

И. Л. КОМОВ

**РАДИАЦИОННАЯ
МИНЕРАЛОГИЯ**

ЭНЕРГОИЗДАТ

И. Л. КОМОВ

РАДИАЦИОННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

На долю
матери
С. Комовича и
его семьи
Александр
7.12.82



МОСКВА ЭНЕРГОИЗДАТ · 1982

ББК 26.303
К 63
УДК 539.1.06:550.835

Комов И.Л.

К63 Радиационная минералогия. — М.: Энергоиздат, 1982.— 175 с., ил.,
1 р.

Изложены общие сведения о влиянии естественного и искусственного облучения на минералы. Обобщен материал по исследованию центров окраски и анализу реальной структуры минералов с помощью облучения. Показано, что воздействие излучений на минералы позволяет получать разнообразную генетическую информацию. Даны рекомендации по использованию этих данных при поисках полезных ископаемых, оценке качества и обогащению сырью.

Для научных работников, специализирующихся в области минералогии и геохимии.

К 1904020000-276
051 (01)-82 КБ-48-181-81. Подписное

ББК 26.303
552

Рецензенты: А.А. Воробьев, В.Л. Ульянов, Ю.А. Шуколюков

© Энергоиздат, 1982

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие минералогии, совершенствование методов исследования позволяют углубить представления о внутреннем строении и структурных особенностях минеральных фаз. В последние 20 лет оформилось новое направление в исследовании реальной структуры минералов, связанное с радиационным воздействием на кристаллы — радиационная минералогия. Во всем многообразии вопросов, входящих в проблему радиационной минералогии, можно выделить основные: расшифровку радиационных центров; изменение физических свойств минералов при облучении; метамиктное состояние; использование данных о влиянии радиационных воздействий (в природе и эксперименте) на состав и строение минералов для индикации источников радиации; применение различных типов излучений для направленного изменения свойств минералов; использование типоморфных радиационных признаков для расшифровки условий образования месторождений.

Радиационная минералогия — направление минералогии, занимающееся проблемой формирования и изменения минералов под действием естественного и искусственного излучения. Исследования включают: а) изучение особенностей минералов, возникших вокруг радиоактивной минерализации; б) воздействие излучений (ионизирующего, реакторного) на минералы; в) изучение радиационных дефектов в минералах инструментальными методами (с помощью электронного парамагнитного, ядерного магнитного и ядерного квадрупольного резонанса, мессбауэровской инфракрасной спектроскопии).

Одной из важных задач радиационной минералогии является изучение изменений физических свойств кристаллов в поле ионизирующих излучений, а также радиационных дефектов, которые могут служить индикаторами миграции радиоактивных элементов в земной коре, выявления радиационно-стойких фаз в условиях повышенной радиоактивности. Вопрос о причинах различной повреждаемости минералов под действием ионизирующих излучений тесно связан с проблемой метамиктного состояния минеральных фаз. Сведения о центрах окраски, распределении ее по объему кристаллов, выявляемом при облучении, представляют особый интерес для изучения условий минералообразования [геотермометры, реперы кислотности-щелочности, процессы метасоматоза, вертикальная геохимическая зональность]. Фиксируемые записи процессов образования кристаллов, отраженные в зональности, могут рассматриваться как хроноло-

гические, они указывают на динамику химических реакций поглощения примесей при росте. Изучение секториально-зонального строения кристаллов позволяет устанавливать синхронность минералообразования, фиксирует различие скоростей и условий кристаллогенезиса разных частей одного минерального индивида. Рациональное использование отдельных зон кристаллов для практических целей возможно только при учете секториального, зонального и иного сложения такого рода материала. Геологические образования с природными ядерными реакторами служат уникальными моделями для изучения особенностей деления ядер и миграции элементов. Особенности радиационных воздействий на минералы в природных условиях, связанные со спонтанным и индуцированным делением ядер, — важный инструмент в исследовании геологических образований. Систематическое и углубленное изучение радиационных свойств минералов позволяет выработать объективные критерии диагностики геологических процессов.

Вопросы радиационной минералогии тесно связаны с прикладными направлениями: 1) выявлением новых видов минерального сырья; 2) рациональным осуществлением синтеза минералов с заданными свойствами; 3) расширением числа фаз, используемых промышленностью для изготовления бетонов — основного материала защиты ядерных реакторов; 4) выбором радиационно-устойчивых минералов; 5) обогащением драгоценных камней; 6) использованием ядерных излучений при обогащении полезных ископаемых, основанных на существенных изменениях в адсорбционных и поверхностных свойствах минералов; 7) развитием минералогических методов поисков и оценки полезных ископаемых на основе изучения дефектов кристаллов; 8) расшифровкой информации, заложенной в самих минералах, — развитием генетической минералогии.

Исследование минералов при облучении способствует пониманию многих физических процессов, стимулированных излучением. Они расширяют данные о физических свойствах минералов.

История становления радиационной минералогии начинается с открытия радиоактивности, а ее развитие тесно связано с достижениями ядерной физики, радиогеологии, физики твердого тела, геохимии и совершенствованием новых методов исследования кристаллов (В.И. Вернадский, А.Е. Ферсман, А.П. Виноградов, Г.В. Войткевич, В.И. Баранов). Представления о радиационных центрах окраски были обобщены Пшибрамом в 50-х годах. Новый этап (вторая половина 50-х годов) в исследовании центров окраски (особенно в щелочных галоидах) связан с применением электронного парамагнитного резонанса, а также спектров оптического поглощения и люминесценции, когда были расшифрованы модели центров (А.С. Марфунин, Л.В. Бершов, М.И. Самойлович, В.М. Винокуров, М.Я. Щербакова и др.).

В последние 10 лет интерес к радиационной минералогии особенно возрос, что обусловлено растущими потребностями атомной

промышленности и космонавтики, использующих различные кристаллы, а также в связи с применением облучения для изучения тонких особенностей строения минеральных фаз. Создание широкого класса современных твердотельных устройств (магнитных, оптических, акустоэлектрических) выдвинуло новые требования к технологии получения кристаллов. Основные задачи радиационной минералогии определили и основные направления научных исследований, широко использующих различные виды излучений (М.И. Самойлович, В.С. Балицкий). В последние годы большое внимание уделяется изучению центров окраски, получению радиационно-стойких фаз, аморфных материалов, обогащению цветных камней (А.Н. Платонов, В.В. Буканов, Г.А. Сидоренко, А.В. Кривоконова и др.). Сведения, которые получают при изучении минералов, оказываются полезными и для других целей — определения миграции радиоактивных элементов и возрастной датировки.

Эта книга посвящена систематизации результатов воздействия облучения на свойства минералов. Учитывая большую информативность метода γ -облучения, значительно расширяющего наши сведения о закономерностях происхождения минералов, можно предположить, что в будущем в связи со все усложняющимися методами поиска и оценки этот метод будет применяться еще шире.

1.1. СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ И ДЕФЕКТЫ В НИХ

Основной характеристикой твердых тел, и в том числе минералов, является кристаллическая решетка. Главная особенность кристаллической решетки – периодическая повторяемость в трех измерениях атомов (ионов, молекул). Известны металлические, ионные, ковалентные и молекулярные минералы, которые различаются типом межатомных связей в кристалле. Структура последних определяется числом структурных единиц, соотношением их размера, поляризационными свойствами. Кристаллические структуры подразделяют на четыре класса: 1) плотно упакованные (например, металлы, пирротин, галогениды); 2) каркасные (алмаз, сфалерит, кварц, полевые шпаты и др.); 3) слоистые (слюда, тальк, графит, молибденит и др.); 4) цепочечные (амфиболы, пироксены и др.).

Структура минералов может изменяться под влиянием температуры и давления. Увеличение расстояния между структурными элементами происходит при росте температуры в земной коре, противоположная тенденция наблюдается при повышении давления. Большое влияние на поведение минералов при облучении имеет характер связи в кристаллах. Согласно модельным представлениям минимуму энергии соответствует расположение атомов в идеальном (совершенном) кристалле. Нарушение идеальной симметрии сопровождается поглощением энергии.

Представление об идеальных кристаллах объясняет многие их физические, в том числе структурно-нечувствительные, объемные свойства; упругие характеристики, диэлектрическую проницаемость, плотность, удельную теплоемкость. Идеальные кристаллы имеют упорядоченные решетки, их состав не отклоняется от стехиометрического.

Реальные природные кристаллы, образующиеся обычно в неравновесных условиях, содержат разнообразные дефекты, концентрация которых определяется условиями формирования минералов. Различают макро- и микродефекты. Макродефекты – это нарушение периодической структуры, значительно превышающие постоянную решетки (трещины, поры, включения). Микродефекты – это нарушения такого же размера, что и постоянная решетки. Наиболее типичными микродефектами, определяющими структурно-чувствительные свойства минералов, являются точечные дефекты (вакансии, атомы внедрения, изолированные включения примесей) и поверхностные (дефекты наружной поверхности минералов, внутренних поверхностей – границы зерен и другие внутренние границы). Состояние минеральных фаз изменяется при сообщении им энергии. При этом в кристаллах нарушается строгая периодичность свойств решетки. Под влиянием теплового и радиационного воздействия в решетке кристаллов происходит смещение атомов, образуются различные дефекты, характер и число которых определяются типом излучения и свойствами минералов. В результате возникновения дефектов нарушаются расстояния от данного до ближайших соседних атомов. К разновидностям точечных дефектов относят нарушения решетки в изолированных друг от друга точках. Это – вакансии (незанятые узлы решетки), атомы внедрения и различные примеси. Дислокации, протяженные в одном направлении, относят к числу линейных дефектов.

Различают наружные и внутренние дефекты. Первые развиты на поверхности минералов и контактируют с фазами разной поверхностной энергии. Вторые локализованы в тех зонах кристаллов, где одна пространственная ориентация кристаллической решетки находится в контакте с другой. При переходе атома из узла в межузлие с образованием вакансии и ее заполнением формируются так называемые дефекты Френкеля (рис. 1). Энергия их образования равна сумме энергии формирования вакансии и атома внедрения. При перемещении равного числа катионов и анионов из

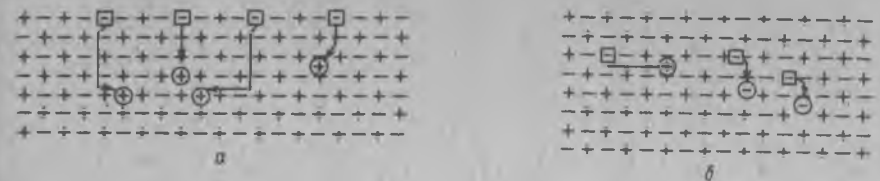


Рис. 1. Дефекты по Френкелю [15]:

а – переход положительного иона из межузлий на поверхность кристалла; б – вывод иона из нормального положения в решетке и внедрение его в одно из межузлий кристалла

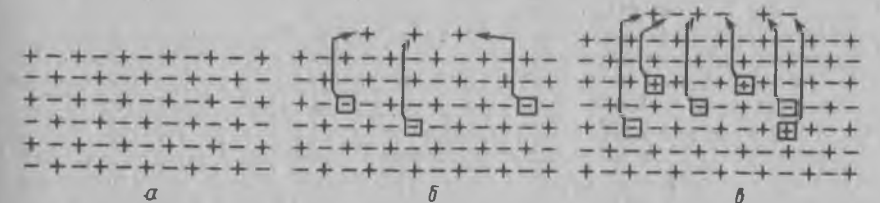


Рис. 2. Дефекты по Шоттки в одной из плоскостей кристалла хлористого натрия [15]:

а – совершенная решетка (вакансий нет); б – некоторые ионы натрия удалены на поверхность кристалла; в – для сохранения электронейтральности кристалла образуется такое же число вакансий в подрешетке хлора

своих мест в решетке под влиянием тепловых колебаний образуются дефекты Шоттки (рис. 2). Нарушения распределения зарядов в кристаллах (по сравнению с идеальными) относят к электронным дефектам, отличающимся отклонениями от нормальной периодичности распределения зарядов.

