

0716648-1

На правах рукописи

УДК 549.53



Иванова Оксана Александровна

**ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНФОРМАТИВНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ
СВОЙСТВ ТОПАЗА**

Специальность 04. 00. 20 – минералогия, кристаллография

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук**

Казань - 2000

Работа выполнена в Томском политехническом университете

Научные руководители: доктор геолого-минералогических наук, профессор

Г.В. Шубин

доктор физико - математических наук

М.В. Коровкин

Официальные оппоненты: доктор геолого- минералогических наук

С.Л. Вотяков

доктор геолого- минералогических наук

Бахтин А.И.

Ведущая организация: Институт геологии Коми научный центр УрО РАН

Защита диссертации состоится: " ____ " _____ 2000 года в ____ часов на заседании диссертационного совета К053.29.12 по присуждению ученой степени кандидата геолого-минералогических наук при Казанском государственном университете по адресу:

420008, г.Казань, ул. Крмелевская, 4/5.

Автореферат разослан: " ____ " _____ 2000 года.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного университета.

Ученый секретарь

Диссертационного совета

к. г.-м. н., доцент



Р.Р. Хасанов

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000947916

ВВЕДЕНИЕ.

Актуальность темы. Топаз генетически связан с гранитоидными породами и сопровождающими их постмагматическими образованиями, и является носителем ценной информации об условиях их формирования. Топаз обладает морфологическим разнообразием и богатой гаммой окрасок, что отражает его высокую микроструктурную чувствительность к физико-химическим факторам кристаллизации. Минералогия и генезис топаза привлекали внимание многих исследователей (Ферсман А.Е., 1960; Лазаренко Е.К., 1973; Панова Е.Г., 1989; Наумов В.Б., 1977 и др.). В результате накоплен богатый фактический материал о кристалломорфологии топаза, составе и содержании в нем примесных элементов, структурных и оптических особенностях. Интерес к изучению топаза методами оптической спектроскопии обусловлен его популярностью как драгоценного камня и связан с объяснением природы его окраски (Пшибрам К., 1959; Леммлейн Г.Г., 1960; Самойлович М.И., 1965; Платонов А.Н., 1976 и др.). Изучение люминесцентных свойств носило эпизодический характер, более детально изучена его термолюминесценция (Платонов А.Н., 1964; Nassau K., 1985; Petrov I., 1977 и др.). В небольшом количестве публикаций по исследованию люминесценции топаза содержатся скудные, порой противоречивые данные и указывается на необходимость дальнейшего изучения его люминесцентных свойств (Марфунин А.С., 1975; Тарашан А.Н., 1978; Горобец Б.С., 1980 и др.). До сих пор люминесцентные свойства топаза в связи с условиями генезиса не рассматривались.

Люминесценция является одним из физических свойств минерала, объективно отражающим его кристаллохимические особенности, условия образования и последующего изменения. Выявление люминесцентных характеристик минерала, как индикаторов определенных геохимических и термодинамических условий, является актуальным, так как связано с решением теоретических и прикладных вопросов современной минералогии — проблемой изоморфных замещений, типоморфизма и онтогенеза минералов, разработкой критериев рудоносности. Изучение люминесценции топаза, помимо генетического аспекта, имеет значение для широкого круга проблем, связанных с обогащением и оценкой ювелирного сырья, синтезом минералов и использованием кристаллической матрицы топаза для производства материалов, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП).

Цель работы. Выявление закономерностей изменения термо- и рентгенолюминесцентных характеристик топазов как индикаторов условий образования топаз содержащих ассоциаций.

Задачи исследований. В соответствии с поставленной целью основные задачи включали: 1) установление влияния терморадикационного воздействия на термо- и рентгенолюминесцентные характеристики топаза; 2) экспериментальное получение

рентгенолюминесцентных и термолюминесцентных характеристик топазов из различных геологических объектов и синтетических аналогов, выращенных в разных заданных условиях роста; 3) сравнительный анализ люминесцентных свойств природных и синтетических разновидностей топазов и выявление закономерного отличия люминесцентных характеристик топаза в связи с особенностями условий его образования.

Фактический материал. В основу работы положены материалы полевых работ по изучению оловорудного месторождения Правоурмийское, собранные Герих Л.Ю. при проведении хозяйственных работ с Дальневосточным Институтом Минерального Сырья. Автор диссертационной работы участвовал в подготовке материала из Правоурмийского месторождения для исследований и систематизации проб для проведения экспериментов. Автором данной работы была подобрана серия образцов топаза различных генетических типов из коллекции минералогического музея Томского политехнического университета (ТПУ). Экспериментальные исследования термолюминесценции топаза проводились в научно-исследовательской лаборатории природно-техногенных электромагнитных систем кафедры минералогии и петрографии ТПУ при участии автора. Экспериментальные исследования рентгенолюминесценции при участии автора проводились в лаборатории экспериментальной и прикладной минералогии Томского государственного университета (ТГУ). Нейтронно-активационный анализ образцов топаза проводился в ядерно-химической лаборатории кафедры полезных ископаемых и геохимии редких элементов (аналитики Судыко А.Ф. и др.) на базе исследовательского ядерного реактора научно-исследовательского института ядерной физики (НИИЯФ, ТПУ). Статистическая обработка аналитических результатов, построение по данным рентгеноспектральных и термолюминесцентных исследований производилось автором диссертационной работы на персональном компьютере при помощи ряда специализированных программ. Автором обобщены известные геологические данные и экспериментальные результаты (около 1000 кривых термовысвечивания и спектров РЛ), полученные в результате изучения 400 образцов топаза).

Научная новизна работы. По результатам исследований показана чувствительность люминесцентных свойств (ТЛ, РЛ) топаза на оловорудном месторождении Правоурмийское к особенностям формирования минерализации во время рудной стадии минералообразования, которая выразилась в закономерном изменении люминесцентных свойств (ТЛ и РЛ) в связи с геолого-структурными и геохимическими особенностями формирования оруденения. Получены закономерные отличия люминесцентных (ТЛ, РЛ) характеристик топаза, связанные с интенсивностью и длительностью метасоматического преобразования пород и связанного с ним рудоотложения, различиями в температурном режиме и влиянием наложенных процессов. Произведен сравнительный анализ люминесцентных характеристик образцов из

месторождений различной формационной принадлежности и синтетических аналогов топаза, выращенных в заданных условиях роста, который показал, что набор люминесцентных параметров существенно варьирует в зависимости от геохимической специализации среды, температуры минералообразующей среды, спокойных или неспокойных режимов роста.

