов и других минералов; решение проблем экологического (техногенного) типоморфизма и мониторинга; дальнейшее развитие предложенной концепции динамических спектроскопических характеристик минералов. Изучение окислительно-восстановительного состояния ультрамафитов, совершенствование оксибарометров (учет реальной кристаллохимии хромшпинелида в связи с изменениями валентности малых элементов и их влиянием на расчет величины фугитивности кислорода), разработка оксибарометров для оценки состояния окисленности базитов, редкосометрическое геологическое картирование ультрамафитовых комплексов с использованием упрощенного метода вторичных стандартов при рентгеноспектральном изучении состава хромшпинелидов, использование методов оксибарометрии при поисках и разведке хромитового оруденения с целью определения генезиса хромитообразования и картирования рудоносных зон.

В плане реализации второго пути — исследование генетической кристаллохимии недостаточно изученных спектроскопическими методами минералов, в частности, орто- и клинопироксенов, гранатов, эпидотов, рудных минералов, сульфатов и других; исследование новых физических явлений в минералах (механизмов окисления и восстановления переменновалентных ионов при термобарообработках в средах с фиксированной фугитивностью кислорода, анализ механизмов дефектообразования в биогенных минералах, в частности, — явлений ди- и реминерализации зубной эмали); генетическая спектроскопия воды в минералах (гидроксил-ионов, кристаллизационных форм по обертонам в ближней инфракрасной области), спектроскопия радиационных дефектов в минералах, стеклах (природных и синтетических) в связи с проблемами ретроспективной экологической дозиметрии.

Авторы считают своим долгом выразить искреннюю признательность своим коллегам — сотрудникам Института геологии и геохимии, а также Института минералогии УрО РАН Борису Д. Р., Бородиной Н. С., Быкову В. Н., Ивониной Т. Ю., Масленникову В. В., Миронову А. Б., Потапову С. С., Ферштатеру Г. Б., Холоднову В. В., Чашухину И. С., принимавшим активное участие в выполнении настоящих исследований.

Работа частично выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-05-64532).