Как известно, освобождение энергии атомов при радиоактивном процессе сопровождается освобождением различного рода излучениями, которые могут приводить к структурным изменениям и разрыву химических связей в минералах. При распаде радиоактивных веществ в основном возникают три вида излучения: 1) корпускулярное α -излучение – поток положительно заряженных ядер гелия, легко поглощаемое слоем воздуха всего в несколько сантиметров; 2) корпускулярное β -излучение, состоящее из положительно и отрицательно заряженных электронов, возникает при радиоактивном распаде ядер, обладает большей проникающей способностью, чем α -излучение; 3) фотонное электромагнитное γ -излучение, обладающее значительной проникающей способностью и возникающее при изменении энергетического состояния атомного ядра.

Малая проникающая способность α - и β -излучения исключает широкое использование их в минералогии. Наиболее широко применяется ионизирующее облучение, взаимодействие которого с кристаллами приводит к образованию электрических зарядов разных знаков. Под влиянием названных излучений в кристаллах возникают радиационные дефекты. Некоторые из них быстро исчезают, другие являются обратимыми.

К термину *облучение* будем относить электромагнитное (видимое и ультрафиолетовое освещение, рентгеновское и γ -облучение), а также корпускулярное облучение (бомбардировку поверхности электронами, протонами, нейтронами, β -частицами).

1.2. ЕСТЕСТВЕННОЕ И ИСКУССТВЕННОЕ ОБЛУЧЕНИЕ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Горные породы и минералы в природных условиях подвергаются воздействию проникающих через атмосферный слой (фильтр) потоков космического и ядерного излучения при самопроизвольном распаде радиоактивных элементов. Нейтронный

поток, воздействующий на минералы, может генерироваться в результате индуцированного деления урана, (α, n)-реакций и воздействия на ядра мишени. В природных условиях спонтанное деление наблюдается у изотопов тория (^{232}Th) и урана (^{238}U), в результате чего образуется значительное число осколков деления. Вдоль траекторий движения осколков деления, обладающих значительной кинетической энергией (до 105 МэВ для ^{238}U), в минералах образуются разнообразные треки. Это связано с тем, что многие минеральные фазы содержат радиоактивные элементы в виде главных составных частей и примесей. Кроме того, кристаллы подвергаются действию облучения со стороны своих радиоактивных соседей.

В природных условиях наблюдаются разнообразные типы радиоактивных элементов: 1) долгоживущие, являющиеся родоначальниками семейств: уран (^{238}U), актиноуран (^{235}U) и торий (^{232}Th), содержание которых уменьшается; 2) короткоживущие – дочерние продукты распада урана, актиноурана, тория, входящие в состав этих семейств; эти элементы играют основную роль в α -, β - и γ -облучении минералов; 3) долгоживущие, близкие по геохимическим свойствам радиоактивные элементы (^{40}K , ^{87}Rb). Известны также радиоактивные нуклиды (легкие и короткоживущие ^{15}N , ^{14}C), возникающие в атмосфере, гидросфере, литосфере при взаимодействии космических частиц с ядрами.

Кроме рассеянного состояния радиоактивных элементов в геологических образованиях могут наблюдаться естественные ядерные реакторы типа Оклю (Габон) с аномальной концентрацией изотопов ^{235}U . Вследствие цепных ядерных реакций породы месторождений и слагающие их минералы подвергались нейтронному облучению, что приводило к миграции и перераспределению урана и образованию нуклидов европия, самария, неодима. В пределах природного ядерного реактора отмечена обратная зависимость между общей концентрацией урана и ^{235}U . Изотоп ^{239}Pu образовался при реакции $^{238}\text{U} (n, \gamma) \xrightarrow{\beta} \text{Pu}^{239}$. В течение длительного геологического времени ^{239}U в результате реакции $^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta} \text{Nd} \xrightarrow{\beta} ^{239}\text{Pu}$ превращался в ^{235}U , что и приводило к образованию аномальных концентраций ^{235}U .

Таким образом, облучение минералов в естественных условиях происходит при воздействии на них разнообразных продуктов распада радиоактивных элементов. При этом наблюдается увеличение запаса свободной энергии минералов по отношению к равновесной.

Необходимо особо отметить, что радиация – один из основных энергетических процессов в природе. Энергетика земной коры определяется прежде всего излучениями содержащихся в породах радиоактивных элементов: урана, тория, калия. В отличие от поверхностных условий в горных породах, залегающих на глубине, химические процессы под действием излучения протекают, как правило, необратимо [10, 11]. Это приводит к преобразованию исходных веществ и накоплению вновь образованных продуктов. Велика роль радиогенной энергии в тепловом балансе земной коры.

В природных условиях вследствие протекания термоядерных реакций могут генерироваться мощные потоки разнообразных радиационных воздействий на минералы. Облучение является долговременным физическим фактором, поэтому обычная скорость протекания геологических процессов увеличивается, что может привести к катастрофическим последствиям.

Особенностью облучения пород и минералов в природных условиях являются, в основном малые дозы облучения, действующие в течение продолжительного геологического времени и сопровождающиеся релаксационными явлениями. Характерно также совместное влияние на минералы радиационного, теплового, механического и электрического полей при высокой температуре и давлении, аддитивное действие которых обуславливает разрушение пород и минералов. При радиационном воздействии основное значение имеют доза и время облучения, температура, состав и строение минералов.

Особенности среды и протекающих в ней радиационных процессов характеризуются общим понятием – *поле излучения*, представляющим собой форму пространственного распределения ионизирующего излучения радиоактивных элементов, содержащихся в твердой, жидкой или газообразной фазах в пределах изучаемой части геологического пространства.

Радиационное поле концентраций – количественное пространственно-временное распределение ионизирующего излучения в рассматриваемой среде. Когда известны региональная составляющая поля концентрации $C_p(X, Y, Z)$, ее дисперсия σ , граничные значения φ , а также локальная составляющая $\Delta C(X, Y, Z)$ в точке с координатами X, Y, Z , для каждой конкретной точки могут быть определены значения поля концентрации $P(X, Y, Z)$:

$$P(X, Y, Z) = \varphi(X, Y, Z) + \Delta C(X, Y, Z);$$

$$\varphi(X, Y, Z) = C_p(X, Y, Z) \pm \sigma(X, Y, Z).$$

Поле концентрации излучений гетерогенно в связи с неоднородностью свойств минеральной среды и разнообразием источников радиационного воздействия (космического излучения, ионизирующего излучения естественно распределенных природных радиоактивных веществ).

При исследовании радиоактивного воздействия на минералы поле концентрации можно подразделить на гомогенные участки, отличающиеся друг от друга определенными параметрами. К геохимическим системам, образованным совокупностью полей ингредиентов, можно применить принцип наложения (суперпозиции) полей, позволяющий рассчитывать параметры поля многокомпонентной системы.

Радиационный фон – часть поля концентраций, в пределах которого пространственные изменения количественных показателей природных радиоактивных веществ и космического излучения имеют систематический характер (излучение превышает норму при данных свойствах среды ионизирующей части площади).

Радиационная аномалия – часть поля концентраций, в пределах которого количественные характеристики полеобразующего ингредиента значительно отличаются от граничных значений фоновых составляющих (например, рудоносные урановые тела, природные атомные реакторы, скопления радиоактивных минералов и др.). Природное облучение минералов происходит при воздействии на них различных продуктов распада радиоактивных элементов. По данным работы [11] образующиеся в результате радиоактивного распада α -частицы высокой энергии могут ионизировать несколько десятков тысяч молекул; в толще земной коры ~40 км радиационно-химическими реакциями затронуто несколько процентов ее вещества. На месторождениях радиоактивных руд изменениями под действием радиоактивных излучений могут быть затронуты десятки процентов вещества. В природных условиях под действием радиационных аномалий в минералах могут образовываться однотипные виды электронно-дырочных центров. При суммарном воздействии на минералы потока α -частиц и γ -квантов генерируются потенциальные центры окраски. Породы состоят из минералов, часто характеризующихся различными физическими свойствами, определяемыми химическим составом и структурой. Чем больше энергия связи между атомами, тем прочнее минерал, тем меньше изменяются его свойства и свойства пород при механическом, химическом, термическом или радиационном воздействии. Энергия, поглощаемая телом при облучении, затрачивается на нарушение его первоначальной структуры и создание в нем дефектов. Основные стадии превращений при взаимодействии излучений с веществом показаны на рис. 3. В результате облучения изменяются многие свойства минералов – снижается пластичность, повышается механическая прочность. В связи с этим изменяются свойства пород, состоящих из различных минералов.

Облучение ослабляет связи в минералах и тем самым способствует перемещению продуктов радиоактивного распада, протеканию гидротермальных, метасоматических и других процессов минералообразования.

Искусственные радиационные изменения в целом аналогичны природным, однако отмечаются и определенные различия между ними. При искусственном радиационном воздействии различают внутреннее и внешнее облучение. Под внешним облучением понимают облучение, осуществляемое в реакторах или специальных установках. Используют радиоактивные препараты, находящиеся вне образца. Внутреннее облучение осуществляют введением в объем образца радиоактивных нуклидов. Эффективность внешнего и внутреннего облучения может быть одинаковой. Для облучения используют рентгеновскую установку УРМ-3 (с энергией до 180 кэВ), ^{60}Co (γ -излучение с энергией 1,25 МэВ). Кроме того, применяют радиоактивные нуклиды

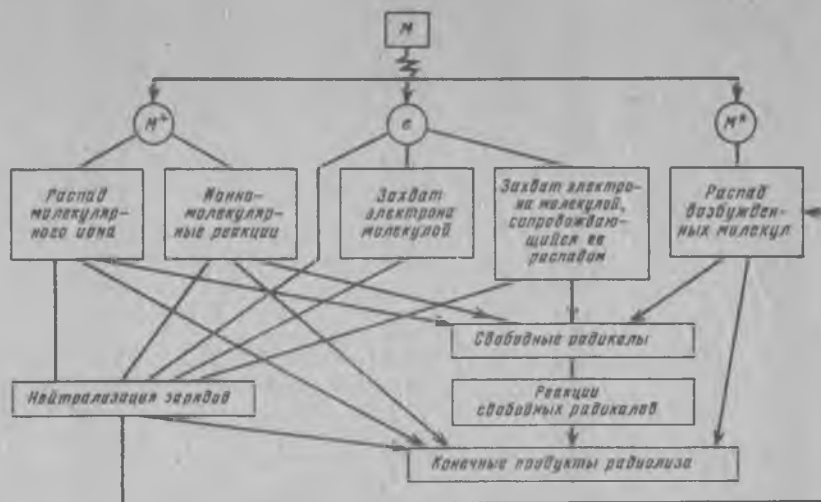


Рис. 3. Основные стадии превращения вещества при действии ионизирующего излучения [15] (M – молекула облучаемого вещества; M^+ – молекула, потерявшая в результате облучения электрон и превратившаяся в положительный ион; M^* – возбужденная молекула)

$^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ (β -излучение), ^{137}Cs (γ -излучение с энергией 0,6 МэВ), ^{144}Ce (γ -излучение), Po–Be (нейтронное излучение).