Практическое значение. Термолюминесцентные и рентгенолюминесцентные характеристики топаза могут быть рекомендованы как дополнительный минералогический поисковый критерий; могут использоваться при оценке геохимической специализации минералообразующей среды - наличие в спектрах рентгенолюминесценции полосы с $\lambda_{\text{max}} = 310 - 320$ нм, является индикатором преимущественно натриевой специализации среды; широкая полоса с $\lambda_{\text{max}} = 340$ нм является индикатором литиевой специализации. Закономерности изменения люминесцентных свойств топаза из месторождений различного генезиса после температурного и радиационного воздействия могут использоваться в методиках по экспертной оценке ювелирного сырья, а так же при комплексной оценке качества и генетической принадлежности минерального сырья.

Апробация работы и публикации. Методические аспекты работы и результаты исследований обсуждались на: региональных конференциях "Актуальные вопросы геологии Сибири" (Томск, 1988, 1996, 1998); на Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых им. академика Усова М.А. (Томск, 1997, 1998, 1999); на Международной конференции "Закономерности эволюции земной коры" (С.Петербург- 1996); на региональной конференции "Горные, геологические, минералогические музеи в XXI веке" (Екатеринбург, 1997); на Международной конференции "Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов" (Казань, 1997); на VIII Межнациональном совещании по радиационной физике твердого тела (Севастополь, 1998); на II Уральском кристаллографическом совещании "Кристаллография – 98" (Сыктывкар, 1998); на VI Международной конференции Радиационные гетерогенные процессы (Кемерово, 1995); на Международной конференции "Физико-химические процессы в неорганических материалах" (Кемерово, 1998); на 10-й Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов (Томск, 1999); на научных семинарах кафедры минералогии и петрографии, кафедры полезных ископаемых и геохимии редких элементов факультета геологоразведки и нефтегазодобычи Томского политехнического университета. По теме диссертации опубликовано 14 работ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы из 149 наименований, текстовым объемом 128 страниц, 17 таблиц и 60 рисунков.

Автор считает своим долгом выразить признательность за сбор и предоставление полевых материалов по Правосудийскому оловорудному месторождению Герих Л.Ю. За предоставление образцов топаза для исследований Макагону В.М., Никандрову С.А., Изохе П.Э., Томасу В.Г., Борозновской Н.Н. Автор очень благодарен, за помощь в проведении некоторых экспериментов, обсуждения результатов исследований Борозновской Н.Н., Глухову Ю.В., Рихванову Л.П., Поцелуеву А.А., Ершову В.В., Арбузову С.И., Языкову Е.Г., Чуриловой Т.А., Федотову А.Б.

Автор искренне благодарен научным руководителям доктору геолого – минералогических наук, профессору Шубину Г.В., доктору физико – математических наук Коровкину М.В.

ОСНОВНЫЕ ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Люминесцентные свойства топаза являются типоморфными и могут использоваться в качестве критерия при оценке эрозионного среза, выделения перспективных на касситерит участков в месторождениях касситерит – кварцевой формации.

2. Спектр РЛ топаза в ультрафиолетовой области является индикаторным для оценки геохимической специализации минералообразующей среды в гидротермальных процессах и связанных с ними метасоматических преобразованиях: полоса с максимумом $\lambda_{\text{max}} = 310 - 320$ характеризует минералообразующую среду как натриевую, а полоса с максимумом $\lambda_{\text{max}} = 340$ нм как литиевую.

3. Наличие доминирующей в спектре РЛ полосы свечения в длинноволновом диапазоне 630 – 680 нм свидетельствует о формировании топаза в условиях резкого нарушения эволюционно изменяющихся параметров кристаллизации, а полосы свечения в диапазоне 310 – 340 нм свидетельствует о кристаллизации топаза в спокойной тектонической обстановке, в условиях постепенно изменяющихся во времени физико-химических параметров.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Исследовались рентгенолюминесценция (РЛ); естественная (природная) термолуминесценция (ЕЛ), индуцированная гамма-облучением термолуминесценция (гамма-ТЛ); влияние предварительного термического и радиационного воздействия на термолуминесценцию и рентгенолюминесценцию топаза. Возбуждение "минеральной памяти" топазов производилось радиационным облучением гамма – квантами на радионуклидных источниках разной мощности.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОПАЗА ИЗ ОЛОВОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРАВОУРМИЙСКОЕ

Месторождение Правоурмийское привлекало внимание многочисленных исследователей по уникальности геологических условий образования и богатому комплексному оруденению (олово, вольфрам), в результате накоплен богатый фактический материал по геолого-структурным, минералого-геохимическим особенностям формирования данного объекта (Богданов В.И., 1979; Крюков В.Г., 1983; Щербак Л.И., 1983; Гавриленко В.В., 1992; Павова Е.Г., 1993 и др.). Топаз на данном месторождении является минералом - индикатором основной рудной кварц - топаз - сидерофиллитовой стадии минералообразования и в особенностях своей структуры и состава несет информацию о характере протекания процессов рудообразования. От верхнерудных сечений к нижнерудным содержание топаза и концентрация в нем элементов примесей уменьшается (рис. 1). Штокверк вскрыт горными выработками на горизонтах 1680 м; 1600 м; 1520 м; 1440 м (штольни № 4, 1, 2, 3 соответственно, рис. 1).

Образцы топаза для исследований подобраны из различного типа прожилково-метасоматических образований из центра и периферии рудного тела № 1 месторождения Правоурмийское.

