

**ФИЗИКА МИНЕРАЛОВ**

УДК 535.376:549.0

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ФИЗИКЕ МИНЕРАЛОВ:  
НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ***С.Л. Вотяков**Институт геологии и геохимии УрО РАН***Введение**

На Урале традиционно обширны и разноплановые исследования в области минералогии, древнейшей дисциплины о веществе Земли. В XVIII-XX веках на уральском материале силами многих российских и европейских ученых эта наука зарождалась и оформлялась в своем современном виде. На Урале было открыто много новых минеральных видов. На основе развития минералогического знания началось освоение сырьевых ресурсов этого региона. Сегодня Урал – один из высокоразвитых горно-промышленных регионов России, имеющий длительную историю своего становления. За этот период его природа претерпела необратимые изменения. Вплоть до настоящего времени на Урале широко используются устаревшие технологии и промышленные фонды, что наносит большой вред природе, вызывает значительное загрязнение воздуха, поверхностных и подземных вод, почв, продуктов питания. Уральский регион испытывает на себе и значительные радиационные воздействия. Все это стимулировало активное развитие на Урале новых оригинальных минералогических направлений - минералогии техногенеза, экологической минералогии, минералогической палеодозиметрии и биоминералогии; последняя связана с изучением биоминералов и органо-минеральных агрегатов (физио-, и патогенных) в организме человека - твердых тканей зубов и костей, патогенных камней в различных органах и др.. Достижения уральских минералогов общепризнанны - академик Н.П. Юшкин удостоен Демидовской премии в 1998 году; минералогия техногенеза окончательно оформилась в работах уральского профессора Б.В. Чеснокова, удостоенного Демидовской премии в 1993 году. Исследования в этих и других минералогических направлениях активно продолжаются и в настоящее время.

Минералогия сегодня - строгая количественная наука о состоянии вещества Земле, в которой завершился переход от представлений о минерале, как идеальном кристалле, к пониманию минерала, как содержащего большое число разнообразных дефектов, от качественного описания его физико-химических свойств к их детальному

инструментальному исследованию. Сегодня эпицентр исследований в минерале - это его реальная, дефектная структура. В последние годы явно наметился переход к изучению состояния отдельного иона и наноразмерного кластера в минерале; минералоги обратились к работам по микроскопическому, квантовохимическому моделированию электронного строения минералов; активно изучается ультрадисперсное состояние минеральных образований – оформилась дисциплина «наноминералогия», в значительной степени благодаря усилиям школы академика Н.П. Юшкина. Все прорывные достижения в минералогии обязаны внедрению физических методов исследования минерального вещества. Можно говорить, что современная минералогия в значительной степени трансформировалась в физику минералов. Издательство «Springer» начало выпуск нового журнала «Physics and Chemistry of Minerals».

В России - две школы стоят у истоков физики минералов – московская, возглавляемая академиком В.С. Урусовым и членом-корреспондентом А.С. Марфуниным (МГУ-ГЕОХИ-ИГЕМ) (см. например, [7, 9]) и казанская с профессором В.М. Винокуровым во главе (КГУ) [1]. На Украине в г.Киеве эффективно работает Институт геохимии и физики минералов.

### **Физика минералов на Урале**

Практически во всех уральских академических институтах геологического профиля последние десятилетия ведутся обширные исследования по физике минералов; наибольшую известность получили работы сотрудников Института геологии и геохимии (г.Екатеринбург), Института геологии (г.Сыктывкар) и Института минералогии (г.Миасс). Оценивая эти исследования необходимо отметить, что при постановке задач исходным пунктом является проблематика, связанная с нуждами региональной уральской геологии; в большинстве работ исследователями ставилась и ставится цель максимально приблизить физику минералов к классическим геологическим дисциплинам, отойти от физики музейных образцов, очень характерной для работ наших европейских и американских коллег, вовлечь полученные результаты в сферу геологических исследований. На наш взгляд, в обобщенном виде основные цели и задачи проводимых исследований можно сформулировать следующим образом:

1. Решение фундаментальных вопросов интерпретации природы, изучение свойств точечных дефектов структуры минералов (природных и синтетических, био-, фито- и техногенных): анализ на основании экспериментальных данных оптической, радиочастотной, мессбауэровской, инфракрасной, рамановской спектроскопии схем

изоморфизма и валентного состояния ионов-примесей; изучение механизмов образования и устойчивости точечных дефектов, связанных с вакансиями ионов и с интерстициями в решетке; приложение современных квантовохимических подходов к анализу электронного состояния ионов в минерале, анализ влияния вариаций ближнего, среднего и дальнего порядка в окружении иона на степень ионности-ковалентности связи металл-лиганд, теоретическая интерпретация спектроскопических свойств точечных дефектов в минерале, их связь с окраской, люминесценцией и другими макрохарактеристиками минералов.

2. Исследование новых для минеральных объектов физических явлений и процессов, в которые вовлечены точечные дефекты, в которых они являются "действующими лицами": механизмов перезарядки ионов и образования электронно-дырочных центров, механизмов их рекомбинации, депротонизации ОН-групп, кинетических и температурных эффектов и др..

3. Решение прикладных петрогенетических вопросов - обоснование спектроскопических признаков, типоморфных для минералов определенного генезиса, интерпретация результатов путем сопоставления с синтетическими аналогами и с результатами модельных лабораторных термобарохимических и радиационных воздействий на минералы.

4. Развитие новых подходов в экологическом и технологическом картировании (мониторинге), основанных на использовании кристаллохимии и спектроскопии минералов из техносферы, а также свойств физио- и патогенных минеральных образований из организма человека. Анализируя результаты, по-видимому, можно говорить о том, что в итоге многолетней комплексной работы получила обоснование новая фундаментальная и прикладная (востребованная в геологических дисциплинах) физика различных классов и групп минералов. Рассмотрим ряд конкретных примеров.

### **Физика минерала циркона**

Циркон, широко распространенный минерал различных горных пород; минерал-геохронометр, несущий информацию о временных этапах геологической эволюции, о физико-химических условиях разнообразных геологических процессов; минерал с широкой изоморфной емкостью и разнообразием свойств, его кристаллохимия часто усложнена высокими дозами автооблучения из-за присутствия в его структуре примесей

урана и тория. Циркон – новый перспективный материал для утилизации высокоактивных долгоживущих радионуклидов

Начало исследований по физике циркона идет от работ казанской школы. В последующем они были продолжены работами сотрудников Института геологии и геохимии УрО РАН (см. например, [2, 6]); были решены задачи интерпретация точечных дефектов структуры цирконов, анализ их взаимосвязи с окраской, люминесценцией минерала, с условиями его образования и эволюции. Главный акцент в работах был сделан на сопоставлении природных цирконов с их синтетическими аналогами, монокристаллы последних были синтезированы в институте. В табл. 1 демонстрируются варианты типов и условий синтеза, реализованных в лабораторных условиях, а на рис. 1 представлено цветовое разнообразие кристаллов цирконов, активированных различными переходными элементами.

Таблица 1

## Синтетические минералы со структурой циркона

Минерал	Тип синтеза	Шихта	Флюс, минерализатор	Параметры синтеза
	Расплав-ный	$ZrO_2+SiO_2$	$MoO_3+Li_2MoO_4$ $MoO_3$	T=1580-1200 К P=1 бар t=42-196 час V=2-10 К/час
Циркон	Твердофаз-ный	Гель $ZrSiO_4$	LiOH, $MoO_3$	T=1600К P=1бар t=6-24час
	Гидротерма-льный	$ZrCl_4+SiO_2$ , $ZrO_2+SiO_2$ , гель $ZrSiO_4$	$NH_4Cl$ , LiCl, NaF, KF, KCL, KBr, KJ, HF, Ca, $F_2$	T=700-1300 К P= 0,25-6 кбар t=72-360 час V=2-7 К/час
Ксенотим	Расплавный	$Na_4P_2O_7+Y_2O_3$	$MoO_3$	T=1580-1200 К P=1 бар t=42-200 час V=2-10 К/час
	Твердофазн-ый	$Na_4P_2O_7+Y_2O_3$	$(NH_4)_3PO_4$	T=1500 К P=1 бар t=70-100 час
Гафнон	Расплавный	$HfO_2+SiO_2$	$MoO_3$	T=1580-1200 К P=1 бар t=42-200 час V=2-10 К/час
	Твердофаз-ный	$HfO_2+SiO_2$	$MoO_3$	T=1500 К P=1 бар t=70-100 час

В итоге работ по синтезу получено большое число эталонных модельных монокристаллов циркона, которые позволили интерпретировать дефекты его структуры в природных аналогах, связать их с оптическими и другими макросвойствами. На рис. 1-2 демонстрируются варианты цветовых параметров синтетических образцов и люминесценции природного циркона, где сложный суперпозиционный спектр его свечения интерпретирован как связанный с различными дефектами структуры примесной и собственной природы.