В реакторе ВВР-С регенерируются как тепловые, так и быстрые нейтроны (с энергией ~ 10 МэВ), а также γ -излучение, отличающееся значительной проникающей способностью.

Отметим, что радиационные центры при искусственном облучении распадаются на свету. Те же центры, генерированные в естественных условиях, обычно сохраняются неограниченное время в следствие образования дефектов, которые захватывают свободные носители заряда и электроны. Это обусловлено типом и продолжительностью облучения, температурными условиями. В естественных условиях минералы подвергаются в основном облучению α -частицами распадающихся атомов урана, интегральные дозы которого за геологическое время оказываются достаточно большими. Искусственное γ -облучение более жесткое.

В природных условиях в минералах происходит захват носителей заряда на более глубоких локальных уровнях вследствие длительного радиоактивного воздействия со стороны вмещающих пород. Экспериментально установлено, что облучение при определенной температуре оказывает влияние на плотность наведенной радиационной окраски в минералах. При этом стимулируются миграция ионов (например, щелочных в кварце), диффузия примесей в кристаллах. Таким образом, имеются определенные отличия при природном и искусственном облучении пород и минералов.

1.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ С МИНЕРАЛАМИ И ОБРАЗОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ

При облучении минералов происходит поглощение энергии и образование дефектов. Заряженные частицы и γ -кванты, проходя через минералы, могут вызвать значительную ионизацию и электронное возбуждение, что приводит к разрыву связей в кристаллической решетке и образованию потенциальных центров окраски. Механизм возникновения радиационных дефектов обусловлен столкновениями быст-

рых частиц с ядрами атомов, сопровождающимися возбуждением и ионизацией электронов, а также активацией некоторых атомов кристалла. В результате этих процессов они подвергаются радиационному распаду (превращаются в примесные центры). Эксперименты свидетельствуют, что энергия образования дефекта в минерале (E_d) должна быть в 2–3 раза больше энергии, необходимой для адиабатического перемещения атома из стабилизированного положения в структуре в межузлии. Для преобладающего числа минералов с энергией связи атомов в кристаллической решетке около 10 эВ $E \approx 25$ эВ.

Каждый атом минерала при воздействии облучения с энергией, большей E_d , может сместиться в межузлие. При этом будут образовываться вакансии и дислоцированные атомы. Зная пороговую энергию, можно прогнозировать генерацию разнообразных радиационных дефектов в минералах.

Основными разновидностями взаимодействия излучения с минералами являются: а) фотоэлектрический эффект; б) комптоновское рассеяние; в) эффект образования пар. Первый эффект происходит, когда энергия фотонов меньше 0,5 МэВ и ионы поглотителя имеют большой атомный номер. Комптоновское рассеяние преобладает главным образом тогда, когда фотоны γ -излучения с энергией от 0,5 до 5 МэВ взаимодействуют со свободными или слабо связанными электронами поглотителя с большим атомным номером. При торможении фотона (энергия 1,02 МэВ) вблизи атомного ядра поглотителя образуются электронно-позитронные пары. Значения энергий, вызывающих возникновение фотоэлектрического эффекта, эффекта Комптона и образование пары электрон – дырка в зависимости от атомного номера элемента иллюстрирует рис. 4.

При γ -облучении наиболее типичны электронное возбуждение и ионизация, передача энергии происходит почти равномерно по объему минерала. При взаимодействии минералов с γ -квантами могут наблюдаться три возможных варианта передачи энергии фотона веществу: ударный, тепловой вспышки и механизм Варли. При первом механизме γ -кванты выбивают электроны из минеральных фаз с достаточно высокой энергией. При упругом взаимодействии смещение атомов наблюдается из узлов решетки. Эти смещения однотипны в металлах и диэлектриках. Суммарная кинетическая энергия сталкивающихся частиц сохраняется (происходит смещение атомов и ионов в решетке). При неупругих взаимодействиях заряженная частица высокой энергии теряет кинетическую энергию в результате преодоления кулоновского взаимодействия с электронами атомов поглощаемого материала (появление в минералах неравновесных электронов, дырок, экситонов).

Количественной характеристикой ионизационных процессов являются удельные ионизационные потери энергии ($-dE/dx$). При относительно низкой энергии процессы электронного возбуждения становятся малоэффективными и основную роль играют упругие явления. Это вызывает увеличение потери энергии в конце пробега. Для очень быстрых частиц ($E \leq mc^2$) потеря энергии при ее торможении происходит в результате испускания тормозного излучения. Механизм Варли осуществляется в том случае, когда положительный ион мигрирует в межузлие и стабилизируется прежде, чем его заряд будет нейтрализован при рекомбинации с электронами.

Бета-частицы также вызывают возбуждение и ионизацию в минералах. Быстрые электроны с энергией ~ 1 МэВ способны смещать атомы из узлов кристаллической решетки в результате кулоновского взаимодействия с ядрами. Вторичные электроны формируются вследствие прохождения быстрых электронов. В результате происходит генерация высокой энергии в локальных зонах и создаются точечные дефекты. В диапазоне энергии электронов $10^4 - 10^6$ эВ вероятность упругих столк-

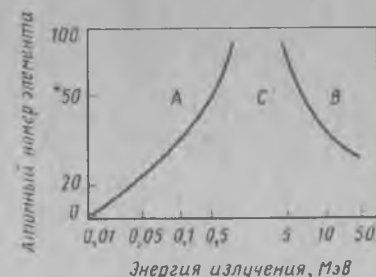


Рис. 4. Зависимость вида радиационных дефектов от атомного номера элемента и энергии излучения [15]:

A – фотоэлектрический эффект; B – образование пары электрон – дырка; C – эффект Комптона

новений составляет при ионизации 35%, при возбуждении 60% [53]. Гамма- и бета-излучение в первую очередь возбуждает примесные и тепловые дефекты, которые имеются в минералах (электронно-дырочные ловушки).

Основными видами взаимодействия с минералами движущихся тяжелых заряженных α -частиц (протонов) являются упругое и неупругое рассеяние, возбуждение и ионизация атомов среды. Необходимо отметить, что радиационные потери у тяжелых частиц (с большим импульсом) очень малы. Смещения атомов решетки возможны протонами небольшой энергии. Тяжелые заряженные частицы проникают в минерал на меньшую глубину, чем γ - и β -излучение, так как потери энергии этих излучений достаточно велики.

Нейтроны не имеют заряда и поэтому взаимодействуют с ядрами атомов мишени непосредственно. Энергия, потерянная нейтроном при столкновении, переходит к ядру. Последнее, увлекая часть своих электронов, мигрирует через вещество мишени и генерирует смещение и ионизацию новых атомов. При этом в минералах происходят существенные структурные изменения.

При взаимодействии нейтронов с минеральными фазами могут происходить следующие процессы [6, 29]: а) упругое рассеяние, при котором потерянная нейтроном энергия передается ядру отдачи; б) неупругое рассеяние, при котором нейтрон поглощается ядром, а последнее, выбрасывает нейтрон с меньшей энергией; при возвращении возбужденного ядра в первоначальное положение высвечивается один или несколько γ -квантов; в) ядерные реакции с образованием других частиц.

При исследованиях повреждений в минералах в основном используются нейтроны с достаточно высокой энергией. В зависимости от кинетической энергии и характера взаимодействия с веществом нейтроны разделяют на тепловые (с энергией до 0,025 эВ при 20 °С), промежуточные (с энергией 1–1000 эВ), быстрые (с энергией выше 100 кэВ), сверхбыстрые (энергия > 40 МэВ). Максимальная энергия, которая может быть передана атому при взаимодействии с нейтроном, определяется [64, 65] уравнением

$$T_{\max} = 4M_1 \cdot M_2 \cdot E / (M_1 + M_2)^2,$$

где E – энергия нейтрона, МэВ; M_1 – масса нейтрона; M_2 – масса ядра; T_{\max} – максимальная энергия, МэВ.

При облучении минералов нейтронами возникают точечные дефекты, пики смещения (тепловые пики) и происходит нарушение кристаллической решетки.

Атомные смещения осуществляются преимущественно быстрыми и промежуточными нейтронами. При взаимодействии тепловых нейтронов с минералами происходит радиационный захват, возможны реакции типа (n, p) , (n, α) , (n, f) .

Эффективное сечение взаимодействия тепловых нейтронов для многих элементов изменяется обратно пропорционально скорости нейтронов. При воздействии на минералы нейтронов с энергией от 0,5 эВ до 0,2 МэВ наблюдаются резонансные максимумы эффективных сечений взаимодействия с различными ядрами, а также процессы рассеяния и замедления.

Нейтронное облучение в ряде случаев создает в минералах дефекты типа F -центров, эффективные сечения образования которых обратно пропорциональны степени однородности минералов. Когда концентрация точечных дефектов в минеральных фазах достаточно высока, может наблюдаться аморфизация вещества.

Вдоль пути движения ядерной частицы первично и вторично выбитые атомы, получив энергию, могут передавать ее окружающим атомам, создавая тепловые пики [64]. Такие пики могут охватывать $10^3 - 10^4$ атомов и образовывать особую зону, которая релаксирует за время 10^{-11} с [64, 65]. В этой области возможна интенсивная диффузия примесей, полное или частичное выравнивание концентраций. Суммарное воздействие всех тепловых пиков при облучении в изотермических условиях может вызвать эффекты, аналогичные диффузии примесей при высокой температуре [64].

Поглощение в минерале γ -квантов, электронов, нейтронов характеризуется зависимостью [64]: $\Phi = \Phi_0 \exp\{-\mu l\}$, где Φ – флюенс нейтронов после прохождения через минерал; Φ_0 – флюенс нейтронов, падающих на образец; μ – линейный

коэффициент поглощения; l – толщина образца. Поглощенная в минерале энергия $\Delta E = \Phi_0 S [1 - \exp(-\mu l)]$ (где S – облучаемая площадь образца).

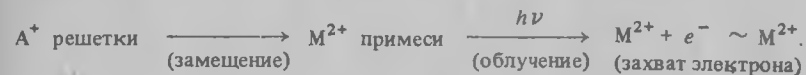
Радиационное влияние на минеральные фазы определяется совместным воздействием осколков деления, γ -квантов, радиационного отжига и флюенса нейтронов. При облучении в кристаллах происходит формирование разнообразных дефектов, а также возбуждение электронной подсистемы и ускорение диффузии. Облучение приводит не только к образованию неравновесной концентрации радиационных дефектов, но и изменяет весь спектр колебаний в минеральных фазах [53, 54]. При воздействии облучения в матрице минералов образуется статистическое множество неоднородностей (колебание атомов, образование дефектов, перемещение межузельных атомов), проявляющихся в нарушении кристаллической структуры. При облучении минералов в результате упругих и неупругих взаимодействий происходит смещение атомов из положения равновесия. Для характеристики этих явлений используется понятие "радиационное поле". Воздействие неоднородного в пространстве радиационного поля проявляется в процессах стимулированной диффузии, сочетающихся с основным механизмом, связанным с перераспределением электронов [53]. При дополнительном облучении скорость диффузии в минералах обычно высокая. Такое возрастание скорости диффузии эквивалентно увеличению температуры.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что при воздействии облучения на минеральные фазы радиационные дефекты в них могут формироваться в электронной (неударный механизм) и ядерной (ударный механизм) подсистемах структуры. Таким образом, под влиянием облучения в минералах возникают радиационные дефекты, характер и концентрация которых определяются составом минералов, а также типом и мощностью радиационного воздействия.