Анализ люминесцентных свойств топаза позволяет выделить следующие закономерности. На характеристики ТЛ топаза влияет температура предварительного прогрева. Так предварительный прогрев образца уже до 150° С приводит к резкому увеличению интегральной интенсивности гамма - ТЛ. По мере увеличения температуры предварительной обработки до 440° С интенсивность свечения снижается в несколько раз. Уменьшение интенсивности ТЛ во всем диапазоне у предварительно отожженных образцов топаза может быть связано с процессами термостимулированной диффузии, вызывающей отжиг структурных дефектов, упорядочение примесных ионов в структурных позициях в кристаллической решетке топаза.

Предварительный прогрев всех выделенных по ЕТЛ разностей топаза до 440° С с последующим облучением гамма - квантами резко изменяет их термолюминесцентные характеристики. Выявляется, что в процессе нагревания происходит преобразование структурных дефектов, служащих ловушками для электронов и дырок, в результате чего, наиболее конкурентноспособными за захват свободных носителей заряда становятся только три типа ловушек, освобождающихся при ~ 65° С, ~ 175° С и ~ 250° С (рис. 4). Таким образом, предварительный отжиг как бы "стирает" картину природной (генетической) дефектности топаза из оловорудных грейзенов, а последующее облучение гамма - квантами наводит дефектность, которая в большей мере является отражением особенностей его матричной структуры.

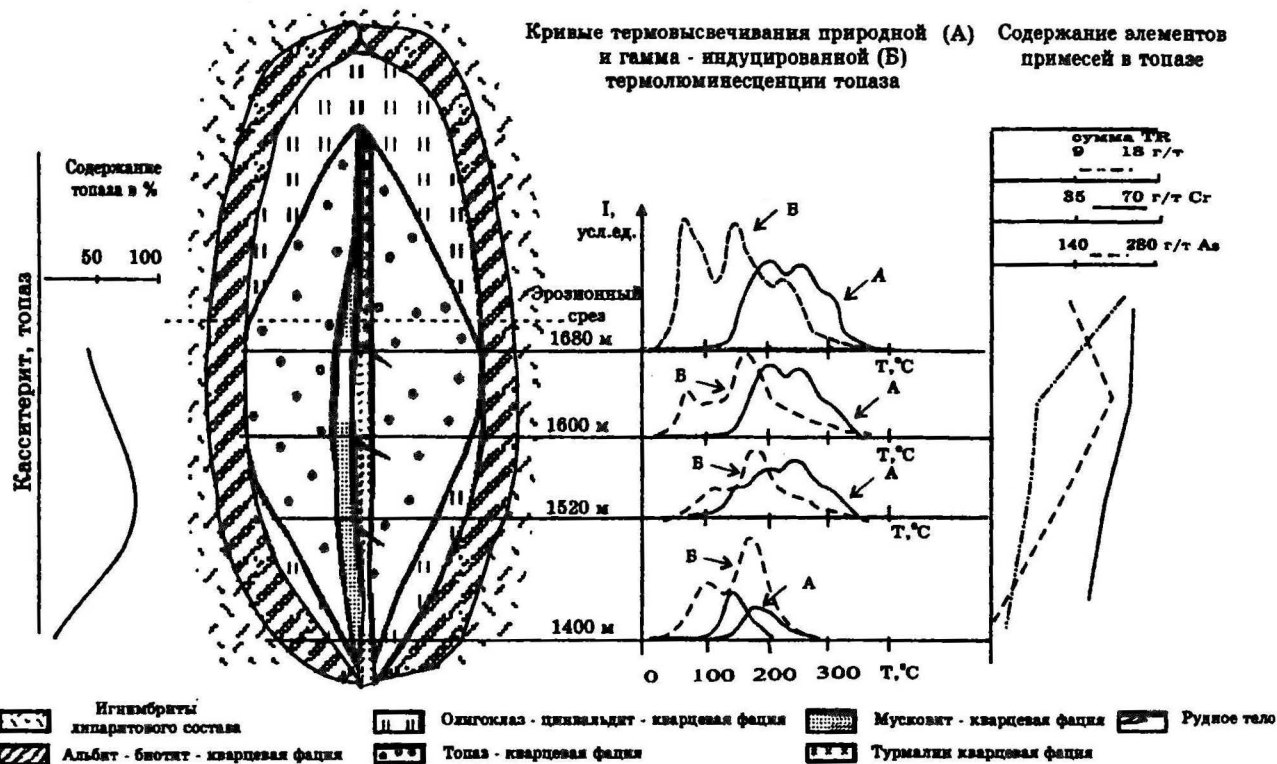


Рис. 1. Схематическая модель вертикальной зональности полиминеральных грейзенов, месторождение Правоурмийское (составлена с использованием материалов Крюкова В.Г. и др. 1983 [94]); распространение топаза по горизонтам рудного тела № 1, изменение термолуминесцентных свойств и содержания в топазе элементов - примесей

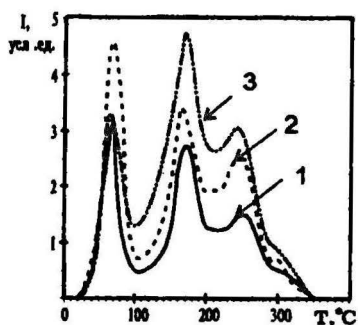


Рис. 2. Кривые термовысвечивания после предварительного прогрева до 440° С и облучения гамма – квантами образцов топаза из штолен № 1 – кривая 1, № 2 – кривая 2, № 3 – кривая 3.