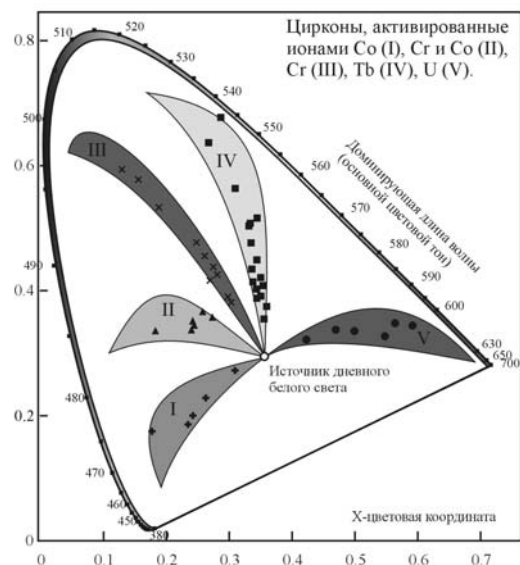


Рис. 1. Цветовые характеристики разноокрашенных синтетических кристаллов циркона.

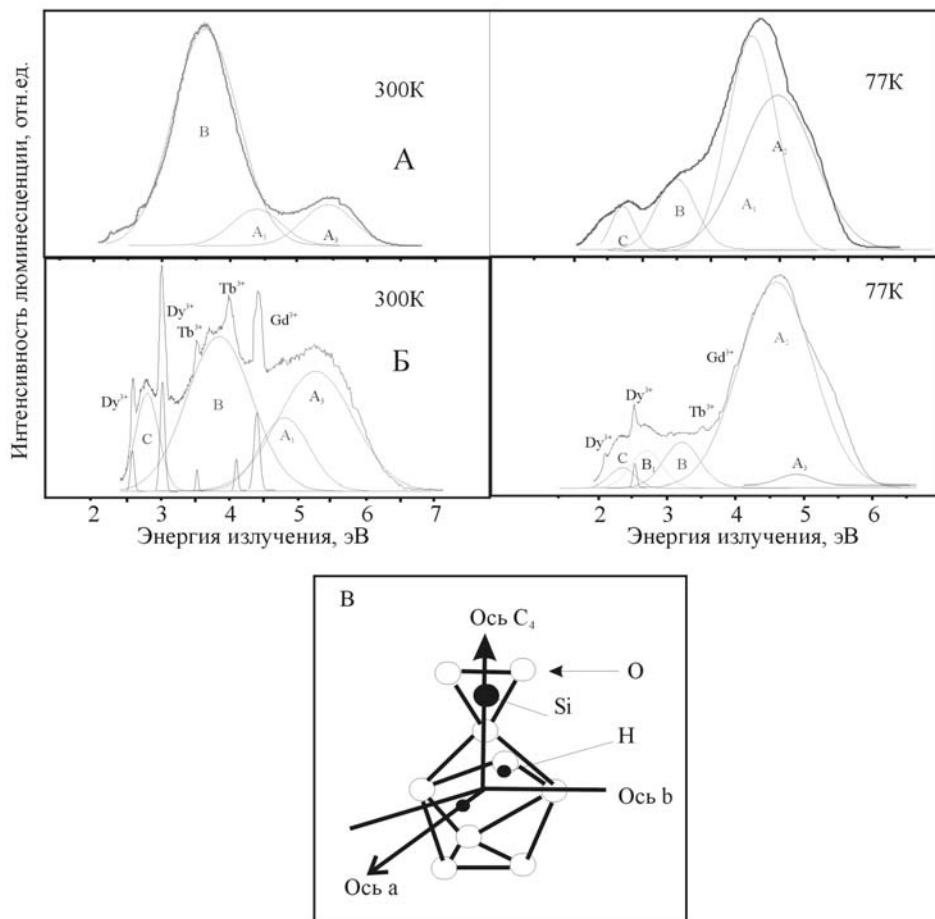


Рис. 2. А. Типичные спектры рентгенолюминесценции и их разложение на элементарные составляющие – широкие полосы от центров, связанных с собственными дефектами минерала (А, В, С), и линии излучения редкоземельных элементов ( $Dy^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ) при температурах наблюдения 300 и 77К для циркона из кимберлитов Якутии (а) и из алмазонасыщенных россыпей Красновишерского района Пермской области (б). Структурная модель точечного дефекта, характерного для кристаллов природного циркона из кимберлитов Якутии (в).

Таблица 2

## Основные точечные дефекты в цирконах

Схемы изо-морфизма компенсации заряда	Переход при облучении рентгеном	Парамагнитный центр, симметрия	Главное значение g-тензора	Направление осей g-тензора 0, град	Направление осей g-тензора V, град	Константы СТС (Гц), изотоп
Mo <sup>5+</sup> -Zr <sup>4+</sup> , объемная	Не происходит	Mo <sup>5+</sup> , D <sub>2d</sub>	g=1,877 g=1,915	0 90	0	A=86, A=38 <sup>95</sup> Mo, <sup>97</sup> Mo
Mo <sup>5+</sup> -Zr <sup>4+</sup> , локальная	Не происходит	Mo <sup>5+</sup> , C <sub>2v</sub>	g <sub>x</sub> =1,867 g <sub>y</sub> =1,944 g <sub>z</sub> =1,861	90 90 0	0 90 0	A~86 <sup>95</sup> Mo, <sup>97</sup> Mo
Mo <sup>6+</sup> -Si <sup>4+</sup> , объемная	Mo <sup>6+</sup> - Mo <sup>5+</sup>	Mo <sup>5+</sup> , D <sub>2d</sub>	g=1,876 g=1,943	0 90	0	A>5 <sup>95</sup> Mo, <sup>97</sup> Mo
Mo <sup>6+</sup> -Si <sup>4+</sup> , локальная	Mo <sup>6+</sup> - Mo <sup>5+</sup>	Mo <sup>5+</sup> , C <sub>s</sub>	g <sub>x</sub> =1,908 g <sub>y</sub> =1,978 g <sub>z</sub> =1,875	42 50 48	315 45 315	Не разрешена
Ti <sup>4+</sup> -Zr <sup>4+</sup>	Ti <sup>4+</sup> -Ti <sup>3+</sup>	Ti <sup>3+</sup> , D <sub>2d</sub>	g=1,925 g=1,939	0 90	0	A=30 <sup>47</sup> Ti, <sup>49</sup> Ti
Ti <sup>4+</sup> -Zr <sup>4+</sup>	Ti <sup>4+</sup> -Ti <sup>3+</sup>	Ti <sup>3+</sup> , C <sub>1</sub>	g <sub>x</sub> =1,874 g <sub>y</sub> =1,993 g <sub>z</sub> =1,938	12 79 113	10 171 65	A~30 <sup>47</sup> Ti, <sup>49</sup> Ti
Al <sup>3+</sup> -Si <sup>4+</sup>	AlO <sub>4</sub> <sup>5-</sup> - AlO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	AlO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	g <sub>x</sub> =2,002 g <sub>y</sub> =2,012 g <sub>z</sub> =2,051			A <sub>x</sub> =8,1 A <sub>y</sub> =8,1 A <sub>z</sub> =6,7 <sup>27</sup> Al
Cr <sup>5+</sup> -Si <sup>4+</sup> , объемная	Не происходит	Cr <sup>5+</sup> , D <sub>2d</sub>	g=1,986 g=1,956	0 90	0 -	A<15 <sup>53</sup> Cr
Cr <sup>5+</sup> -Si <sup>4+</sup> , локальная	Не происходит	Cr <sup>5+</sup> , C <sub>s</sub>	g <sub>x</sub> =1,954 g <sub>y</sub> =1,970 g <sub>z</sub> =1,993	42 90 48	0 90 180	A~3 <sup>53</sup> Cr
P <sup>5+</sup> -Si <sup>4+</sup>	Zr <sup>4+</sup> -Zr <sup>3+</sup>	Zr <sup>3+</sup> /P <sup>5+</sup> , C <sub>s</sub>	g <sub>x</sub> =1,883 g <sub>y</sub> =1,923 g <sub>z</sub> =1,933	13 77 90	0 180 90	A <sub>x</sub> =91 A <sub>y</sub> =53 A <sub>z</sub> =50 <sup>91</sup> Zr
Me <sup>+</sup> - interst	Zr <sup>4+</sup> -Zr <sup>3+</sup>	Zr <sup>3+</sup> /P <sup>5+</sup> , C <sub>s</sub>	g <sub>x</sub> =1,874 g <sub>y</sub> =1,913 g <sub>z</sub> =1,976	15 90 75	225 135 45	A <sub>x</sub> =74 A <sub>y</sub> =49 A <sub>z</sub> =23 <sup>91</sup> Zr
Y <sup>3+</sup> -Zr <sup>4+</sup> , локальная	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> /Y- SiO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /Y	SiO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /Y, C <sub>s</sub>	g <sub>x</sub> =2,009 g <sub>y</sub> =2,060 g <sub>z</sub> =2,002	42 48 90	0 180 90	A<3 <sup>89</sup> Y
SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	I. SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> - SiO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> +V <sub>Zr</sub> (нейтр. обл.) II. SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> - SiO <sub>3</sub> <sup>5-</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> , C <sub>s</sub>  SiO <sub>3</sub> <sup>5-</sup> ,	g <sub>x</sub> =2,037 g <sub>y</sub> =2,004 g <sub>z</sub> =2,009 g <sub>x</sub> =2,005 g <sub>y</sub> =2,002 g <sub>z</sub> =1,999	10 80 90 - - -	0 180 90	Не набл.  Не набл.
Nb <sup>5+</sup> -Zr <sup>4+</sup> , объемная	Nb <sup>5+</sup> -Nb <sup>4+</sup>	Nb <sup>4+</sup> , D <sub>2d</sub>	g=1,861 g=1,908	0 90	0 -	A=309 A=138 <sup>93</sup> Nb
Hf <sup>4+</sup> -Zr <sup>4+</sup>	Hf <sup>4+</sup> -Hf <sup>3+</sup>	Hf <sup>3+</sup> , ниже D <sub>2d</sub>	g <sub>1</sub> =1,892 g <sub>2</sub> =1,922 g <sub>3</sub> =1,935	-	-	Не набл.