Основные типы радиационных дефектов следующие [9]: а) вакансии, образующиеся в результате столкновения частиц высокой энергии с атомами кристаллической решетки; б) внедренные атомы, которые, будучи смещены в результате облучения из своих равновесных положений в решетке, затормаживаются в неравновесных зонах (при отсутствии рекомбинации) около ближайшей вакансии; в) атомы примеси, образующиеся в результате ядерных превращений при реакторном облучении (или в результате воздействия осколков деления). Необходимо отметить, что при нейтронном облучении минералов образуются сложные дефекты. Характерно, что для вакансий, дислокаций, тепловые пики возникают в конце каскада, когда длина пробега первично смещенного атома становится соизмеримой с межатомным расстоянием.

Состояние минерала после прекращения облучения не бывает стационарным вследствие того, что радиационные дефекты термодинамически неравновесны. Отжиг кристаллов до 600 °С после облучения может восстановить структуру минерала и ускорить рекомбинацию дефектов. Отметим, что процесс формирования электронно-дырочных центров весьма сложный. Это обусловлено влиянием локальных зон тепловой энергии, возникающих на (или вблизи) примесях. Важную роль играет характер экранирующего заряда. Конфигурация избыточных электронов около рассеивающего центра должна быть такой, чтобы соблюдалось зарядовое равновесие с остальными элементами.

Локальное нарушение зарядовой нейтральности образует дефекты структуры (предцентр). При анионной вакансии образуется недостаток отрицательного заряда, положительно заряженная структурная вакансия является ловушкой электронов. При захвате электрона анионной вакансией образуется электронный центр (F -центр), при этом электронейтральность восстанавливается. При изоморфизме катиона с примесью большего заряда и иной валентности при облучении образуются дефекты типа:



При катионной вакансии или при замене исходного катиона меньшим по заряду возникает дефицит положительного заряда. Такой центр будет заряжен отрицатель-

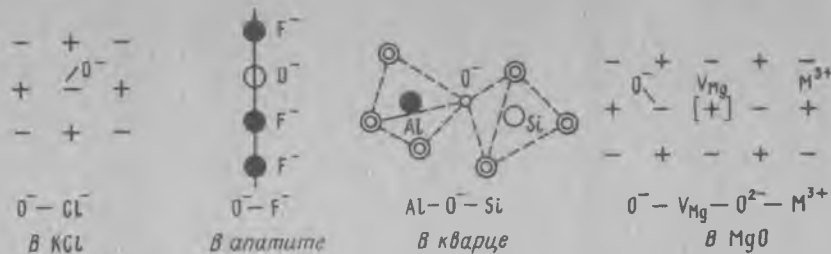


Рис. 5. Дырочный центр O^- в минералах [40] и его структурное положение

но и будет служить ловушкой положительных дырок. Отметим, что термин дырка применяется при дефиците электрона в ионе, а не при отсутствии иона в решетке (в этом случае будет вакансия).

Различия ядерного заряда и его экранировки электронной оболочкой также могут обуславливать образование локальных участков с положительным или отрицательным зарядом, которые способны захватить электрон или дырку.

При изучении минеральных образований, условий их формирования особую роль играют электронно-дырочные центры.

Электронно-дырочные центры (э.д.ц.) — это особые электронные конфигурации групп атомов, связанных с дефектными участками атомной структуры и захвативших электрон или дырку [40]. Моделью электронно-дырочных центров, образующихся при облучении кристаллов, является модель изолированных радикалов [40]. В зависимости от вида дефектов и особенностей изменений при радиационных воздействиях минералы подразделяются на радиационно-чувствительные, концентрация дефектов в которых под действием облучения изменяется; радиационно-устойчивые с центрами медленной рекомбинации; минеральные фазы, дефекты в которых возникают при нейтронном облучении.

При высокой энергии связи структурных параметров минералов формирование радиационных дефектов затруднено. Они сохраняются дольше и труднее отжигаются. Радиационная стойкость наибольшая в минералах с металлической связью, меньшая — с ковалентной и наименьшая — в минералах с ионной связью. Существует предельное значение дозы, при которой происходят необратимые изменения структурно-чувствительных свойств. При этом необходимо различать обратимые и необратимые изменения свойств минералов. Радиационные изменения после облучения зависят от запасенной энергии; меньшую роль играют поглощенная и экспозиционная доза [16]. В связи с этим сравнение радиационной стойкости минералов следует проводить в одинаковых условиях.

Во многих минералах (более 100) наблюдаются характерные электронно-дырочные центры, которые формируются в естественных условиях и являются индикаторами процессов формирования месторождений.

Наиболее часто в минералах наблюдаются следующие центры [40]: кислородные (O^- , O_2^- , O_2^{2-} , O_3^-); карбонатные (CO_3^{2-} , CO_3^{3-} , CO_3^-); сульфатные, сульфитные и сульфидные (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , SO_2^{2-} , S_2^- , S_3^-); силикатные (SiO_5^{5-} , SiO_4^{4-} , SiO_3^{3-} , SiO_2^- , SiO_2); фосфатные (PO_4^{4-} , PO_4^{2-} , PO_3^{2-} , PO_2^{2-} , P_2); примесные катионные центры, а также свободные радикалы F и F -агрегатные центры и атомарный водород (H^0).

Остановимся на наиболее характерных электронно-дырочных центрах. Различают несколько типов проявления центра O^- [40]. 1. Атом кислорода является примесным, замещающим ион галогена: а) в галоидах (в частности, O^- замещает Cl^- в KCl , F^- в CaF_2); б) в кислородных соединениях, в которых F^- , Cl^- занимают определенные структурные позиции (например, O^- , F^- в апатите). 2. Атом кислорода, являющийся основной частью минерала, находится в нормальной структурной позиции, но около дефекта: а) в простых оксидах типа MgO вакансия аниона захватывает электрон (M^{3+} -центр), вакансия катиона V_{Mg} захватывает дырку (один из ближайших к вакансии ионов кислорода отдает электрон с образованием O^-);

б) в полимерных структурах (силикатах) и в структурных положениях, где катионные полиэдры (октаэдры) сочленяются в цепочки мостиковыми ионами кислорода (например, в амблигоните). В кварце избыточный положительный заряд (дырка) ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$) принадлежит не одному иону O^- , а локализуется на определенной структурной совокупности ионов, включая ионы-компенсаторы, стабилизирующие заряд центра O^- ; в) в радикальных структурах O^- переходит в свободный радикал $X_m^{\cdot-}$ (CO_3^- , SiO_4^- , PO_4^-). Перекисный ион O_2^{2-} встречается во флюорите, апатите, ангидрите, где O_3^{2-} в структуре занимает позицию одного иона кислорода. Дырочный центр O_3^{2-} отмечается во флюорите, ангидрите, шеелите. Различные типы проявления центра O^- приведены на рис. 5.

Карбонатные центры встречаются в калыдите, скаполите, канкрините, сульфатные и сульфидные — в барите, канкрините, содалите, скаполите, лазурите, силикатные в цирконе, кварце, шеелите, апатите, фосфатные в апатите, кальците. Примесные катионные центры могут захватывать электрон или дырку. Возможны следующие варианты образования центров [40]: а) когда заряд примесного катиона больше или равен заряду катиона решетки, происходит захват электрона (например, примесный катион в амазоните Pb^+ ($Pb^{2+} + e^-$)); б) когда заряд примесного катиона меньше или равен заряду катиона решетки, наблюдается захват дырки, т.е. отдача электрона, например, лигандный ион $[Al^{3+}/Si^{4+}$ в кварце $\rightarrow Al^{3+} + O^- (O^{2+} + e^-)$].

Радикалы типа CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и др., как и простые ионы, могут захватывать дырки (и соответственно отдавать электроны) или электроны (например, в карбонатах, сульфатах): $CO_3^{2-} - e^- \rightarrow CO_3^-$ (дырочный центр) и $CO_3^{2-} + e^- \rightarrow CO_3^{3-}$. Радикал CO_3^{2-} при захвате дырки или электрона становится свободным радикалом — дырочным (CO_3^-) или электронным (CO_3^{3-}).

В отличие от простых ионов электрон или дырка захватываются не одним кислородом или углеродом, а всем радикалом [76]. Атомарный водород наблюдается в облученных кристаллах, содержащих ионы гидрида, гидроксила, молекулы воды (флюорит, кварц, кальцит, берилл).

Природа и концентрация дефектов в наиболее распространенных минералах, зависящая от условий их образования, рассмотрена ниже.

1.4. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ОБЛУЧЕНИЯ, ОТЖИГА И ТРАВЛЕНИЯ

При решении вопросов радиационной минералогии в целях выяснения характера окраски, неоднородности, дефектов кристаллической решетки используют разнообразные методы исследования. Для выявления потенциальных центров окраски в прозрачных и первично бесцветных минералах применяют облучение.

Из кристаллов вырезают 2–3 пластины (толщиной 3 мм), которые пришлифовывают с обеих сторон. Одну из пластин оставляют в качестве эталона для сравнения, другие покрывают алюминиевой фольгой и подвергают обычно γ -облучению от источника ^{60}Co (мощность экспозиционной дозы 0,07–1,8 А/кг при 20 °С). Измерение оптической плотности возникшей окраски производят на спектрофотометре в диапазоне длин волн от 200 до 650 мкм. Проценты пропускания приводят к единой толщине образцов (1 см). Запись спектров оптического поглощения осуществляют в локальных чистых, лишенных включений и трещин, зонах. Определяется доза насыщения путем экспериментов, включающих облучение разными дозами, и построения графиков. Плотность окраски выражается в бальной системе: а) 1 балл соответствует оптической плотности ($D \text{ см}^{-1}$ при 0,62 мкм) 0,0–0,2; б) 2 балла — 0,2–0,5; в) 3 балла — 0,5–1,0; г) 4 балла — 1,0–2,0; д) 5 баллов — более 2,0. Гамма-облучение, являясь топографическим методом, позволяет исследовать анатомию кристаллов. По картинам декорирования при облучении производится визуализация дефектов, скоплений точечных дефектов. С помощью регистрирующего микрофотометра МФ-4 осуществляется исследование зонального строения кристаллов. Способы фотограммной записи дают информацию о кинетике кристаллизации [20].

На столик микрофотометра помещают прозрачную пластинку, вырезанную из кристалла. Толщина пластинки не должна превышать расстояния между плоскостью столика и объективом. Кроме того, толщина препарата выбирается такой, чтобы зональность в кристалле была отчетливо выражена.

Фиксация зональности может проводиться также на фотографии с кристалла, полученной на пластинке в виде позитива (или негатива). Этим способом можно изучать зональность объектов различной величины. Для отчетливой фиксации деталей зональности экспериментально устанавливается амплитуда сигналов на приборе. В первую очередь выполняют обзорную запись в небольшом масштабе как для расстояния, так и для амплитуды, а на других записях устанавливают различные вариации для наблюдения деталей [20]. На пробной записи, выполненной слева направо по ходу роста граней кристаллов, фиксируют особенности минералообразования.

Совместное использование отжига и облучения позволяет выявлять тонкую картину неоднородностей в минералах. Отжиг минералов, обуславливающий понижение свободной энтальпии системы, способствует переходу кристаллов в равновесное состояние. Различают отжиг, происходящий при облучении фаз, и искусственное тепловое воздействие на минералы. Последнее происходит путем нагрева с последующим резким охлаждением.