Образцы топаза, отобранные из тонких прожилков верхнего горизонта (штольня № 4), связываются с ранними проявлениями кварц – сидерофилитовой стадии минералообразования. Это тонкозернистый агрегат топаза молочно – белого цвета из тонких прожилков, имеющих малоинтенсивный ореол околожильных изменений. Характерной особенностью данных образцов является отличие по содержанию примесных редкоземельных элементов (рис.1), сумма которых значительно выше, чем в топазах из жил и объемных метасоматитов, что согласуется с данными других исследователей (Гавриленко В.В., 1992; Панова Е.Г., 1993; Смоленский В.В., 1996). Специфика условий образования топаза на начальных стадиях рудного процесса, выразившаяся в более высоких температурах и скорости изменения термодинамических параметров минералообразующей среды, обусловили структурно-химическую дефектность растущих минеральных индивидов. Кривые термовысвечивания ЕТЛ данных образцов характеризуются наличием свечения преимущественно в высокотемпературной области: при 200 - 230° С; 250 - 270° С; 290 - 310° С (табл. 1). После предварительного облучения гамма – квантами на кривых термовысвечивания появляются низкотемпературные максимумы при ~ 65° С, при 100 - 110° С и ~ 175° С. Общая интенсивность термовысвечивания увеличивается, наблюдается смещение интенсивных пиков термовысвечивания в низкотемпературную область. Рентгенолюминесценция данных образцов характеризуется наличием интенсивного свечения в диапазоне длин волн 630 – 680 нм (рис.2, кривая 2).

На средних горизонтах месторождения преимущественное развитие имеют пологие жилы и тела объемных метасоматитов с богатой касситеритовой минерализацией, формирование которых связано с историей развития длительно живущих трещин, в результате чего происходило многократное переотложение вещества (Гавриленко В.В., 1992; Панова Е.Г., 1993 и др).

Табл. 1

Сводная таблица температурных максимумов (Тм) ЕТЛ топазов из месторождения
Правоурийское

Штольня	Кол-во образцов топаза	Светосумма ср. знач., в усл. ед.	Интервалы Тм, °С			
			140-180	200-230	250 - 270	290 - 310
№ 4	12	238		205 - 213 ▲	255 - 260 ▲	☼
№ 1	29	55		206-218 ▲	250-270 ▲	☼
№ 2	31	88	172 - 175 ▲	201-216 ▲	245-255 ▲	☼
№ 3	8	21	140-193 ▲	203-230 ▲		

Примечание: характеристика интенсивности пиков ТЛ - ▲ - сильный; ☼ - слабый.

Образцы топаза из зон интенсивной метасоматической проработки (центральные участки штокерка) характеризуются интервалами температурного высвечивания ЕТЛ при 160 - 180° С, 200 - 230° С, 250 - 270° С; 290 - 310° С (табл.1). На кривых термовысвечивания топазов, предварительно облученных гамма - квантами, также как и у образцов из штольни № 4 появляются низкотемпературные максимумы при ~ 65° С, при 100 - 110° С и ~ 175° С. Увеличение интенсивности свечения в низкотемпературной области и появление дополнительных пиков при 100 - 110° С, и при ~ 175° С характеризует топазы верхних горизонтов как претерпевшие наложенные процессы, в результате которых произошел отжиг энергетически мелких ловушек. Спектры рентгенолюминесценции образцов топаза из центра рудного тела характеризуются доминирующим свечением в диапазоне $\lambda_{\text{max}} = 310 - 320$ нм (рис. 3, кривая 1). В видимой области, как правило, бесструктурная полоса без отчетливых максимумов. В спектрах некоторых образцов наблюдается полоса с $\lambda_{\text{max}} = 540$ нм. В длинноволновой области наблюдается полоса меньшей интенсивности с варьирующим максимумом $\lambda_{\text{max}} = 630 - 680$ нм. На появление широкой асимметричной полосы с $\lambda_{\text{max}} = 490$ нм в спектрах РЛ образцов топаза штолен № 1 и № 2 влияет предварительное терморadiационное воздействие. Появление свечения в данном диапазоне вызывают предварительный прогрев уже до 150° С (рис. 4). Изменение конфигурации спектра РЛ топаза наблюдается после прогрева до 150 - 440° С (увеличение интенсивности свечения всех центров люминесценции, появление интенсивного свечения в диапазоне 490 - 540 нм) и обусловлено диффузионными процессами,

вызывающими перераспределение и установление нового расположения дефектов и их ассоциаций. Как и в кварце (Вотиков С.Л., Крохалев В.Я., 1993), это может быть связано с упорядочением структуры матрицы топаза, диффузионными процессами ионов компенсаторов и образованием новых центров рекомбинации.

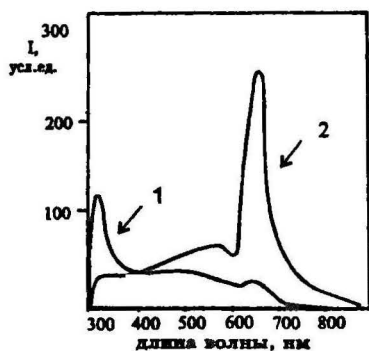


Рис. 3. Типичные спектры РЛ образцов топаза из штолен № 1, 2, 3 – кривая 1, штольни № 4 – кривая 2.

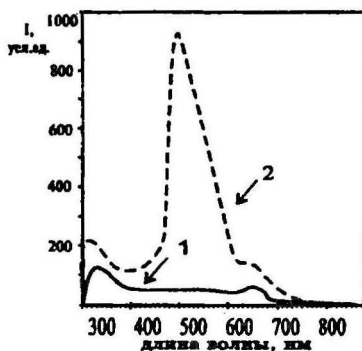


Рис. 4. Спектры РЛ топаза из центра рудного тела (штольни № 1 и № 2) до прогрева – кривая 1 и после температурного прогрева до 150° С.

Пространственная и временная эволюция гидротермальных растворов выразилась в снижении структурно-химической дефектности топазов из прожилков окраинных частей штокерка, которые имеют отличительные особенности в характере температурного высвечивания ЕТЛ при 140 - 160° С или при 200 - 230° С и характеризуются самыми низкими значениями запасенной светосуммы (табл.1). На кривых термовысвечивания предварительно облученных образцов также наблюдается преимущественное свечение в низкотемпературных интервалах (до 250° С). В спектрах РЛ доминирует свечение в диапазоне длин волн 310 – 340 нм. Низкая эффективность светозаписания ЕТЛ и отсутствие глубоких центров захвата в структуре топаза обусловлена снижением структурно – химической дефектности, что согласуется с распределением примесных элементов в топазе (рис.1). Доминирующее в спектрах РЛ свечение в диапазоне длин волн 310 – 340 нм связывается с собственными центрами рекомбинационной люминесценции, образующимися в результате захвата дырки одним из ионов кислорода в кремнекислородном тетраэдре (Таращан А.Н., 1978; Кузнецов Г.В., Таращан А.Н., 1988).