В результате работы оформилась как некая самостоятельная область исследования точечных дефектов циркона – «микроцирконология» (табл. 2). Показано, что дефекты структуры связаны с взаимным растворением минералов - гафнона и ксенотима, с примесными элементами подгруппы железа, палладия, платины и редких земель, а также с кислородными вакансиями и неустойчивыми валентными состояниями ионов циркония. Тип, концентрация и свойства точечных дефектов определяются составом, РТ-условиями среды кристаллизации и режимом последующих отжигов и облучений. В табл. 2 демонстрируются спектроскопические данные, свидетельствующие о разнообразии дефектов, образованных некоторыми примесными ионами - молибденом, титаном и хромом в цирконах, приведены схемы их изоморфизма, схемы компенсации зарядов, переходы под действием облучений, локальная симметрия центров в кристаллах, на рис. 2б показана модель одного из многочисленных собственных вакансионных дефектов, характерного для кристаллов природного циркона из кимберлитов Якутии. В последнее время экспериментальные спектроскопические и теоретические квантовохимические исследования атомной и электронной структуры радиационноразупорядоченных природных и синтетических цирконов приобрели новый импульс в связи с тем, что эта матрица входит в число новых перспективных материалов для утилизации высокоактивных долгоживущих радионуклидов, в частности, оружейного плутония. Для уральского региона одной из острейших проблем, тесно связанной с экологической безопасностью и состоянием здоровья человека, является проблема эффективного захоронения радионуклидов. Исследования по физике минерала циркона направлены на решение фундаментальных основ этой проблемы; решаемые задачи находятся на стыке геоэкологии, радиогеохимии и радиационного материаловедения. Циркон может рассматриваться в качестве нового перспективного материала для разработки «вейст-форм», используемых при утилизации плутония и захоронения отработанного ядерного топлива. В последние годы отмечен всплеск публикаций по данной тематике (см., например: [12, 16]). Показано, что стеклокерамики из циркона, способные вмещать до 10 вес.% Pu или других высокоактивных радионуклидов, обладают значительными преимуществами (высокой химической стабильностью, термической и радиационной устойчивостью, механической прочностью) по сравнению с боросиликатными стеклами, используемыми в этих целях в настоящее время. Тем не менее, несмотря на интенсивные исследования, в настоящее время остаются практически не изученными на атомарном уровне и требуют теоретической интерпретации такие вопросы природы радиационно-термического разупорядочения минералов, в частности, циркона, как структура ближнего

и среднего порядка составляющих его аморфных фаз, особенности химического связывания в области развитых межфазовых границ, распределение структурных и примесных дефектов в гетерогенной системе, свойства и реакция на облучение сложных ассоциатов дефектов. Практически отсутствуют данные теоретических расчетов атомной и электронной структуры разупорядоченного циркона. Общая микроскопическая модель радиационного беспорядка требует развития и конкретизации, а только на ее основе возможно обоснование и предсказание длительной радиационной стойкости материала для захоронения отработанного ядерного топлива. В настоящее время в этом направлении ведутся работы сотрудниками Института геологии и геохимии УрО РАН. Проводится изучение радиационно-термической деструкции в цирконе, а также в ряде фосфатов и оксидов при радиоактивном распаде естественных примесей урана и тория (в природных образцах) и специально внедренных радиоактивных примесей актинидов (в синтетических кристаллических аналогах и керамиках); изучается атомная и электронная структура частично аморфизованной матрицы минералов с целью развития общей микроскопической модели радиационного беспорядка. Для достижения поставленной цели используется комплексный подход, сочетающий экспериментальные спектроскопические исследования (методами ЭПР, оптической, инфракрасной, рамановской спектроскопии) и теоретическое компьютерное моделирование (квантово-химическими методами) атомного и электронного строения и свойств циркона. В качестве объектов исследования рассматриваются два типа образцов: природные различной степени радиационной деструкции, отвечающие существенно различным возрастным рубежам образования и дающие возможность изучения стабильности и изменения свойств облучаемого радиоактивными примесями минерала в течение различных, в том числе и больших (до млрд. лет) промежутков времени; синтетические кристаллические аналоги и керамики, позволяющие исследовать влияние контролируемых по величине термических и радиационных нагрузок. Радиационно-разупорядоченная частично аморфизованная матрица циркона анализируется с помощью структурных “зондов”, в качестве которых используются точечные радиационные центры собственной и примесной природы. Пример практического использования результатов по физике циркона в геологической проблематике.

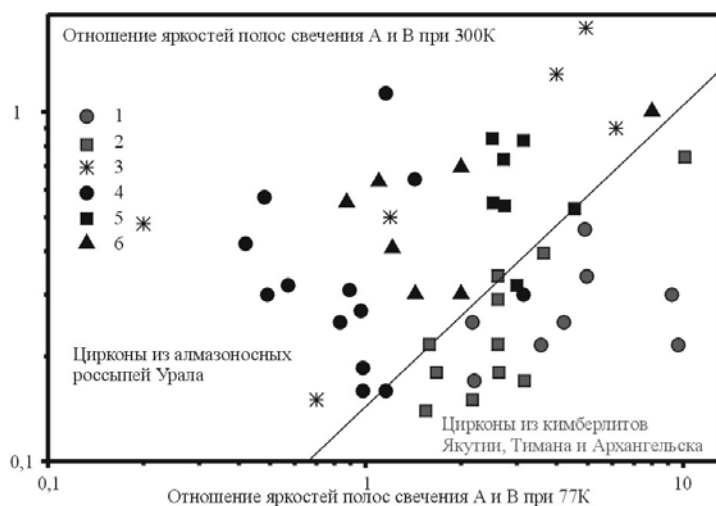
Прошло более 170 лет со времени первых находок алмазов в россыпях на Урале, с 1941 года ведется их промышленная добыча, но до сих пор неизвестны их коренные источники; активно ведутся поиски кимберлитовых трубок, однако традиционные методы



поиска оказываются малоэффективными. Цирконы в уральских алмазоносных россыпях достаточно обильны.

В Институте геологии и геохимии УрО РАН решена задача анализа дефектов в цирконах - спутниках алмазов из классических алмазоносных провинций - якутской, тиманской и архангельской [6]; на этой основе разработан цирконовый метод для решения вопросов, сопряженных с кимберлитами; выполнено опробование метода для цирконов уральской алмазоносной провинции.

Для классических кимберлитовых цирконов показана уникальность состава дефектов и их свойств, в частности, присутствие ионов примесного титана и циркония в восстановленном состоянии, кислородных вакансий и дивакансий, ассоциированных с водородом, при общей высокой стерильности матрицы минерала.