Отжиг радиационных дефектов при облучении происходит неравномерно и на различных стадиях характеризуется различной энергией активации; рекомбинация электронов и дырок при отжиге происходит при их непосредственном столкновении или через рекомбинационные центры. Исчезновение дефектов при отжиге может происходить вследствие их миграции к стокам, роль которых выполняют внешние зоны кристаллов или внутренние макродефекты (дислокации, границы зерен).

В ряде случаев (при реакторном облучении) проявляется отрицательный отжиг, который приводит к увеличению концентрации дефектов вследствие формирования разупорядоченных зон. Последние при нагревании выполняют роль центров элементарных дефектов, диффундирующих в неповрежденный объем минерала.

Особенности отжига минералов и восстановления их свойств после облучения зависят от вида и энергии частиц, флюенса, температуры облучения, а также от свойств и исходного состояния минералов. Эффект отжига в максимальной степени проявляется при медленном нагревании. В том случае, когда ядерные явления приводят к обогащению кристалла новыми примесями, дефекты не поддаются отжигу. При отжиге кристаллов в условиях повышенного давления получают кристаллы с более высокой степенью совершенства.

При искусственном тепловом воздействии в минералах в результате тепловых флуктуаций возникают точечные (одиночные вакансии и их скопления, межузельные атомы) и линейные дефекты. При быстром охлаждении "память" о наличии точечных дефектов может закрепляться. При этом достигается избыточная для данной температуры концентрация дефектов. Скопление вакансий при нагревании обычно наблюдается вблизи дислокаций. При закалке образуются двойные вакансии, которые могут мигрировать.

Отжиг состоит в нагреве минералов (от 0 до 700 °C), выдерживании при этой температуре в течение определенного времени и постепенном охлаждении. При этом может происходить уменьшение концентрации некоторых дефектов. Упорядоченное распределение примеси по структурным позициям, не совпадающее с симметрией матрицы кристалла, является неравновесным и с помощью отжига может быть переведено в неупорядоченное [9]. Для выявления примесей внедрения в виде межузельных атомов или адсорбированных фаз коллоидально-дисперсных включений минералы подвергают отжигу при 550–600 °C. При наличии таких включений кристаллы мутнеют и окрашиваются в молочно-белый цвет вследствие рассеяния света вдоль трещин.

Природные кварцы и полевые шпаты после отжига (600 °C) окрашиваются при повторном облучении более интенсивно, чем до отжига, вследствие перехода алюминия из примеси в форме внедрения в примесь замещения [9]. При отжиге происходит малообратимый процесс образования вакансий кремния, отрыв ионов алюминия из положений внедрения и переход их в тетраэдры с вакансиями кремния [4].

Облучение и отжиг часто приводят к уменьшению структурных неоднородностей и могут применяться для облагораживания цветных камней (цитринов, топазов). При нагревании дырка получает возможность перемещаться в кристаллической решетке и в конце концов может рекомбинировать. Тепловая обработка облученных стекол восстанавливает их свойства. Отжиг метамиктных минералов приводит к их рекристаллизации (для цирконов при 1000 °C). Восстановление дометамиктной структуры при отжиге происходит через промежуточные фазы. Отжиг применяется также при диагностике минералов и при изучении распределения неструктурных элементов – примесей внутри кристаллов.

Травление (химическое и гидротермальное) в комплексе с облучением позволяет осуществлять оптическую идентификацию минералов, присутствие в них зональности, тонких структур распада, а также выявлять границы микрозерен и характер распределения микровключений.

Время химического травления, температура и состав реагентов варьируют в зависимости от характера минералов. Обычно используют HF, H₃PO₄, AlF₃, расплавы KNO₃ (при травлении алмазов при 550 °C в течение 30 мин), растворы FeCl₃·6H₂O (для хризолитов), ионное травление с помощью аргона. При микроскопическом наблюдении минералов для улучшения условий контраста используют оттенение поверхности серебром. В некоторых случаях отжиг проводят совместно с травлением в целях предотвращения оптического высвечивания.

Обычно фигуры, геометрия и характер ямок травления отражают дефекты кристаллической поверхности и совпадают с зонами роста кристаллов, имеющих при облучении более высокую плотность окраски. Травление позволяет определить тип двойникового минералов и выявить специфику включений на поверхности кристаллов, а также особенности локализации неструктурных примесей. Ограничивающие фигуры травления прямые линии, как правило, проходят параллельно направлениям сильных межатомных взаимодействий (например, в турмалинах).

Для травления кристаллов кварца изготавливают пластинки толщиной 1 мм, вырезанные параллельно базисной плоскости (0001), которые помещают в 40%-ный раствор HF в смеси с борной кислотой (отношение 10:1); время травления 1–3 ч. Пластинки кварца промывают и высушивают между листами фильтровальной бумаги, а затем изучают под микроскопом. Фиксируют ямки травления, их число и размер.

Травление можно проводить на поверхности полированных шлифов горных пород (диабазы, базальта). Лабрадор, битовнит под действием лимонной кислоты окрашиваются в голубой и коричневый цвета. Зоны голубого окрашивания соответствуют тонким вроскам пластинок распада плаггиоклазов. В сочетании с методом γ -облучения химическое травление позволяет проводить оптическую идентификацию композиционной зональности и структур распада.

Метод гидротермального травления, осуществляемый в автоклавах, заполненных содовыми и щелочными растворами, позволяет исследовать дефектное строение регенерированных кристаллов и проводить их облагораживание (например, бериллов), выявлять зонально-секторальное, ячеечное и пластинчатое строение различных минеральных фаз. Продолжительность травления зависит от характера минералов и подбирается экспериментально. Наиболее полную информацию о тонких дефектах и анатомии кристаллов (распределении примесей, зональности, дислокациях) позволяет получить метод рентгеновской дифракционной топографии. При травлении водными растворами в автоклаве при 280 °C выявляются сколы в кварце, следы плоскостей скольжения.

Методы химического декорирования заключаются в том, что на исследуемой поверхности проводят осаждение декорирующих веществ (серебра, хлористого серебра, антрахинона и др.) при термическом испарении и анализируют пространственное распределение и свойства активных элементов поверхности (тонких слоев роста).

Одним из эффективных методов, применяемых в радиационной минералогии, является метод радиографии, заключающийся в регистрации радиоактивного излучения объектов на фотоматериалах. Наиболее широко применяется метод авто-радиографии (радиография естественного ионизирующего излучения).

1.5. ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ОБЛУЧЕНИЯ И ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Расшифровка и анализ сложных радиационных явлений в минеральных фазах эффективны при комплексном изучении их реальной структуры при помощи облучения и методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), инфракрасной спектроскопии (ИК), мёссбауэровской спектроскопии, термолюминесценции (ТЛ) и люминесценции (Л).

Метод ЭПР — один из наиболее чувствительных при обнаружении дефектов в минералах, подвергнутых ионизирующему облучению. В соответствии с принципами метода ЭПР в спектрах фиксируются структурные (парамагнитные) примеси, характеризующиеся параметрами гамильтониана, имеющими спин $S = 1/2$. При этом определяется значение g -тензора и ориентация его главных осей относительно кристаллографических направлений. В результате радиационного воздействия первоначально непарамагнитные примеси могут быть стабилизированы в парамагнитной форме, при этом определяется концентрация примесей (чувствительность 0,001%), точечная симметрия и валентность, положение элемента в структуре минерала. При исследовании кристаллов методом ЭПР ориентировка образцов в магнитном поле (из кварца вырезают пластинки одинаковой массы размером 20x4x3 мм) осуществляется кристаллодержателем, позволяющим поворачивать минералы в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Резонансный сигнал наблюдается на экране осциллографа или регистрируется самописцем вместе со спектром стандартного образца. Метод отличается достаточной экспрессностью, простотой в подготовке образцов, а также высокой воспроизводимостью результатов.

Образование парамагнитных центров обычно сопровождается появлением оптических полос поглощения, локализующихся в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной частях спектра. В первом случае относительная интенсивность полос и общий уровень поглощения зависят от характера радиационной окраски минералов.

Метод ИК-спектроскопии основан на изучении колебательных спектров веществ, которые для каждого кристалла различны и тесно связаны с его внутренним строением. Метод ИК-спектроскопии позволяет идентифицировать природу водородсодержащих дефектов и определять их концентрацию.

Спектры поглощения записывают на двухлучевом автоматическом инфракрасном спектрофотометре UR-10 M в области 3200–3700 см⁻¹. Образцы готовят в виде плоскопараллельных полированных пластин толщиной 2,5–5,0 мм. Их вырезают из кристаллов преимущественно параллельно плоскости XY. Пластины подвергают γ -облучению (источник ⁶⁰Co, мощность экспозиционной дозы 0,7 А/кг) при температуре 20 °С. От разных зон одного кристалла спектры снимают отдельно, при этом получают основные графики ИК-спектров поглощения.

Разработана методика интерпретации данных ИК-спектроскопии кварца. Важными параметрами ИК-спектров кварца являются интенсивность (высота пиков I) при качественном рассмотрении и площадь ΔS основных полос поглощения в области 3320, 3385, 3487, 3510, 3600 см⁻¹ при количественной оценке. Для каждой из названных полос поглощения на графиках необходимо вычислять соответствующие координаты, состоящие не менее чем из трех точек для одной полосы. Численная величина (%) каждой точки переводится по таблицам в оптическую плотность D см⁻¹. Чтобы исключить влияние размеров образца, значения параметров ИК-спектров D приводят к единой толщине пластины, равной 1 см, по формуле $D = 10d_1/d$, где d_1 — коэффициент поглощения; d — толщина образца. По полученным значениям координат для каждой из полос поглощения строят графики ИК-спектров в области 3100–3700 см⁻¹, на которые наносят дискретные полосы. При интерпретации результатов ИК-спектров используют величину, которая учитывает основной параметр полос поглощения — площадь ΔS . Наиболее рациональный способ измерения относительной площади соответствующих полос поглощения был подобран эмпирически. Для этого используют два приема. Первый — измерение площади планиметром и второй — взвешивание кальки, фиксирующей контуры полос поглощения. Установлено, что наиболее точные результаты получаются при втором способе. Различия площадей полос поглощения с максимумами, соответ-

ствующими пикам в области (см⁻¹) 3320, 3385 — ОН (Al); 3487, 3510 — ОН (Al—Li) и 3600 — ОН, а также площадь ОН диффузионной и ОН общей полос являются основой сравнения ИК-спектров кристаллов кварца.

Легкость и скорость получения ИК-спектров обуславливают возможность широкого применения метода ИК-спектроскопии в минералогии для диагностики фаз, решения структурных вопросов, получения информации об изоморфных замещениях, а также для исследования физико-химических условий образования месторождений.

Одним из наиболее перспективных методов изучения радиационных дефектов является мёссбауэровская спектроскопия, позволяющая регистрировать состояния элементов с различной валентностью. При этом можно определять концентрацию дефектов, оценивать состояние химической связи, исследовать радиационные повреждения в минералах, а также судить о распределении Fe²⁺ и Fe³⁺ по неэквивалентным структурным положениям.

Сущность эффекта Мёссбауэра заключается в том, что в кристаллах возможно резонансное поглощение некоторыми ядрами образца (например, ⁵⁷Fe, материнским ядром нуклида которого является ⁵⁷Co) γ -квантов, испускаемых теми же ядрами излучателя. Неодинаковые характеристики состояния ядра излучателя и минерала обуславливают смещение положения резонансной линии, что позволяет определить магнитные и электрические поля в кристалле.