Проведенные исследования люминесцентных свойства топазов показали, что образцы из различного типа прожилково-метасоматических образований имеют отличия в интервалах

температурного высвечивания ЕТЛ, гамма – ТЛ, в интенсивности свечения центров, в кинетических особенностях разгорания рентгенолюминесценции, в чувствительности к терморадикационному воздействию. Закономерности изменения люминесцентных свойств топаза из грейзенов оловорудного месторождения Правоурмийского являются отражением вариаций физико-химических параметров минералообразующей среды. В связи с геолого-структурными особенностями оруденения, обусловившими длительную эволюцию гидротермальных растворов вдоль контакта дайки гранит – порфиров, зональность оруденения наиболее контрастно проявляется в вертикальном разрезе рудного тела. В процессе гидротермально-метасоматического минералообразования происходили изменения кислотности растворов и окислительно-восстановительного потенциала среды минералообразования, что отчетливо проявляется в распределении примесных редкоземельных элементов в топазе, в пространственном распределении главного рудного минерала – касситерита в штокверковой зоне рудного тела № 1 месторождения Правоурмийского. Закономерности изменения люминесцентных свойств топаза (ТЛ и РЛ) отчетливо накладываются на пространственное размещение оруденения и особенности его зональности. Сравнительный анализ полученных экспериментальных результатов люминесценции топаза согласуется с существующими представлениями об условиях формирования оруденения на данном месторождении.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОПАЗА ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМАЦИОННЫХ ТИПОВ

Исследовались рентгенолюминесценция топаза из камерных гранитных пегматитов Волыни; уран – редкоземельных – амазонитовых пегматитов Ишменских гор; топаз – берилловых минераловых пегматитов Мурзинки; топаз- кварц- аквамаринных жил Шерловой горы; из редкометаллических пегматитов кварц – лепидолит – альбит – ксвеландитового комплекса месторождения Вишняковского, В. Саяны; из пегматитовых жил Минас –Жеранс, Бразилия; грейзенов эруптивной брекчия Шнекенштейн. Основные отличия рассматриваемых геологических объектов связываются с геологическими условиями нахождения, минералогической и геохимической спецификой. Отобранные образцы отличались окраской и обликом кристаллов.

Анализ спектральных характеристик РЛ всех исследованных образцов топаза свидетельствует о сложном комплексе излучающих центров. Тем не менее, по спектральным характеристикам выделяется несколько типов топаза, отличающихся по набору и доминирующей роли полос свечения.

В первую группу выделяются образцы, у которых основная часть свечения приходится на коротковолновую область. В спектрах РЛ коричневого волынского топаза ювелирного качества; бесцветного ювелирного топаза из пегматитовых жил Ильменских гор, бесцветного шерловгорского топаза наблюдается преимущественная полоса с $\lambda_{\text{max}} = 310 - 320$ нм. В спектрах РЛ бесцветного топаза из месторождения Вишняковское наблюдается широкая полоса с $\lambda_{\text{max}} = 340$ нм. Спектр РЛ бесцветного ювелирного волынского топаза представлен широкой элементарной полосой с максимумом 370 нм. В видимой области, как правило, спад излучения без отчетливых максимумов, только у коричневого волынского топаза из конфигурации спектра выделяется максимум 420 нм. В длинноволновой области у всех изученных образцов топаза наблюдается широкая полоса слабой интенсивности с $\lambda_{\text{max}} = 680$ нм.

Для второй группы образцов топаза ювелирного качества характерны спектры РЛ, из конфигурации которых отчетливо выделяются две широкие полосы с $\lambda_{\text{max}} = 310 - 320$ нм и $\lambda_{\text{max}} = 470 - 490$ нм. В длинноволновой области, как правило, излучение слабое с $\lambda_{\text{max}} = 680 - 700$ нм. Данными характеристиками обладают все голубые топазы Волыни ювелирного качества, голубые и голубовато – зеленые разновидности шерловгорских и мурзинских образцов (рис.5, рис.6, 2).

В третью группу выделяются остроконечные бразильские топазы медово – желтого, золотисто – желтого цвета и розового цвета, резко отличающиеся по характеру излучения в красной области, где доминируют полосы 630, 680, 710 нм. Все разноокрашенные разновидности бразильских топазов имеют длиннопризматический облик и характеризуются неоднородностью, которая проявляется в «грубой» блочности, что обуславливает непрозрачность кристаллов. К этому же типу относятся саксонские вишне – желтые топазы (Шнекенштейн). Морфология граней (рельеф), внутреннее блочное строение кристаллов свидетельствуют о том, что условия кристаллизации были бурными и часто изменялись, пример, в результате тектонического воздействия система становится более открытой. Это усиливает влияние на вхождение примесей и образование структурной дефектности таких факторов кристаллизации как скорости роста, состава и концентрации растворов (Григорьев Д.П., 1975; Павлович В.И., 1988). Неравновесные условия кристаллизации обуславливают наличие дефектов в структуре топаза, свечение которых наблюдается при воздействии рентгеновскими квантами в диапазоне длин волн 630 – 680 нм.

Наглядным отражением изменения физико-химических характеристик среды минералообразования во времени являются уникальные, ювелирного качества двухцветные топазы из камерных пегматитов Волыни. Любая перемена в условиях кристаллизации непрерывно фиксируется в конституции минерала, приводит к созданию различного рода

примесных и структурных микродефектов, которые являются следствием периодически сменяющихся во времени условий.

В спектрах РЛ голубого участка наблюдается полосы свечения с $\lambda_{\text{max}} = 310-320$ и $\lambda_{\text{max}} = 470 - 490$ нм (рис. 6). При длительном рентгеновском воздействии, во всех случаях, наблюдается разгорание в полосе с $\lambda_{\text{max}} = 470 - 490$ нм. Излучение в данном диапазоне обычно приписывается свечению кислорода в дефектном алюмоокислородном тетраэдре, образующегося при изоморфном вхождении алюминия на место кремния (Марфунин А.С., 1975; Таращан А.Н., 1978; Кузнецов Г.В., Таращан А.Н., 1988).