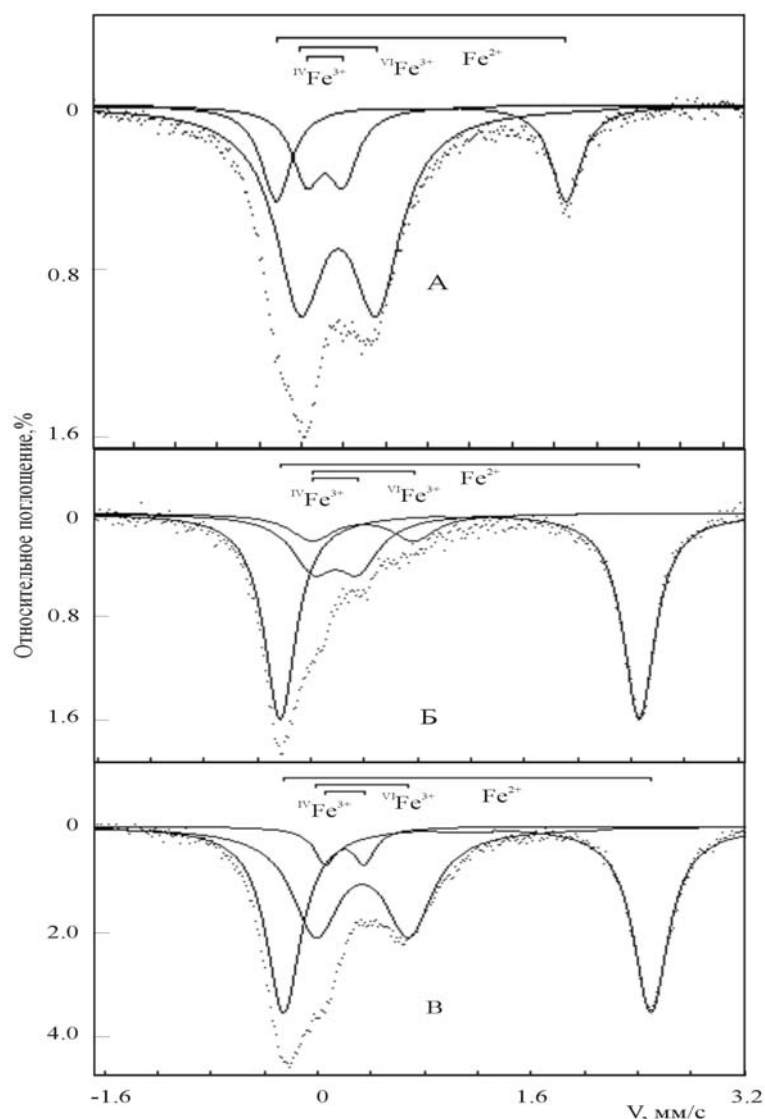


**Рис. 3.** Сопоставление цирконов различных алмазоносных провинций по параметрам их рентгенолюминесценции: 1, 2 – из кимберлитов Якутии, Архангельской области и Тимана; 3-6 - Карпинского и Висимского районов Свердловской области, районов опробования Республики Башкортостан и Челябинской области.

Из рис. 2 и 3, где демонстрируются данные по рентгенолюминесценции цирконов кимберлитов, видно, что динамика изменения спектров при изменении терморжима специфичны у цирконов из классических кимберлитов (все данные красного цвета). Анализ полученных экспериментальных данных позволил обосновать нетрадиционный спектроскопический метод диагностики цирконов кимберлитов. По цирконам уральской алмазоносной провинции (все данные черного цвета на рис. 2 и 3) получены абсолютно неожиданные результаты: типичных кимберлитовых цирконов в уральских россыпях не обнаружено, т.е. в уральском складчатом поясе кимберлиты, подобные якутским или архангельским, отсутствуют, что предполагает поиски иных некимберлитовых источников для уральских алмазов.

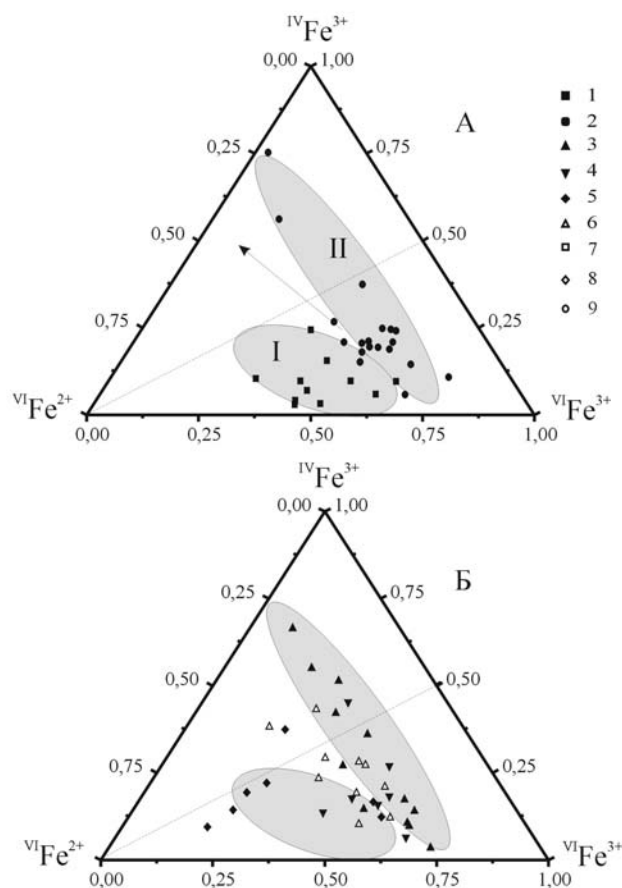
**Физика минерала шпинели и лизардита**

В Институте геологии и геохимии выполнены детальные исследования минералов из класса оксидов и гидросиликатов - шпинелей и лизардитов (см. например, [4]). Эти минералы интересны в связи с геологическими исследованиями широко распространенных на Урале ультрамафитовых комплексов. Для минералов характерен существенно переменный состав, в их структурах реализуются сложные схемы распределения примесей, на химизме равновесных ассоциаций минералов основаны окситермобарометрические построения, важнейшие для реставрации генезиса пород и руд.



**Рис. 4.** Типичные мессбауэровские спектры раннего лизардита из гарцбургитов Кемпирсайского массива (А) и из дунитов г. Соловьевой (Б - невыветрелая проба, В - из зоны современного выветривания) и их разложение на элементарные дублеты, соответствующие ионам окисного и закисного железа.

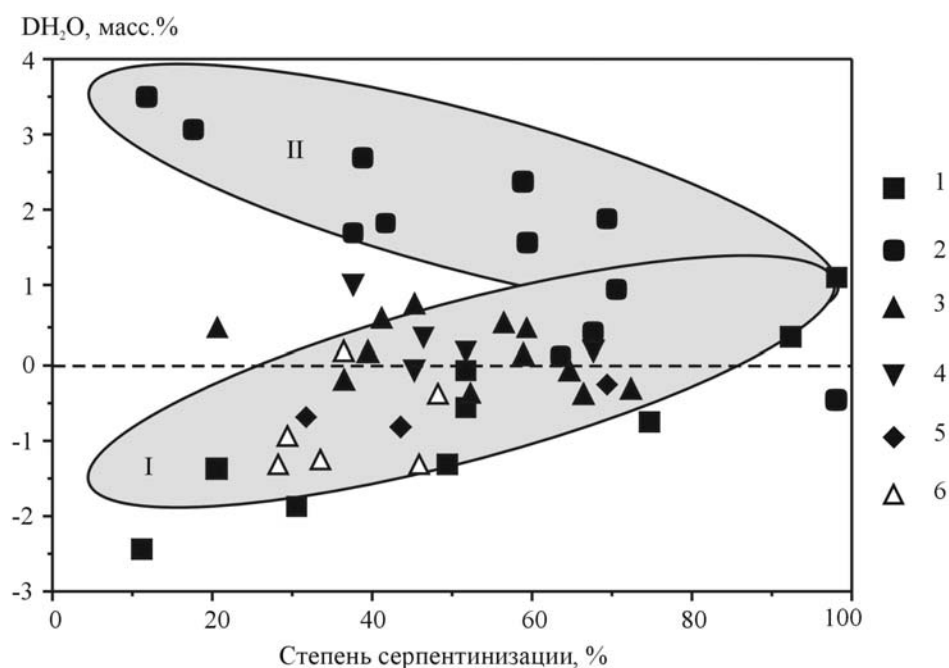
Решены задачи анализа мессбауэровских, ЭПР и ИК-спектров, рассмотрены особенности кристаллохимии шпинели и лизардита из ультрамафитов Урала; выполнено квантовохимическое моделирование электронного строения и параметров спектров; приложение для окситермобарометрии ультрамафитов. Показано, что спектроскопические свойства, структурное состояние, изоморфизм переменного-валентных ионов группы железа и иона гидроксила в минералах ультрабазитов можно рассматривать как отражение процесса их серпентинизации (рис. 4-6).