Для оценки числа дефектов в решетке минералов может быть использована термолюминесценция — свечение минералов при равномерном повышении температуры. Сущность метода термовысвечивания заключается в исследовании яркости свечения и поглощения возбужденных кристаллов в режиме нагрева. Явление термоислучения обусловлено электронными процессами, требующими определенной энергии активации, что определяет начальное увеличение яркости. Уменьшение концентрации запасенных электронов вызывает спад светимости. В целом процесс характеризуется наличием максимума яркости свечения при определенной температуре. Наличие нескольких типов электронных ловушек, а также процессы повторного захвата приводят к образованию нескольких максимумов.

Этот метод позволяет определить основные параметры рекомбинационной кинетики процесса обесцвечивания, а именно глубину ловушек ϵ и вероятность высвобождения электронов с ловушек ω_0 . Кривая термовысвечивания характеризуется (для каждого максимума соответственно) двумя параметрами: положением максимума при температуре T_{max} и полушириной максимума δ_m .

Поскольку практически трудно правильно определить порядок процесса высвечивания (линейный или квадратичный), то обычно считают процесс элементарным, и для определения параметров ϵ и ω_0 используют формулы для линейного или квадратичного случая. Наиболее простые расчетные формулы предложены И.Б. Лушиком:

$$\epsilon = 2kT_m^2/\delta_m, \quad \delta_m \approx \delta/2.$$

В случае неподвижных стационарных дырок и чисто рекомбинационного механизма свечения квадратичный случай более вероятен, чем линейный. Существуют иные формулы для определения ϵ и ω_0 , предложенные другими авторами [27]. Наличие нескольких типов ловушек и различная их глубина сильно уменьшают точность метода. Особенно сильно сказываются на точности определения параметров рекомбинации нарушения элементарности процесса, т.е. когда скорость рекомбинации определяется параметрами как электронных, так и дырочных ловушек.

Электронно-дырочные центры в облученных образцах и функционально связаны с ними кривые термолюминесценции характеризуют реальную структуру минералов. Воздействие искусственного облучения на минеральные фазы позволяет выявлять примесные дефекты (общее число ловушек электронов), способные захватить электрон или дырку. Интенсивность свечения определяется в расчете на единицу объема при равной площади и одинаковой степени измельчения образца. По реперным линиям термовысвечивания можно идентифицировать ион-активатор, рекомбинационный переход или излучение электронно-дырочного центра. Целесообразно проводить измерение площадей интегральных кривых термолюминесценции.

Применяемая в минералогии люминесценция обусловлена свечением (излучением) минералов в результате излучательного перехода иона молекулы, кристалла из возбужденного электронного состояния в основное или в состояние с меньшей энергией. При совместном использовании облучения и метода люминесценции спектр излучения регистрируется дубль-монокроматором. До и после облучения образцы экранируют, чтобы снять спектры.

Комплексное изучение данных электронного парамагнитного резонанса, оптических спектров, образования электронно-дырочных центров и люминесценции позволяет получать важные сведения для сопоставления минералов и выяснения условий их формирования.

Изучение физических свойств минералов при их облучении позволяет объективно судить об условиях их образования, так как эти исследования проводятся на локальных структурно-проявленных зонах. Топоаналитический фон позволяет связывать физические свойства с конкретными зонами, различающимися по характеру окраски.

Глава 2. ВОЗДЕЙСТВИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ИЗЛУЧЕНИЯ НА МИНЕРАЛЫ

При воздействии различных видов облучения (γ , β и реакторного) в минералах образуются разнообразные дефекты. В связи с этим в некоторых случаях ответственные приборы, в состав которых входят кристаллы, при эксплуатации в поле радиоактивного излучения выходят из строя. В то же время облучение придает ряду минералов полезные свойства (увеличение твердости, блеска, усиление окраски). Каждая из разновидностей минералов обычно типоморфна для того или иного парагенезиса, определяющего ее специфический состав или характер радиационной окраски, и поэтому представляет особый интерес для решения научных и практических вопросов. В настоящее время накоплен значительный фактический материал об особенностях воздействия различных видов облучения на минералы, который обобщен в этом разделе. Число охарактеризованных минералов ограничивается главнейшими, имеющими значение в качестве полезных ископаемых или породообразующих. При написании этого раздела автор использовал свою рабочую коллекцию, послужившую основным источником материала. Кроме того, привлечены многочисленные литературные данные. Некоторая неравномерность в характеристике свойств минералов определена спецификой направления исследований, проводимых автором, и объемом материала, имеющегося в его распоряжении.

2.1. ОБЛУЧЕНИЕ И ОКРАСКА МИНЕРАЛОВ

Окраска минералов — типоморфное свойство, отражающее многообразные особенности фаз. Центрами окраски называют различного рода точечные дефекты решетки, захватившие электроны и дырки, формирующиеся обычно при облучении минералов. Центрами окраски могут выступать также молекулярные ионы-радикалы.

Радиационная окраска обусловлена структурными примесями и их валентными превращениями, происходящими при облучении. Генерирую-

щиеся при этом зарядовые состояния ионов обуславливают определенный тип окраски и характерный спектр поглощения ($Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$; $V^{3+} + e^+ \rightarrow V^{4+}$; $Cr^{6+} + e^- \rightarrow Cr^{5+}$).

Типичные разновидности центров окраски обусловлены следующими механизмами [51, 76]: а) наличием электронно-дырочных центров на вакансиях или дивакансиях в катионных или анионных позициях (F- и V-центры в $CaFe_2$, MgO); б) присутствием электронно-дырочных центров в виде ионов-радикалов или молекулярных ионов-радикалов в анионной части кристалла при изоморфизме в катионной части (CO_3 в кальците); в) развитием молекулярных ионов-радикалов в структурных каналах, пустотах (S_2 в лазурите) и наличием ионов в аномальных валентных состояниях (Pb^{3+} , Pb^+ в амазоните, Ge^{3+} в кварце); д) вследствие изменения валентности ионов при облучении и при электронных обменах ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ и $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ti^{3+}$). Основную роль в образовании радиационных центров окраски играют радиоактивные элементы, присутствующие в минералах, а подчиненную — фон вмещающих пород. Несмотря на сложную природу окраски минералов преобладающую роль в ее образовании играют Fe, Cr, Ti, Ni, Cu, V, которые, входя в структуру кристаллов в различных валентных формах и позициях, вызывают все разнообразие окрасок.

Минералы, окраска которых вызвана железом, разнообразны — это хризолиты, гранаты, бериллы, корунды. Fe^{2+} в структурах минеральных фаз образует различные, обычно искаженные полиэдры, что обуславливает сложный характер спектров поглощения. Вид кривой поглощения кристаллов, окраска которых вызывается Fe^{3+} , зависит от того, какие катионы располагаются около атомов железа. Окраска многих минералов обусловлена совместным влиянием ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , концентрация которых определяет интенсивность зеленых, зеленовато-желтых, бурых и коричневых тонов.

Хром (обычно в трехвалентном состоянии) участвует в окраске рубина, изумруда, александрита, шпинели, жадеита, уваровита, пирропа, турмалина, которая обусловлена спектральным поглощением в области 22 000–26 000 и 16 000–18 000 cm^{-1} (электронные переходы в ионе Cr^{3+}). Вариации в окраске хромсодержащих минералов обусловлены их кристаллохимическими особенностями, межатомными расстояниями, локальной симметрией полиэдров. Хром вызывает красную, розовую, зеленую окраску.

Никель — один из важных хромофоров минералов. Этот элемент концентрируется обычно в виде двухвалентного элемента (изоморфная смесь силикатов). В никельсодержащих минералах устанавливаются следующие полосы поглощения: 8000–9000, 12 000–18 000, 23 000–26 000 cm^{-1} . Окраска никельсодержащих минералов варьирует от желтовато-зеленой до голубовато-зеленой и обычно изменяется в зависимости от концентрации железа (перенос заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$). Полосы, обусловленные переносом заряда, смещают максимум в длинноволновую область, и минералы окрашиваются в лимонно-желтые и яблочно-зеленые тона. Окраска в природных минералах, связанная с собственно Ti^{3+} , отмечается довольно редко, так как в кристаллах совместно с титаном кон-

центрируются ионы железа. Оптические спектры поглощения минералов, окрашенных Ti^{3+} , наблюдаются в областях $15.100-16.700\text{ см}^{-1}$ (голубая окраска) и 20.000 см^{-1} (розовая окраска).

В состав, например, розовых турмалинов, кальцитов, родонитов, спессартинов, сподуменов марганец входит в различных степенях окисления [95]: Mn^{2+} (наиболее часто), Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{5+} . В связи с тем что в структуру минералов помимо марганца входят и другие переходные элементы (Fe, Ti), окраска кристаллов определяется совместным влиянием этих элементов. Спектры поглощения Mn^{2+} в октаэдрической координации характеризуются наличием полос в видимой области ($14.000-25.000\text{ см}^{-1}$). Ион Mn^{3+} обычно обуславливает ярко-розовую, малиновую окраску, а Mn^{4+} в минералах неустойчив и фиксируется при γ -облучении кристаллов (например, кунцита). Необходимо отметить, что у марганца проявлены специфические геохимические свойства: низкая энергия стабилизации кристаллическим полем, слабое спин-орбитальное взаимодействие. Оптические полосы поглощения имеют малую интенсивность и этим обуславливается бледная розовая окраска в марганецсодержащих минералах.

Наиболее важную роль в окраске медьсодержащих минералов играет структурная позиция комплексов Cu^{2+} . В фазах с изолированными комплексами Cu^{2+} наблюдается голубая окраска. Изменение локальной симметрии или координации комплексов приводит к сдвигу полос $d-d$ -переходов в коротковолновую область. Минерал может приобретать синюю окраску [51]. Зеленый цвет типичен для минералов с ассоциированными октаэдрическими комплексами (сдвиг полос поглощения в сторону коротковолновой области спектра). Обычно же максимумы полос поглощения располагаются в ультрафиолетовой области спектра, но ее длинноволновой край попадает в видимую область.

Окраска большой группы минералов обусловлена переносом заряда $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ (синие, голубые, зеленовато-голубые тона) вследствие электронного взаимодействия между разнозарядными ионами $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$, типичными для хлоридных комплексов титана (фиолетовые и синие тона) и переносом заряда между ионами различных элементов ($Ti^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$) вследствие нахождения неспаренных электронов одновременно на орбитах двух и более атомов.

Относительно длительные этапы формирования природных минералов, их сложная радиационная и термическая история обуславливают образование сложных центров окраски. Нередко наблюдается агрегация дефектов вследствие диффузии. Сложные центры обычно устойчивы к природному тепловому воздействию и поэтому сохраняются в природных условиях. Происходит отбор наиболее устойчивых центров окраски.

Методы искусственного облучения минералов позволяют исследователям судить о свойствах минералов, обусловленных различием процессов формирования фаз.

Для оценки цветовых характеристик предложен метод, учитывающий координаты плотности и типа окраски образцов и сравнение их со стандартным цветовым графиком [51]. При этом учитываются спектральные коэффициенты пропускания, табличные функции сложения цветов.

2.2. ДЕКОРИРОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ ОБЛУЧЕНИЕМ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

Исследование реальной структуры минеральных фаз имеет важнейшее значение для изучения многих гетерогенных и объемных процессов. Внутреннее строение реальных минералов (анатомия), отчетливо выявляемое при γ -облучении, содержит законсервированную историю роста и развития кристаллов. Анатомия кристаллов позволяет получить важную генетическую информацию об условиях образования минеральных фаз, расшифровать природные химические реакции и физико-химическое равновесие.