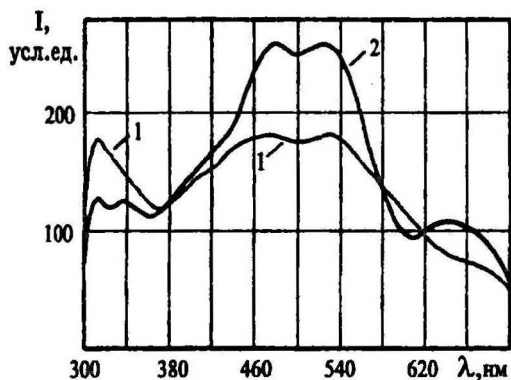


Рис. 5. Спектры РЛ шерловогогорского голубоватого топаза: 1 – начальное измерение, 2 – после 15 минутного рентгеновского облучения.

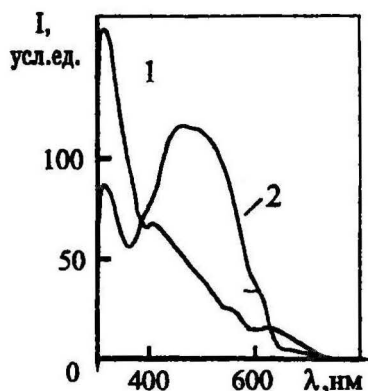


Рис. 6. Спектры РЛ полихромного монокристалла топаза: 1-коричневого участка, 2 – голубого участка.

В спектрах РЛ коричневатого участка в коротковолновой области наблюдается широкая полоса, образованная перекрытием полос свечения с максимумами 310-320 и 420 нм, и слабый максимум 630 нм.

Кристаллизация топаза в зонах свободного роста происходит на фоне спокойной тектонической обстановки, плавного понижения температуры, что способствует росту больших и чистых кристаллов ювелирного качества. Поэтому основными факторами, влияющими на анатомию кристаллов, являются постепенная смена плотности и концентрации минералообразующей среды, выражающаяся в пересыщении или недосыщении кремнеземом, концентрации щелочных ионов; изменение кислотности - щелочности среды и активности алюмофторидных комплексов (Лазаренко Е.К и др, 1973; Павлишин В.И., 1983).

Анализ вариации рентгенолюминесцентных характеристик генетически различных образцов приводит к выводу, что для топаза выделяются три контрастных структурно –

химических состояния, которые определяют преимущественное положение максимума и интенсивность излучения в диапазонах 310 – 370 нм; 470 – 500 нм; 630 – 680 нм. Характер излучения в выделенных диапазонах, в первую очередь, является результатом влияния локальных геохимических и термодинамических факторов.

РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ ТОПАЗА

Монокристаллы синтетического топаза, которые любезно предоставили сотрудники Института минералогии СО РАН Изох П.Э. и Томас В.Г., выращены гидротермальным путем из щелочно - фторовых растворов. Щелочные ионы вводились в виде солей NaCl или LiNO₃. В синтетических топазах по данным электронно-зондового микроанализа определены содержания примесных элементов: V³⁺ - менее 0,003 %, Cr³⁺ - менее 0,003 %; Fe²⁺ - не превышает 0,1 %.

Спектры РЛ топаза, выращенного в минералообразующей среде с ионами натрия, характеризуются наличием в ультрафиолетовой области широкой полосы с $\lambda_{\text{max}} = 310\text{--}320$ нм (рис.7, кривая 1), и свечения высокой интенсивности в диапазоне длин волн 630 – 680 нм.

Спектр РЛ топаза, выращенного в минералообразующей среде с ионами лития, в ультрафиолетовой области имеет широкую неэлементарную полосу свечения с максимумом 340 нм (рис. 7, кривая 3) и интенсивным свечением в диапазоне длин волн 630 - 680 нм.

Согласно данным (Максимчук В.Г., Таращан А.Н., 1984; Кузнецов В.Г., Таращан А.Н., 1988), излучение в диапазоне 310 – 370 нм связывается с дефектом заряда на кислородной подрешетке структуры, так называемыми О⁻ - центрами, в кремнекислородном тетраэдре. Вариации положения максимумов, устанавливаемые в синтетических топазах при рентгеновском возбуждении, связаны с неэквивалентным положением щелочных ионов вблизи кислородных центров. Рентгенолюминесценция, возбуждаемая в УФ области спектра, приписывается центрам: в "натриевом" топазе О⁻ / Na⁺ (310 нм) и О⁻ / Li⁺ (340 нм) в "литиевом".

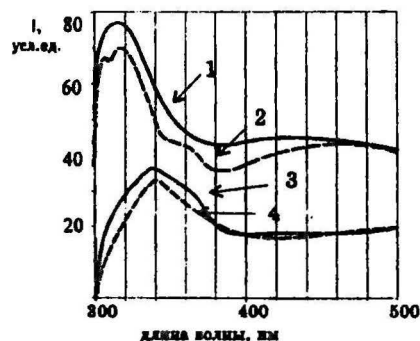


Рис. 7. Фрагмент спектра рентгенолюминесценции синтетических топазов: 1 – "натриевого" топаза, 3 – "литиевого" топаза; изменение спектра РЛ после 15 минутного воздействия рентгеновскими квантами 2, 4 соответственно.

В процессе рентгеновского облучения топазов, как "натриевого", так и "литиевого", наблюдается уменьшение интенсивности излучения в диапазоне 310 - 340 нм (рис.7, кривые 2, 4). Тушение свечения в этой области объясняется радиационностимулированной диссоциацией центров $[\text{SiO}_4]^{3-} / \text{Me}^+$.