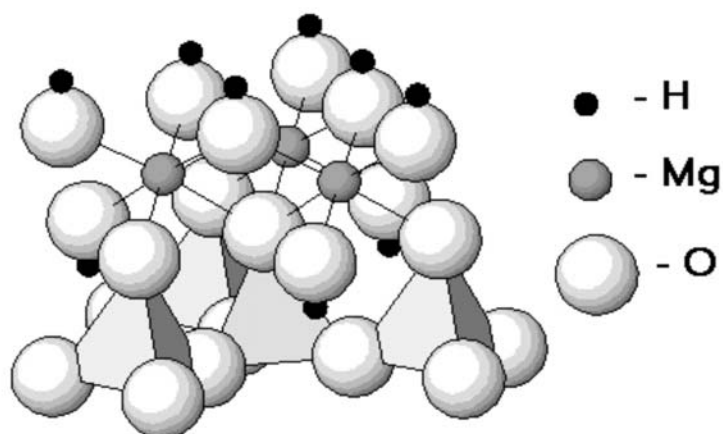
**Рис. 5.** Соотношение ионов окисного и закисного железа по данным мессбауэровской спектроскопии в различных структурных позициях лизардитов из уральских массивов. А: 1 - Кемпирсайского, 2 - Нижнетагильского; Б: 3 - Войкаро-Сыньинского, 4 - Кракинского, 5 - Нуралинского, 6 - массива Желтая Сопка; В: 7, 8 - лизардиты и хризотилы из магнетитсодержащего парагенезиса, согласно [14,15], 9 - уральские антигориты Войкаро-Сыньинского, Рай-Изского, Верхнетагильского, Баженовского, Шевченковского массивов. Стрелкой обозначено направление роста степени серпентинизации пород в Кемпирсайском (поле I) и Нижнетагильском (поле II) массивах.

Исследования минералов показали, что отклонение состава хромшпинелидов и лизардитов от стехиометрического - характерный признак минералов; степень этого отклонения контролируется их составом, для шпинели - степенью обращенности ее структуры, условиями формирования и последующего преобразования ультрамафитов.

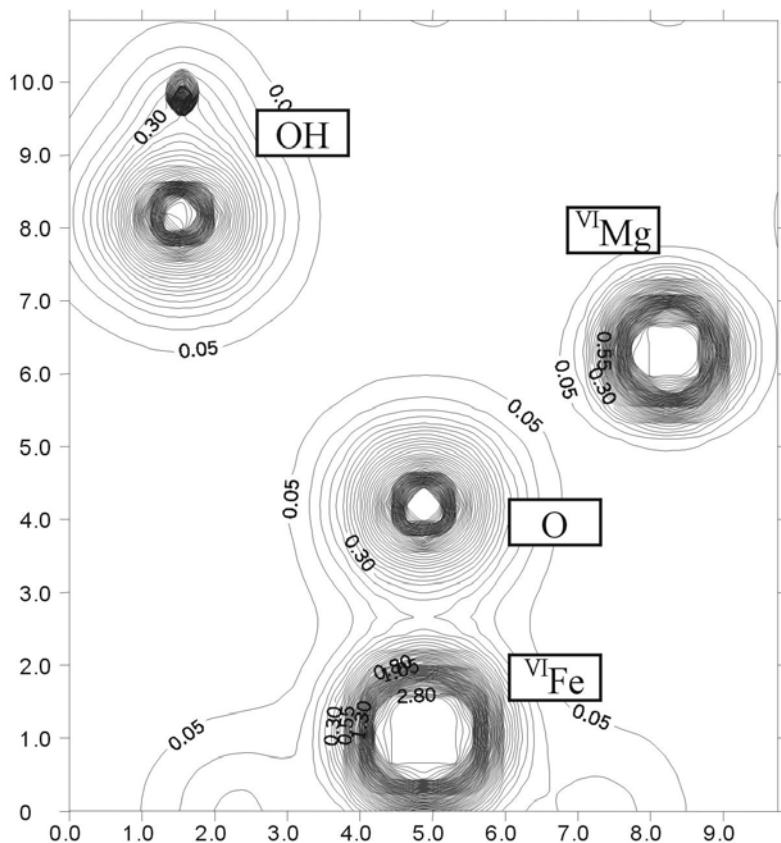
Для интерпретации результатов проведено микроскопическое квантовохимическое моделирование электронного строения и параметров спектров (см. например, [5, 10]). Один из расчетных кластеров - 38-атомный фрагмент структуры минерала лизардита и 51-атомный фрагмент структуры шпинели, а также результаты его компьютерного расчета, демонстрирующие распределения зарядовой плотности, приведены на рис. 7-11.



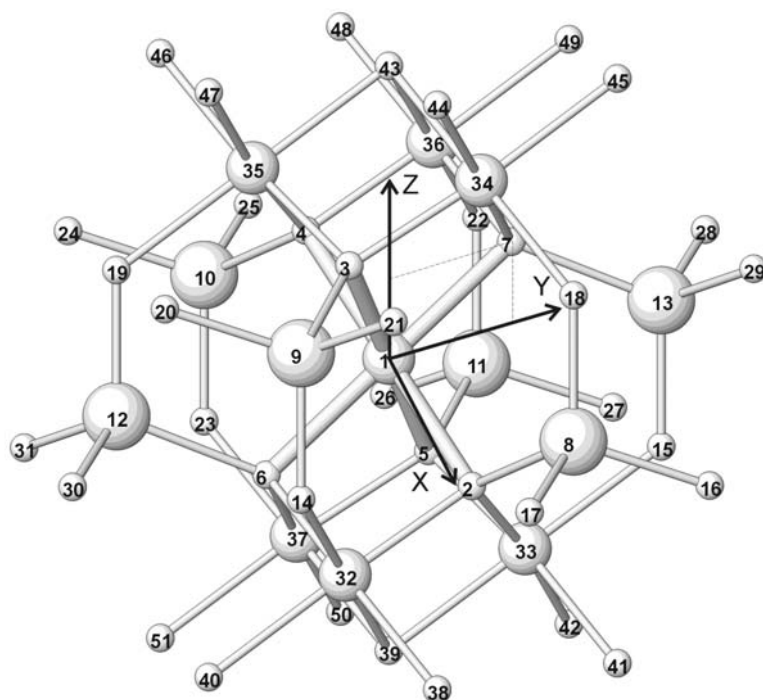
**Рис. 6.** Соотношение величины отклонения от стехиометрического содержания конституционной воды в лизардитах и степени серпентинизации ультрамафитов. Условные обозначения 1-6 те же, что и на рис. 5. Поля (I) и (II) соответствует пробам Кемпирсайского и Нижнетагильского массивов. Штриховая линия - линия стехиометрического содержания конституционной воды.



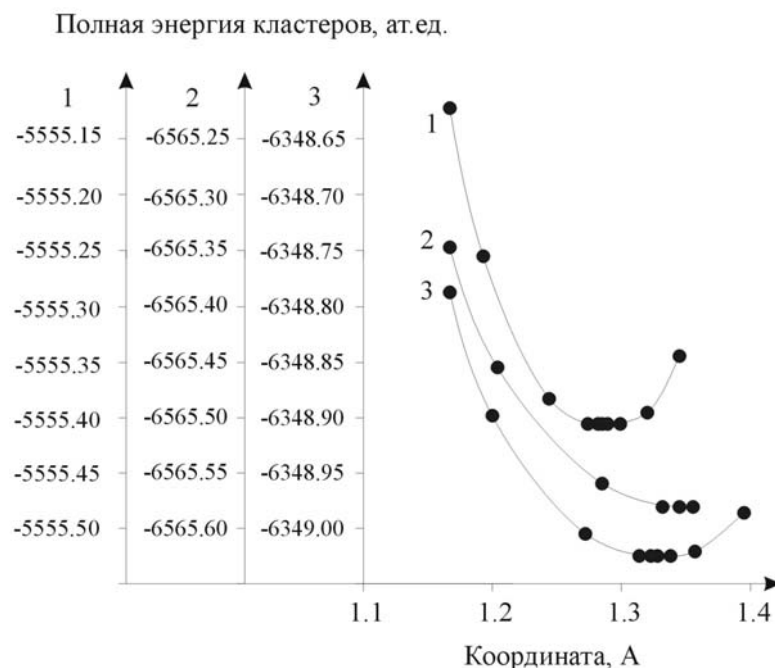
**Рис. 7.** Расчетный кластер  $[\text{Fe}_{\text{цент}}\text{Si}_3\text{Mg}_3\text{O}_{13}(\text{OH})_9]^{14-}$  - 38-атомный фрагмент структуры минерала лизардита.



**Рис. 8.** Распределение зарядовой плотности в плоскости, проходящей через ион железа и апикальный ион кислорода центрального тетраэдра кластера  $[\text{Fe}_{\text{центр}}\text{Si}_3\text{Mg}_3(\text{OH})_9\text{O}_{13}]^{14-}$ .



**Рис. 9.** Расчетный кластер - 51-атомный фрагмент структуры шпинели  $[\text{VI Me}_{\text{центр}}^{\text{IV}}\text{Mg}_6^{\text{VI}}\text{Al}_6\text{O}_{38}]^{43-}$ . Атом №1 -  $\text{VI Me}_{\text{центр}} = \text{Al, Fe}$  или  $\text{Cr}$ ; атомы №8-13 -  $\text{IV Mg}$ ; атомы №32-37 -  $\text{VI Al}$ ; атомы №2-7, 14-31 и 38-51 -  $\text{O}$ .