В реальных кристаллах, как следует из картин декорирования, устанавливается неоднородное внутреннее строение, причем точечные дефекты определяют многие их структурно-чувствительные свойства. Внутренняя морфология кристаллов в ряде случаев оказывается тесно связанной с внешней. Особенность проявления внутренней структуры (зональности, секториальности, мозаичности, следов растворения – регенерации) коррелирует с содержанием структурных примесей и формами их вхождения. Картины декорирования первоначально однородных и прозрачных минералов, выявляемые γ -облучением, являются отражением этих свойств. Декорирование облучением и травлением дополняет друг друга, позволяя визуализировать различные элементы реальной структуры минералов, расшифровать изменения в физико-химических параметрах при росте минералов. При росте кристалл отражает в своей форме, чертах, конституции и анатомии только те элементы своей симметрии, которые были общими как для кристалла, так и для питающего пространства [20].

Зональное и секториальное распределение окраски было прослежено на многочисленных кристаллах кварца из гидротермальных жил Памира, Урала, Алдана и Казахстана. При этом было установлено, что распределение окраски в кристаллах кварца из месторождений различных регионов носит закономерный характер.

Кристаллы Памира в большинстве являются первично бесцветными. В результате γ -облучения в кварце возникают следующие разновидности окраски: в геологической структуре, локализуемой в кварцитах, наблюдаются цитриновые и зональные дымчато-цитриновые кристаллы; для районов, локализуемых в сланцах, амфиболитах – дымчатые. Для первого месторождения Памира характерны кристаллы с дымчато-цитриновой и цитриновой окраской. В основании кристаллов кварца фиксируются бесцветные зоны, которые сменяются участками с четкой зональной дымчато-цитриновой окраской. В центральной части кристаллов наблюдается пятнистая дымчато-цитриновая окраска с преобладанием цитриновой, выявляются зоны растворения – регенерации. В головной части устанавливается четкая зональность – чередование цитриновых и дымчатых зон (рис. 6). Иногда наблюдается однородная пятнистая цитриновая окраска. В некоторых гнездах обнаружены радиационно-устойчивые кварцы. По окраске резко отличаются кристаллы из месторождения № 2. Для них характерны разновидности кварца, в центральной

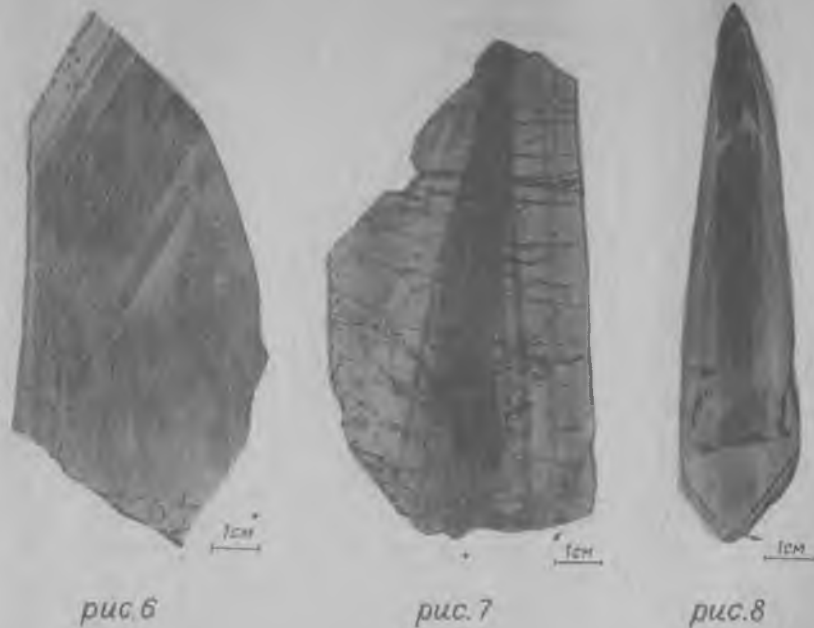


Рис. 6. Облученные полизональные кристаллы кварца (разрез, параллельный оси ZY). Внутренние слои окрашены слабее наружных. В последних проявлена четкая тонкая зональность

Рис. 7. Особенности распределения дымчато-цитриновой окраски в кристалле кварца

Рис. 8. Распределение дымчато-цитриновой окраски в кварце: в головной части кристалла — бесцветные зоны; в центральной — более интенсивная окраска

части которых устанавливаются клиновидные, узкие зоны с интенсивной дымчато-цитриновой окраской (рис. 7). "Выклинивание" их наблюдается обычно от основания (преобладают цитриновые зоны) кристаллов к головной части (преобладают дымчатые зоны). Кроме того, в кварце установлены секториальная дымчато-цитриновая, однородная цитриновая и зональная окраски. Равномерная окраска наблюдается в центральной части кристаллов. В ряде образцов фиксируются зоны растворения и регенерации. Бесцветные зоны характерны для периферических (краевых) частей кристаллов. На месторождении № 3 выделяют четыре разновидности кристаллов: 1) с преобладанием дымчатой окраски; 2) с равномерной цитриновой окраской; 3) с очень слабой зональной и секториальной дымчато-цитриновой окраской; 4) оптически радиационно-устойчивые кварцы наблюдаются в линейных жильных зонах. Контуры дымчатых зон обычно неправильные, пятнистые. В большинстве кристаллов в головке устанавливается желтая окраска. Зональность очень тонкая и четкая. В месторождении № 4 также характерны монокристаллы с очень тонкой ровной выдержанной зональностью цитриновой и дымчатой окрасок. Наряду с зональной устанавливается секториальная окраска. Кристаллы месторождения № 5 приобретают чаще всего цитриновую ок-

раску с характерным желто-зеленым оттенком. Выделяются три разновидности окраски: 1) с преобладанием однородной цитриновой, более интенсивной в основании; 2) зональная дымчато-цитриновая; 3) секториальная и пятнистая. Во многих кристаллах (~40%) наблюдаются бесцветные зоны. Весьма характерны следы растворения и регенерации. Горный хрусталь месторождения № 6 отличается наличием равномерной цитриновой окраски. На участке № 7 в кристаллах устанавливаются разноокрашенные дымчато-цитриновые зоны. В пределах Барнаваджской структуры установлены кварцы со следующими типами окраски: 1) равномерной цитриновой, 2) зональной или зонально-секториальной дымчато-цитриновой. Кристаллы Андербагской структуры обычно обладают секториальной дымчато-цитриновой окраской (рис. 8). Отмечаются следы растворения и регенерации. На участке № 8 кварц имеет более интенсивную зональную цитриновую окраску в центральной части кристаллов. В головке часто фиксируются бесцветные зоны. В кварце Бартагской структуры преобладает дымчатая окраска, обычно равномерная на всем протяжении кристаллов. Кристаллы из Танымасской структуры приобретают неравномерную секториальную дымчато-цитриновую и цитриновую окраску. В центральных зонах кварца отмечается более интенсивная цитриновая окраска. В кристаллах из восточной части Памира устанавливается интенсивная дымчатая окраска (равномерная, секториальная, струйчатая, редко зональная). Таким образом, кристаллы кварца Памира характеризуются разнообразными типами окраски, причем для каждого месторождения характерна вполне определенная типичная окраска.

В пределах Урала первично окрашенные кристаллы встречаются редко (дымчатые и цитриновые — месторождение № 1). В результате γ -облучения в кварце устанавливаются следующие разновидности окрасок: однородная; иногда равномерная дымчатая (когда кварцевые жилы размещаются в сланцах, амфиболитах, плаггиогранитах, диоритах); дымчато-цитриновая, обычно зональная и секториальная (в мраморах, гранитах, кварцах); равномерная цитриновая (в кварцитах). Можно выделить следующие разновидности кварца, отличающиеся по облику окраски кварца: 1 — кристаллы дымчатой окраски; 2 — кристаллы дымчато-цитриновой окраски; 3 — кристаллы с равномерной цитриновой окраской; 4 — оптически радиационно-устойчивые кристаллы. Наиболее распространены кристаллы первого и второго типов. Характерно, что интенсивная дымчатая окраска наблюдается в основании кварца, а в центральных зонах — цитриновая. Для кварца второго типа устанавливаются зоны растворения (от 2 до 8) и регенерации. В целом на территории Урала преобладают кристаллы дымчатой и дымчато-цитриновой окраски. Наиболее подробно (300 образцов) изучены кристаллы кварца месторождения № 1, залегающего в кварцитах. В этих кристаллах наблюдаются три типа радиационной окраски: 1) равномерно-дымчатая (первая структура); 2) дымчато-цитриновая (вторая структура); 3) однородно-цитриновая (вторая хрусталоносная структура).

В кристаллах из районов Восточной Сибири очень редко наблюдаются первично окрашенные разновидности кварца. В результате облучения кристаллы приобретают следующие типы окрасок: 1) равномерную цит-

риновую, 2) дымчатую и 3) дымчато-цитриновую. В некоторых зонах устанавливаются кварцы с четко выраженными зонами растворения и регенерации.

На месторождении № 1 кристаллы кварца после облучения приобретают дымчатую (плотность 4 балла) и дымчато-цитриновую окраску. Преобладает последняя. Наиболее интенсивно окрашивается центральная зона кристаллов и значительно слабее — головная. Характер окраски зональный и секториальный. Наиболее высококачественные кристаллы средне- и длиннопризматического габитуса характеризуются равномерной цитриновой окраской.

Первично бесцветные кварцы месторождения № 2 после облучения приобретают зонально-секториальную дымчато-цитриновую окраску. В центральной части кристаллов иногда устанавливается равномерная цитриновая окраска (плотность окраски 1—2 балла).

В отличие от предыдущего на месторождении № 3 встречаются окрашенные в дымчатый цвет разновидности. Окраска обычно равномерная, реже зональная.

Кристаллы кварца месторождения № 4 являются первично бесцветными, прозрачными. После облучения они окрашиваются преимущественно в цитриновый цвет: а) с равномерным распределением окраски по объему кристаллов (80% кристаллов), б) с зональным строением.

После облучения кристаллы месторождения № 5 приобретают зонально-секториальную дымчато-цитриновую окраску с преобладанием последней. Значительно реже отмечается равномерная окраска.

Кристаллы кварца месторождения № 6 после облучения приобретают дымчатую и дымчато-цитриновую окраску. В первых разновидностях наиболее интенсивно окрашена внутренняя зона кристалла. Для второго типа кварца характерно зональное строение: цитриновые и бесцветные зоны чередуются с дымчатыми. В некоторых индивидах отмечаются следы растворения и регенерации.

Среди кварцев месторождения № 7 наблюдались разновидности, окрашенные в дымчатый цвет. После облучения в дымчатом кварце окраска усиливается. Первично бесцветный кварц приобретает также дымчато-цитриновую окраску с четкой зональностью. В основании и центральной части этих кварцев преобладает цитриновая окраска: наиболее интенсивно окрашивается (в дымчатый цвет) головная часть кристаллов.

Кристаллы месторождения № 8 первично бесцветные, чистые, прозрачные. После облучения они приобретают равномерную цитриновую окраску; в некоторых разновидностях окраска не проявляется.

Первично бесцветные кристаллы месторождения № 9 после облучения приобретают цитриновую окраску. Отдельные детали внутренней морфологии кристаллов имеют блоковый характер с дымчато-цитриновой зонально-секториальной окраской. При облучении в кварце устанавливаются следы тектонического дробления, растворения, регенерации и дорастания кристаллов. В головной части индивидов преобладает дымчатая секториальная окраска. Центральные зоны кристаллов окрашиваются более интенсивно, причем выявлена четкая зональность, обусловленная чередованием цитриновых, дымчатых зон и залечивания дробленных участков.