Наличие интенсивного свечения и изменение конфигурации спектра под воздействием рентгеновских квантов в диапазоне 630 - 680 нм (рис. 8.), особенно в спектрах "натриевых" топазов, может быть связано с дополнительным вкладом электронно-дырочной рекомбинационной люминесценции на возникающих центрах свечения. Подобная люминесценция с $\lambda_{\text{max}} = 660$ наблюдалась для кристаллического и стеклообразного SiO_2 , и связывалась с разрывом кремний кислородных связей и образованием нестыкового кислорода, при этом, отмечалось стимулирующее влияние на образование таких дефектов ионов щелочных металлов, особенно натрия (Силин А.Р., Трухин А.Н., 1985).

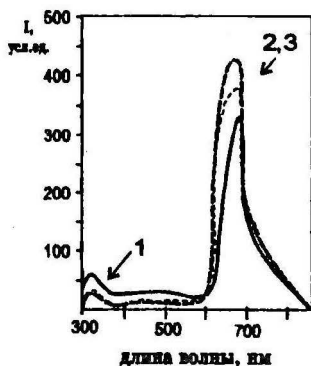


Рис. 8. Спектры РЛ "натриевого" топаза: 1 – исходное состояние; 2, 3 – после 10, 15 минутного воздействия рентгеновскими квантами.

Характер излучения в длинноволновой области довольно сложный, это отчетливо прослеживается в асимметрии полосы, обусловленной коротковолновым плечом 630-660 нм. Резкое увеличение интенсивности свечения в диапазоне 630 – 680 нм обусловлено вкладом от нескольких центров, в том числе и ионов Cr^{3+} , который присутствует в концентрациях менее $3 \times 10^{-3} \%$, это ниже чем у всех исследованных природных разновидностей.

Существенную роль, по нашему мнению, на образование излучающих в диапазоне 630 – 700 нм центров РЛ, влияют резко неравновесные условия кристаллизации: флуктуации скоростей роста, температурный градиент между верхом и низом автоклава. Для большинства гидротермальных растворов, возникающая конвекция нерегулярна и имеет турбулентный характер. Она ускоряет рост кристалла, обуславливает неравномерное поступление вещества к растущим граням и сильно влияет на его структурное совершенство.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ РАЗНОСТЕЙ ТОПАЗА

Анализ данных, полученных при исследовании люминесценции всех образцов топаза, позволяет выявить некоторые зависимости люминесцентных характеристик, различие которых связано с особенностями их условий образования и последующего изменения:

1. На генетическую информативность и параметры термолюминесценции топаза из оловорудных грейзенов влияет предварительное термо-радиационное воздействие. Облучение гамма – квантами специально подобранной дозой стимулирует “минеральную память”, выявляя информацию о наложенных процессах. Предварительный прогрев образцов топаза до 440°C необратимо “стирает” генетическую информацию.

2. Проведенные исследования люминесцентных свойств топаза показали, что образцы из различного типа прожилково-метасоматических образований имеют отличия в интервалах температурного высвечивания ЕТЛ, гамма – ТЛ, в интенсивности свечения центров, в кинетических особенностях разгорания рентгенолюминесценции, в чувствительности к терморadiационному воздействию. Закономерности изменения люминесцентных свойств топаза из грейзенов оловорудного месторождения Правоурмийское являются отражением вариаций физико – химических параметров минералообразующей среды:

- топазы из прожилков начальной стадии рудного процесса обладают самой высокой эффективностью светозапасания на центрах захвата, соответствующих высокотемпературным пикам ЕТЛ и гамма – ТЛ, в спектрах РЛ наблюдается интенсивное свечение в диапазоне 630 – 680 нм;

- топазы из мощных пологих жил и объемных кварц-топазовых метасоматитов (центр рудного тела) характеризуются наличием на кривых термовысвечивания ЕТЛ и гамма-ТЛ свечения в высокотемпературном интервале; в спектрах РЛ данных образцов топаза после предварительного термо-радиационного воздействия наблюдается свечение в диапазоне длин волн 490 – 540 нм; пространственное положение топазов, обладающих данными люминесцентными свойствами, совпадает с контурами наиболее богатого комплексного оруденения;

- топазы из периферических участков рудного тела характеризуются снижением структурно-химической дефектности, на кривых термовысвечивания ЕТЛ и гамма-ТЛ наблюдаются один (редко два) пика в низкотемпературных интервалах $140 - 160^{\circ}\text{C}$ и (или) $200 - 230^{\circ}\text{C}$ и самые низкие значения запасенной светосуммы; в спектрах РЛ доминирует свечение в диапазоне длин волн 310 – 340 нм, связываемое с собственными центрами люминесценции, образующимися в результате дефекта заряда на ионе кислорода в кремнекислородном тетраэдре.

3. Установлено влияние щелочных ионов на характеристики свечения кислородных центров в кремнекислородном тетраэдре: в спектрах РЛ синтетических аналогов топаза, выращенных в заданных условиях роста, которые обуславливают вариации положения максимума 310 – 320; 340 нм, тем самым, отражая геохимические условия его кристаллизации. В спектрах рентгенолюминесценции топаза, выращенного в натриевой среде, наблюдается полоса с $\lambda_{\text{max}} = 310\text{--}320$ нм. В спектрах РЛ топаза, выращенного в литиевой среде, наблюдается широкая полоса с $\lambda_{\text{max}} = 340$ нм. Незэквивалентные положения, которые щелочные ионы могут занимать в структуре топаза, обуславливают различные энергетические характеристики О - центров свечения.

4. Генетическими особенностями топаза (спокойными и постепенными изменениями физико-химических условий кристаллизации) определяется доминирующая роль свечения в спектрах РЛ в диапазоне 310 - 340 нм, наблюдавшееся в спектрах РЛ бесцветных и коричневатых образцов топаза Волыни ювелирного качества, в спектрах РЛ образцов из периферических участков месторождения Правоурмийское.

5. Доминирующая в спектрах РЛ элементарная полоса свечения с $\lambda_{\text{max}} = 630 - 680$ нм, обусловлена наличием дефектных центров (возможно комплекса дефектных центров), образование которых связано с высокотемпературными условиями кристаллизации, типом щелочного иона и резкими нарушениями эволюционно-изменяющихся параметров кристаллизации.