**Рис. 10.** Конфигурационные кривые кластеров  $[\text{VI Me}_{\text{центр}} \text{IV Mg}_6 \text{VI Al}_6 \text{O}_{38}]^{43-}$ , где  $\text{VI Me}_{\text{центр}} = \text{Al}$  (1), Fe (2) и Cr (3) в процессе оптимизации структуры ближнего порядка (при изменении координаты у атома кислорода №7).

Установлено значительное влияние первой и последующих координационных сфер на распределение электронной плотности, на степень ионности-ковалентности связи металл-кислород (на рис. 12 демонстрируются вариации усредненной степени ионности-ковалентности связи в шпинелях разного состава и генезиса, а в табл. 3,4 расчетные и экспериментальные параметры структуры ближнего порядка октаэдрически координированных катионов в благородной шпинели и значения эффективных зарядов ионов и степени ионности химической связи по данным расчета различных кластеров). На основе расчетов интерпретированы варианты схем замещения катионов и вариации параметров мессбауэровских спектров минералов. Полученные результаты повлекли за собой пересмотр существующих геотермобарометров, основанных на оливин-шпинелевом равновесии, были предложены новые модификации геотермометра и оксидбарометра.

Пример практической реализации в геологической проблематике. Результаты кристаллохимических исследований были использованы для оценок термодинамических условий формирования ультрамафитов Урала. На рис. 13 демонстрируется соотношение «фугитивность кислорода-температура» для ультрамафитов и хромитовых руд Кемпирсайского месторождения. Видно, что вариации фугитивности кислорода достигают нескольких порядков относительно буфера фаялит-магнетит-кварц; на основе

Таблица 3

**Расчетные и экспериментальные параметры структуры ближнего порядка  
октаэдрически координированных катионов в благородной шпинели**

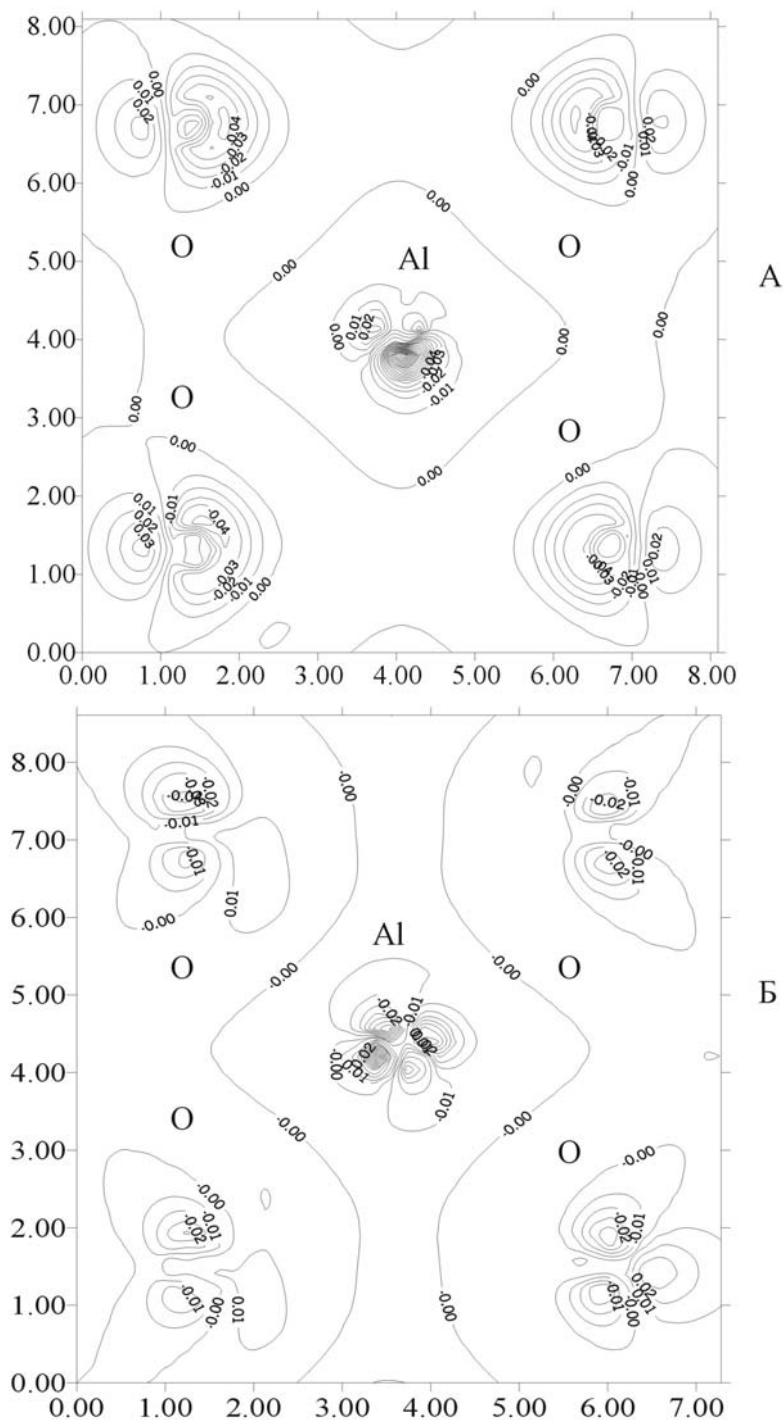
Параметр структуры ближнего порядка	Октаэдрически координированный катион					
	Алюминий		Окисное железо		Хром	
	Расчет	Экспери- мент	Расчет	Экспери- мент	Расчет	Экспери- мент
Расстояние ( <sup>VI</sup> Me <sub>центр</sub> -O <sub>ц</sub> ), А	1.93	1.909, 1.91	2.00	2.020, 2.00	1.97	-
Угол (O <sub>ц</sub> - <sup>VI</sup> Me <sub>центр</sub> -O <sub>ц</sub> ), °	80.5		79.8		79.90	
Расстояние ( <sup>IV</sup> Mg-O <sub>ц</sub> ), А	1.99	1.96	1.97	1.96	1.98	1.96
Угол отклонения связи <sup>IV</sup> Mg-O <sub>ц</sub> , °	1.22		3.25		2.55	
Кислородный параметр <i>u</i>	0.2638	0.2624	0.2618	0.2615	0.2626	0.2612

Таблица 4

**Значения эффективных зарядов ионов и степени ионности химической связи по  
данным расчета различных кластеров в благородной шпинели**

Ион	Эффективный заряд иона (q, ед.зар.эл.) и степень ионности связи (ε) в кластере					
	[Al <sub>центр</sub> Mg <sub>6</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>38</sub> ] <sup>43-</sup>		[Fe <sub>центр</sub> Mg <sub>6</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>38</sub> ] <sup>43-</sup>		[Cr <sub>центр</sub> Mg <sub>6</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>38</sub> ] <sup>43-</sup>	
	I	II	I	II	I	II
<sup>VI</sup> Al <sub>центр</sub>	q=1.98 ε=0.66	q=2.16 ε=0.72	-	-	-	-
<sup>VI</sup> Fe <sub>центр</sub>	-	-	q=1.53 ε=0.51	q=1.58 ε=0.53	-	-
<sup>VI</sup> Cr <sub>центр</sub>	-	-	-	-	q=1.60 ε=0.53	q=1.66 ε=0.55
O	q=-1.32	-1.40	-1.25	-1.27	-1.23	-1.29
<sup>IV</sup> Mg	q=1.32	1.33	1.31	1.35	1.32	1.36
<sup>VI</sup> Al	q=2.07	2.16	2.07	2.13	2.07	2.13

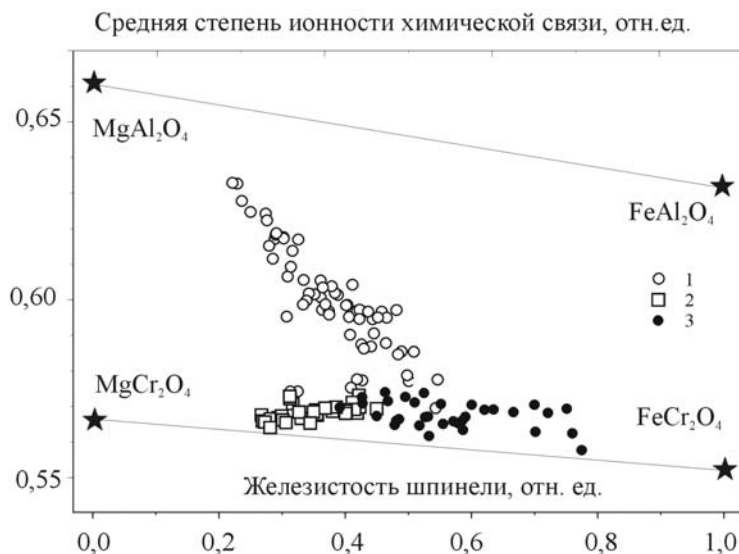
*Примечание:* I – по данным расчета идеализированного кластера, II - по данным расчета оптимизированного кластера.



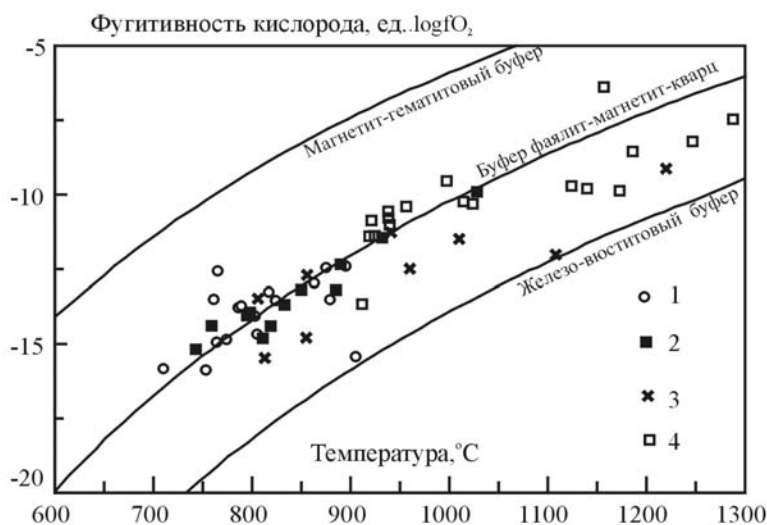
**Рис. 11.** Дифференциальные карты электронной плотности благородной шпинели вокруг центрального катиона Al в исходном идеализированном (а) и оптимизированном (б) фрагментах  $[^{VI}\text{Me}_{\text{центр}}\text{Mg}_6^{IV}\text{Al}_6\text{O}_{38}]^{43-}$ .

сопоставления данных по условиям формирования ультрамафитов с таковыми для современных геодинамических обстановок (континентальных рифтов, зон субдукции) сделаны выводы по реставрации древних геодинамических обстановок на Урале.





**Рис. 12.** Средняя степень ионности хромшпинелидов из ультрамафитов Урала в зависимости от их железистости: 1-2 - альпинотипные комплексы (массивы Кемпирсайский, Северный, Средний, Узьянский и Южный Крака, Нуралинский, Алапаевский, Салатимский), 3 – дуниты и хромититы Платиноносного пояса (Нижнетагильский, Кытлымский, Уктусский массивы).



**Рис. 13.** Соотношение «фугитивность кислорода-температура», определенные по данным оливин-шпинелевого окситермобарометра, для ультрамафитов и хромитовых руд Кемпирсайского массива: 1 - надрудный, 2 - подрудный, 3 - междрудный интервал рудной зоны (месторождение Жемчужина), 4 - руда (месторождения Геофизическое).

### Физика био- и техноминералов

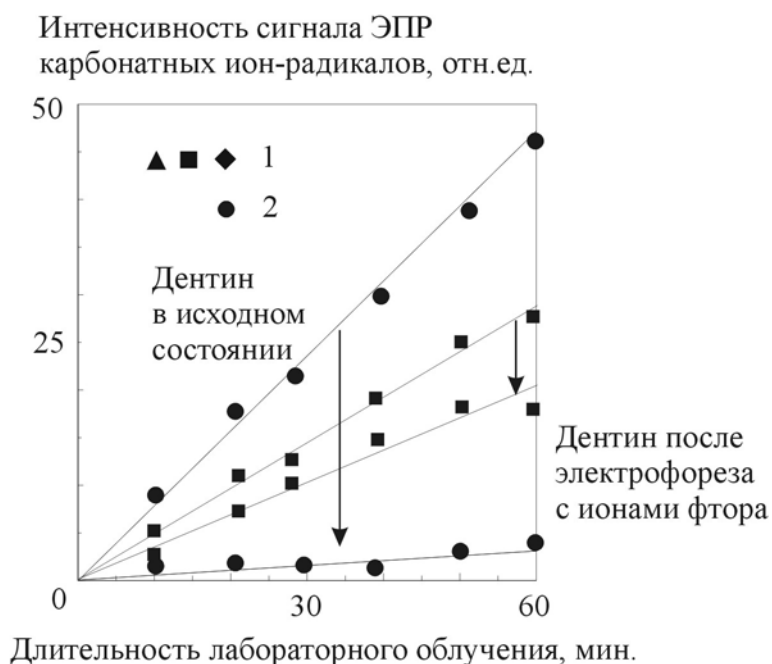
В последние годы отмечается всплеск исследований по био- и техноминералогии, как в связи с постановкой фундаментальных вопросов взаимодействия живой и неживой природы, вплоть до выдвижения гипотез о происхождении первичной жизни на Земле в минеральных образованиях, так и в связи с прикладными геоэкологическими задачами. В трех уральских институтах геологического профиля в г. Екатеринбурге, Миассе и

Сыктывкаре ведутся обширные исследования по минералогии и физике био- и техноминералов. Их цель - анализ особенностей структуры и свойств вещества из техно- и биосферы. Широкий общественный резонанс получили работы по биоминералогии школы академика Н.П. Юшкина (см. например, [11]) и по минералогия техногенеза школы профессора Б.В. Чеснокова.

Биоминералы (органо-минеральные агрегаты) физио- и патогенные играют большую роль в процессе жизнедеятельности человека. Твердые ткани зубов - представитель физиогенных биоминералов, объект исследования стоматологии. В последние годы в этой дисциплине сделан глубокий технологический прорыв по разделу заболеваний полости рта и их профилактики, позволяющий улучшить стоматологическую помощь населению. Расширен круг используемых технологий, оборудования, материалов. Однако, как показывает клиническая практика, не все технологии и материалы оказываются приемлемыми в повседневной работе врача-стоматолога. Это связано как с негативным влиянием их компонентов на твердые ткани зубов и мягкие ткани полости рта (токсические, аллергические реакции), так и пониженной резистентностью твердых тканей зубов в большинстве регионов России из-за неблагоприятной экологической обстановки, низкого содержания или отсутствия необходимых микроэлементов в воде, пище и другими причинами.

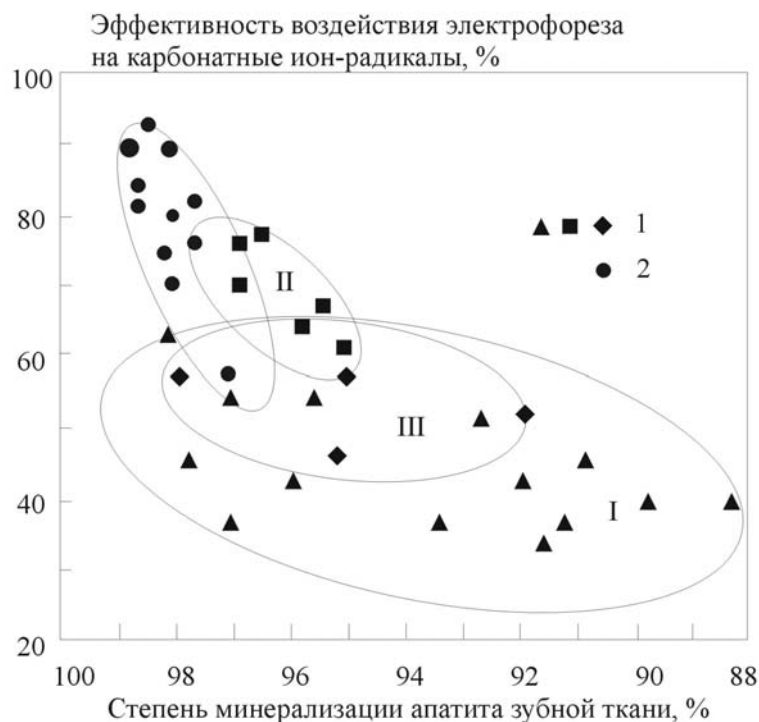
В процессе жизнедеятельности, в особенности под действием неблагоприятных экологических факторов, структура и свойства твердых тканей зубов претерпевают значительные изменения, в частности, важную роль оказывает облучение на свойства минеральной составляющей зубной ткани. Актуальны исследования по материаловедческой, минералогической стороне проблемы, связанной с патогенными изменениями физиогенных биоминералов (минеральной составляющей зубной ткани). Интересен анализ влияния экологических аспектов.

Для уральского региона проблема патогенного биоминералообразования (роста камней в почках, мочевом пузыре и др.) является одной из острейших. В последние годы проявляется повышенный интерес к исследованиям процессов образования биоминералов в организме человека. Накоплен экспериментальный материал по структуре и свойствам биоминералов - фосфатов, оксалатов и др. (см. например, [8]). Работы в этом научном направлении активно ведутся как в России, так и за рубежом. В центре внимания - анализ взаимосвязи геоэкологических условий проживания человека и особенностей происходящего в нем биоминералообразования.