Заключение

Люминесцентные свойства топаза являются типоморфными и информативно отражают его генетические особенности, так как в каждом конкретном случае являются результатом суммарного воздействия внешней среды и внутренней структуры индивида.

На генетическую информативность параметров люминесценции топаза влияет предварительное термическое и радиационное воздействие. Для эффективного выявления наиболее полной картины структурной дефектности топаза нами экспериментально подобраны вид, мощность и доза облучения, температуры предварительного прогрева.

Сопоставление полученных данных по рентгенолюминесценции топаза позволяет сделать вывод о том, что ведущими факторами, обуславливающими характер люминесценции топаза, являются температура, тип щелочного иона, неравновесные режимы кристаллизации. По мере снижения температуры и пересыщения минералообразующих растворов при кристаллизации происходит снижение содержания элементов примесей в топазе, что выражается в преобладании свечения в спектрах РЛ на собственных дефектах в диапазоне длин волн 310 – 340 нм. Вариации положения максимума в диапазоне 310 – 340 нм в спектрах РЛ топаза

является отражением геохимической специализации среды, связанной с влиянием типа щелочного иона натрия или лития на энергетические характеристики $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - центра.

Предложенная методика исследования термолуминесцентных и рентгенолуминесцентных свойств топаза может применяться при оценке эрозийного среза, изучения температурных режимов и выделения участков с проявлением наложенных процессов, оценке геохимической специализации минералообразующей среды, при качественной характеристике минерального сырья.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Коровкин М.В., Язиков Е.Г., Иванова О.А. Применение гамма-термолуминесценции в качестве критерия гидротермального оруденения в карбонатных осадочных породах // Актуальные вопросы геологии Сибири. Тез. докл. научно - техн. конф., посвящ. 100-летию открытия Томского гос. ун-та. - Томск, 1988. - Т.1. - С. 252.
2. Коровкин М.В., Бетхер М.Я., Иванова О.А. Радиационные гетерогенные процессы в ювелирных топазах // Радиационные гетерогенные процессы. Тез. докл. VI Международ. конф., Кемерово, 1995. - С. 25.
3. Коровкин М.В., Иванова О.А. Особенности люминесценции топазов различного генезиса. // Проблемы геологии Сибири. Тезисы докладов научной конф., посвященной 75-летию геологического образования в Томском госуниверситете, 3 - 5 апреля 1996 г. - Томск, 1996. - Т.2. - С. 147.
4. Бетхер М.Я., Иванова О.А., Ананьева Л.Г. Минералогический музей Томского политехнического университета / Тезисы докл. Международной конф. "Закономерности эволюции земной коры". - Санкт-Петербург, Россия, 1996. - Т.1. - С.287.
5. Иванова О.А. Изучение типоморфных особенностей топазов различного генезиса с помощью методов радиационной минералогии / Тез. докл. Первого Международного научного симпозиума в рамках Международного научного конгресса студентов, аспирантов и молодых ученых "молодежь и наука – третье тысячелетие", 9-12 декабря 1996г., г.Томск – Томск, 1997г., С.76.
6. Иванова О.А., Ананьева Л.Г., Бетхер М.Я. Минералогический музей Томского политехнического университета на рубеже XXI века / Тез. докл. научно-практической конф. "Горные, геологические, минералогические музеи в XXI веке". - Екатеринбург, 1997.
7. Коровкин М.В., Иванова О.А. Влияние прокаливания и облучения на люминесценцию природного топаза. / Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. Тез.докл.

Международной конф. 30 сентября - 2 октября 1997 г. - Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1997. - С. 154- 155.

8. Иванова О.А. Генетические особенности термолуминесценции топаза / Материалы докл. Второй Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых им. академика Усова М.А. "Проблемы геологии и освоения недр", 7-10 апреля 1998г., г.Томск – Томск, 1998г.- Ч.1.- С.75.

9. Коровкин М.В., Иванова О.А. Радиационно-термические процессы в кристаллах кварца и топаза / Тез. докл. Международной конф. "Радиационно - термические эффекты и процессы в неорганических материалах", 22-25 сентября 1998 г., Томск. - Томск, 1998 - С.154-155.

10. Коровкин М.В., Иванова О.А. Особенности рентгенолуминесценции синтетических кристаллов топаза / Тез. докл. Международной конф. "Физико-химические процессы в неорганических материалах", 6 - 9 октября 1998 г., г.Кемерово. - Кемерово, 1998. - Т.1. - С. 36 - 38.

11. Иванова О.А., Изох П.Э., Коровкин М.В., Томас В.Г. Рентгенолуминесценция синтетического топаза / Актуальные вопросы геологии и географии Сибири. Материалы научной конф., посвящ.120-летию основания Томского гос. ун-та, 1 - 4 апреля 1998 г., г.Томск. - Томск: Изд-во ТГУ, 1998. - Т.3. - С.66 - 71.

12. Коровкин М.В. Иванова О.А. Радиационные эффекты в кристаллах топаза / Труды VIII Межнационального совещания "Радиационная физика твердого тела"(Севастополь, 29 июня - 4 июля 1998 г.). - М.,1998. - С.148 - 151.

13.Коровкин М.В., Иванова О.А. Люминесценция кристаллов топаза / Материалы ко второму Уральскому кристаллографическому совещанию "Кристаллография – 98", 17-19 ноября 1998г., г.Сыктывкар – Сыктывкар, 1998- С.66 –67.

14. Коровкин М.В., Иванова О.А. Особенности рентгенолуминесценции кристаллов ювелирного топаза / Тезисы докладов 10-й Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов (РФХ - 10). - Томск, 1999. - С.203- 204



Подписано к печати 17.05.2000. Формат 60*84/16. Бумага офсетная №1.
Печать RISO. Усл.печ.л. 1.16. Уч.-изд.л. 1.05. Тираж 100 экз. Заказ 104.
ИПФ ТПУ. Лицензия ЛТ №1 от 18.07.94.
Типография ТПУ. 634034, Томск, пр.Ленина, 30.

200