**Рис. 14.** Зависимости интенсивности сигнала ЭПР карбонатных ион-радикалов от времени лабораторного облучения до и после электрофореза в образцах дентина зубов детей: 1 - из зоны ВУРСа, 2 - контрольная группа, в которой родители и прародители не подвергались облучению.

На рис. 14-15 приведены результаты, полученные в Институте геологии и геохимии (см. например, [3]) и демонстрирующие процессы радиационного дефектообразования в биогенных апатитах из твердых тканей зубов человека (рассмотрение проводилось на примере детей, проживающих в зоне ВУРСа, Урал). Ставилась задача изучения точечных дефектов в биоапатитах, оценка перспектив приложения результатов для экологического картирования и мониторинга. Установлено, что радиационные воздействия на организм, причем не только непосредственные, но и опосредованные через родителей и даже прародителей изученных детей резко снижают степень минерализации зубной ткани, при этом ее количественные характеристики надежно оцениваются по особенностям поведения карбонатных точечных дефектов - своеобразного зонда структуры. Отклик здоровой (в контрольной группе) и нездоровой эмали и дентина на различные лечебные процедуры - электрофорез с ионами фтора, предпломбировочную обработку различными адгезивными материалами и т.д. существенно различен (это демонстрируется на рис. 14-15). Полученные результаты по типоморфизму биоапатитов из определенной экологической ситуации создают новую вещественно-цифровую основу, способную конкретизировать легенды экологических карт; рассмотрены возможные физико-химические механизмы, вызывающие подобное поведение точечных дефектов в биоапатитах; намечены пути практического использования результатов исследования в стоматологической практике.



**Рис. 15.** Соотношение степени минерализации апатита зубной ткани и эффективности воздействия электрофореза у детей разных групп: 1 – дети из зоны ВУРСа, 2 – контрольная группа, в которой родители и прародители не подвергались облучению.

Интерес к исследованию минералов из организма человека возрастает в связи принятием комплексной программы работ в рамках РАН по теме “Наука – здоровью человека”. В рамках настоящей программы планируется для ряда биоминералов и органо-минеральных агрегатов (физио-, и патогенных в организме человека - твердых тканей зубов, почечных камней и др.) выполнить спектроскопические исследования особенностей их структуры и состава в зависимости от экологических условий проживания человека; провести квантово-химическое моделирование их микроструктуры; вскрыть влияние на свойства биоминералов облучений, вхождения примесей тяжелых металлов и низкого содержания (или отсутствия) необходимых микроэлементов (для ткани зубов); физико-химически проанализировать проблему пониженной резистентности твердых тканей зубов в неблагоприятной экологической обстановке; рассмотреть приложение результатов к проблемам геоэкологического мониторинга и картирования.

### Итоги, проблемы и перспективы

В качестве основного итога исследований последних лет по физике минералов, выполненных сотрудниками Института геологии и геохимии УрО РАН, можно указать на развитие и экспериментальное наполнение концепции «Примесный или собственный точечный дефект в минерале и его динамические спектроскопические характеристики,

являющиеся окликом на изменение внешних термобарохимических условий и степени радиационных повреждений решетки, зонд реальной структуры минерала (вариаций его ближнего, среднего и дальнего порядка) и индикатор его генезиса». Проблемы и сложности, стоящие перед исследователями, работающими в сфере физики минералов, по видимому, те же, что и перед другими экспериментаторами – это и проблема оборудования (в частности, лабораторная база Института геологии и геохимии полностью морально и физически устарела: за последние пятнадцать лет в Институт не поступало ни одной единицы дорогостоящего лабораторного оборудования), это и плохое финансирование, усугубленное тем, что родная геологоразведочная отрасль в России переживает, пожалуй, самые трудные времена, это и проблема нехватки молодых кадров. В связи с последней мы возлагаем большие надежды на начавшиеся позитивные сдвиги и возможную реставрацию в нашем классическом университете специализации «Физика Земли» (обучение специалистов в области физики минералов, как нам представляется, возможно, лишь в стенах университета). Изменения, происшедшие в содержании науки минералогии, ее преобразовании в физику минералов предъявляют совершенно новые требования к специалистам, работающим в этой области – им необходимы глубокие познания в области физики и химии, навыки использования сложного лабораторного оборудования, знания в области техники физического эксперимента, программных средств и продуктов, вычислительных приемов.

Однако, несмотря на сложности, впереди много интересных задач. Это и продолжение экспериментальных спектроскопических работ по геогенным минералам за счет расширения практически важных уральских геологических объектов. Дальнейшее развитие, обоснование и разработка теоретической кристаллохимии и спектроскопии точечных дефектов структуры минералов, в частности, на основании квантовохимических кластерных расчетов. Разработка моделей электронного строения дефекта и интерпретация его спектров. Анализ взаимосвязи типа дефекта с условиями кристаллизации и эволюции минерала. Микроскопические, квантовохимические расчеты эффективных зарядов ионов и степени ионности связи. Изучение механизмов дефектообразования в био- и техноминералах, использование результатов для картирования и мониторинга. Исследование радиационных дефектов в минералах и стеклах в связи с проблемами ретроспективной экологической дозиметрии и разработки новых перспективных материалов для разработки «вейст-форм», используемых при утилизации плутония и захоронения отработанного ядерного топлива.

## Литература

1. *Винокуров В.М., Зарипов М.М. и др.* Радиоспектроскопическое обнаружение ионов примесей и их изоморфизм в цирконе и флюорите // *Геохимия*, 1963. № 11. С. 1002-1007.
2. *Вотьяков С.Л., Краснобаев А.А., Иванов И.П.* Спектрально-люминесцентные свойства ортосиликата циркония, полученного гидротермальным методом // *Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы*, 1986. № 2. С. 281-286.
3. *Вотьяков С.Л., Потапов С.С., Ронь Г.И. и др.* Спектроскопия био-, техно- и антропогенных минералов как основа для экологического и технологического картирования и мониторинга // *Урал: наука, экология*. Екатеринбург, 1999. С. 266-288.
4. *Вотьяков С.Л., Чащухин И.С., Уймин С.Г., Быков В.Н.* Окситермобарометрия хромитоносных ультрамафитов (на примере Урала) // *Геохимия*, 1998. № 8. С. 791-802.
5. *Вотьяков С.Л., Чащухин И.С., Щапова Ю.В. и др.* Степень ковалентности связи металл-лиганд в хромшпинелиде по данным квантовохимических расчетов // *Доклады РАН*, 2002. Т. 383. № 2. С. 236-240.
6. *Краснобаев А.А., Вотьяков С.Л., Крохалев В.Я.* Спектроскопия цирконов: свойства, типоморфизм, геологические приложения. М.: Наука, 1988. 150 с.
7. *Марфунин А.С.* Введение в физику минералов // М.: Наука, 1975. 455 с.
8. *Потапов С.С., Вотьяков С.Л., Борисов Д.Р.* Минералогия и спектроскопия техногенных и антропогенных (бытовых) накипей // *Уральский минералогический сборник*. Миасс: ИМин УрО РАН. 1998. N 8. С. 151-170.
9. *Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В.* Геохимия твердого тела // М.: ГЕОС, 1997. 500 с.
10. *Щапова Ю.В., Юрьева Э.И., Рыжков М.В. и др.* Квантовохимические расчеты в минералогии: моделирование электронного строения и параметров мессбауэровских спектров // *Миасс*. 2000. С. 71.
11. *Юшкин Н.П.* Биоминеральные взаимодействия: от биоминералогии до витаминералогии // *Мин. сб. Сыктывкар*. 1997. № 26. С. 5-30.
12. *Ewing R., Lutze W., Weber W.* Zircon: a host phase for the disposal of weapons plutonium // *J. Mater. Res.*, 1995. V. 10. P. 243-246.

13. *Meldrum A., Boatner L., Ewing R.C.* Electron irradiation-induced nucleation and growth in amorphous  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{ScPO}_4$  and zircon // *J. Mater. Res.*, 1997. V. 12(7). P. 1816-1827.
14. *O'Hanley D., Dyar M.* The composition of lizardite 1T and formation of magnetite in serpentinites // *Amer. Mineral.*, 1993. V. 78. P. 391-404.
15. *O'Hanley D., Dyar M.* The composition of chrysotile and it's relationship with lizardite // *Canad. Mineral.*, 1998.V. 36. P. 727-739.
16. *Weber W.J., Ewing R.C., Meldrum A.* The kinetics of alpha-decay-induced amorphization in zircon and apatite containing weapons-grade plutonium or other actinides // *J. Nucl. Mat.*, 1997. V. 250. P. 147-150.