Необычный вид таких кристаллов объясняется аномальным развитием отдельных граней одной или нескольких простых форм.

В кристаллах Казахстана дымчатая окраска встречается довольно редко. Для кварца, подвергнутого облучению, характерна зональная и зонально-секториальная дымчато-цитриновая окраска. В основании монокристаллов обычно наблюдаются цитриновые зоны: в центре — дымчатые, в головке — дымчато-цитриновые.

Приведенная характеристика внутреннего строения кварца Памира, Урала, Алдана, Казахстана свидетельствует о том, что в большинстве кристаллов при облучении устанавливаются зональность, секториальность, следы растворения и регенерации, свидетельствующие о сложной истории их роста. Основной характерной особенностью кристаллов является зональность, которая наиболее четко проявляется в дымчато-цитриновых разновидностях. Ширина зон варьирует от микроскопических размеров до миллиметра и более.

В кристаллах из хрусталеносных жил, размещенных в сланцах, амфиболитах, эффузивных породах обычно устанавливается секториальная, пятнистая, струйчатая или равномерная дымчатая окраска. Плотность дымчатой окраски уменьшается от высокотемпературных разновидностей кристаллов к низкотемпературным. В кристаллах из жил, локализующихся в кварцитах, гранитах, мраморах, обычная зонально-секториальная, реже равномерная дымчато-цитриновая и цитриновая окраска.

В большинстве месторождений ранние зоны кристаллов имеют цитриновый цвет, в средней части преобладает дымчато-цитриновая или цитриновая окраска. Заключительные стадии роста кварца сопровождаются образованием цитриновой окраски.

Различия в облике окраски и ее ритмичная зональность отражают смену состава хрусталеобразующих растворов во времени. При постепенной смене дымчатой и цитриновой окраски без резких скачков (явлений гетерометрии) кристаллы характеризуются высоким качеством. Наличие зональной окраски в большинстве кристаллов Памира, Урала, Алдана, Казахстана свидетельствует о неустойчивых условиях их роста.

Изучая строение и свойства кварца после облучения, удается восстановить сложную динамику изменения условий минералообразования за определенный период времени. В пределах Алдана, Памира преобладают цитриновые и дымчато-цитриновые кварцы. Однородно-дымчатые кварцы характерны для месторождений Восточного Памира и Урала.

Кристаллы кварца в гнездах, залегающих в различных типах вмещающих пород, существенно различаются по характеру окраски. В кристаллах из хрусталеносных жил, размещенных в сланцах, амфиболитах, эффузивных породах, наблюдается дымчатая окраска. В горном хрустале из жил, локализующихся в кварцитах, гранитах, мраморах обычно устанавливается дымчато-цитриновая и цитриновая окраска.

На месторождениях, где были интенсивно проявлены процессы окологнездовой серицитизации (Памир, Урал), в большинстве кристаллов более ранние зоны кристаллов бесцветны или окрашены в цитриновый цвет. В средней части кристаллов появляются зоны с дымчатой окраской, которые чередуются с цитриновыми или бесцветными. Вершины



Рис. 9. Распределение дымчато-цитриновой окраски в кристаллах кварца. Внутренние слои окрашены интенсивнее наружных

кристаллов обычно дымчатые. Заключительные стадии роста кристаллов сопровождалось образованием цитриновой окраски. В кристаллах кварца из гидротермальных хрусталоносных жил, сопровождаемых процессами карбонатизации, такая последовательность смены окраски нередко нарушается. При развитии процессов хлоритизации обычно наблюдается однородная или пятнистая дымчатая окраска. Зоны роста фиолетового (аметистового) цвета независимо от процессов гидротермального изменения вмещающих пород являются наиболее поздними и обычно наблюдаются в головках кристаллов.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что зональность — характерное свойство кристаллов кварца, для которых проведена запись концентрационных кривых по профилям с интервалом 1–2 см (в зависимости от размера индивидов и мощности зон). Получен состав отдельных зон и кристаллов в целом.

Зональность в кристаллах дымчатой окраски разнообразна. Наблюдаются три основных варианта ее распределения: а) дымчатые зоны от основания к головке сменяются бесцветными; б) дымчатые зоны в центре кристаллов сменяются дымчатыми с меньшей плотностью окраски на периферии; в) частое чередование дымчатых зон. Обычно большая плотность дымчатой окраски соответствует пирамидам нарастания граней ромбоэдра и обуславливает их секториальность. Большая плотность окраски характерна также для начала каждой новой зоны.

Пример 1 (зональные дымчато-цитриновые кварцы, рис. 9). При облучении наиболее интенсивно окрашивается внутренняя зона кристаллов, менее интенсивно — средняя, а во внешней наблюдается чередование тонких окрашенных и неокрашенных зон. Внешняя зона обычно бесцветна. Границы между зонами четкие, резкие. Отмечаются индивиды кварца, в которых плотность окраски увеличивается.

Пример 2 (секториальные бесцветно-дымчатые и бесцветно-цитриновые кристаллы кварца, рис. 10). Пирамиды роста разных граней имеют неодинаковую плотность окраски. Как правило, более интенсивно окрашен основной положительный, реже отрицательный ромбоэдр, более слабо окрашена пирамида $\{10\bar{1}1\}$, а пирамиды нарастания грани трапецоэдра бывают бесцветными. В одинаковых секторах роста наиболее интенсивно окрашены в дымчатый цвет самые ранние зоны. Более поздние зоны обычно бесцветны.

Пример 3 (равномерная дымчатая окраска, рис. 11). Пирамиды роста

Рис. 10. Схема распределения дымчатой окраски в пирамидах нарастания $\{10\bar{1}1\}$ и $\{01\bar{1}1\}$ двойникового кристалла мориона [36]. Внутренние слои окрашены слабее наружных. Первоначально пирамида нарастания $\{01\bar{1}1\}$ была окрашена гуще $\{10\bar{1}1\}$, затем их окраска сравнялась, а к концу роста окраска пирамиды $\{10\bar{1}1\}$ стала гуще

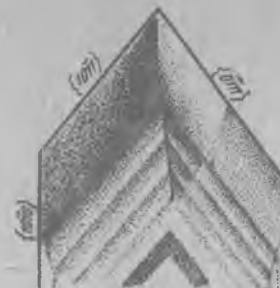


Рис. 11. Равномерная дымчатая окраска в кристалле кварца, подвергнутого γ -облучению

разных граней, а также призматические зоны окрашены равномерно, в них не наблюдается зональность, что обусловлено стабильными условиями при формировании минерала.

Таким образом, в кристаллах встречаются следующие разновидности зональной окраски: 1) равномерная, характерная для оптического кварца, свидетельствующая о стабильности условий роста; 2) с постепенно увеличивающейся плотностью к концу роста кристалла, подобное распределение дымчатой окраски указывает на возрастание щелочности хрусталеобразующих растворов; 3) с плавно уменьшающейся плотностью к головной части кристаллов, для кварца



дымчатой окраски это обуславливается понижением температуры при стабильном составе растворов; 4) ритмично чередующаяся грубо- и тонкополосчатая, свидетельствующая об изменении кислотности-щелочности растворов и поступлении примесей во времени, струйчатая, пятнистая, которая характерна для дефектных и сдвойникованных кристаллов.

Кроме кварца зонально-секториальное строение установлено в алмазах, бериллах, шпинелях, цирконе, кальците. В алмазах секториальное строение проявляется в разных частях кристалла, но наиболее часто в пирамидах граней куба в центральных зонах (зональная послонная структура по октаэдру). Зональность, обусловленная условиями роста, проявляется в неравномерном распределении примеси азота по объему минерала.

В зависимости от особенностей распределения азота в алмазах наблюдаются следующие типы внутренней морфологии [36]: а) зональный рост гранями $\{100\}$, $\{110\}$; б) скелетный рост октаэдров на начальных стадиях; в) формирование округлых поверхностей в различных по габитусу кристаллах на промежуточных стадиях с последующим зарастанием плоскими гранями.

Густоокрашенные алмазы, как правило, дефектны, а бесцветные или слабо окрашенные индивиды обычно совершенны. Природные окрашенные алмазы нередко растрескиваются при хранении на воздухе из-за внутреннего напряжения, обусловленного облучением минерала в природных условиях. Для предупреждения развития трещин алмаз изолируют от влияния влаги, помещая его в сухую среду. Более стабильные условия роста характерны для алмазов без зональности; однородные структуры характерны для октаэдрических, а неоднородные — для ромбододекаэдрических морфологических форм.

В изумрудах также отмечается зональное строение, причем в центральной части обычно однородная зеленая окраска, а во внешней части — зоны белого и серого цветов. Нередко изумруды в зависимости от содержания хрома и примеси железа имеют зеленый цвет с голубыми, желтыми или коричневыми оттенками. При содержании хрома в индивидах более 0,2% изумруды имеют густо-зеленую окраску, которая распределяется равномерно или пятнисто-зонально, секториально; выделяется тонкая и грубая зональность. Тонкая зональность может быть ритмичной или циклической. Внутри зон с грубой зональностью нередко отмечается тонкая зональность. Пятнистая окраска в изумрудах отмечается вокруг зерен хромшпинелидов, захваченных в процессе роста.

Иногда встречаются зональные кристаллы берилла с более густой окраской в центральной части, постепенно сменяющейся более светлой к периферии. Аквамарины, образованные в относительно спокойных тектонических условиях, имеют однородное строение и голубую окраску, а кристаллы из гнезд, формировавшихся в тектонически напряженных условиях, имеют зональный или ритмично-зональный состав.

Установлено, что визуально оптически гомогенные кристаллы граната зональны по составу, причем это свойство является первичным. Степень проявления зональности зависит от градиента скоростей роста. Различают: а) относительно однородные, б) слабо-зональные индивиды, содержащие включения, захваченные при быстром росте. В гранате из регионально метаморфизованных геологических образований, как правило, отмечается зональность состава вследствие небольших скоростей роста. Содержание Са, Mn в них уменьшается, а Fe увеличивается от центра к периферии кристаллов. Высокая скорость изменения температуры по сравнению со скоростью диффузии при метаморфизме приводит к образованию зональной структуры граната, в котором содержание MnO падает от ядра кристалла к периферии и возрастает в оторочке.

Зональные двухцветные пиропы установлены в кимберлитах: ранее образованный фиолетово-розовый гранат и более поздний — оранжево-красный. Внешняя зона в гранатах не всегда развита, что свидетельствует о наличии локальных изменений в интенсивности межзерновой диффузии в матрице фаз. При высокой температуре ($> 700^\circ\text{C}$) термическая диффузия в гранатах является весьма интенсивной и их состав может изменяться. В том случае, когда в гранатах наблюдается уменьшение концентрации Mn во внешних зонах кристаллов, вмещающие породы не претерпели после кристаллизации этого минерала существенных термодинамических воздействий. Индивиды с обратной зональностью отмеча-

ются в интенсивно метаморфизованных образованиях, где изменение термодинамических условий проходило постепенно. При кратковременном изменении термодинамической обстановки возникают зональные гранаты, обогащенные марганцем.

Зональность — характерная особенность кристаллов исландского шпата [20, 35].

В цирконах устанавливаются как однородные, так и зональные участки, связанные с изменением условий минерализации или проявлением наложенных процессов.

Рассмотренные немногочисленные примеры показывают, насколько важно учитывать зональность минералов при геологических исследованиях. Зональные кристаллы несут значительную информацию по онтогении минералов и термодинамическим условиям их формирования.

Приведенные данные свидетельствуют, что изучение зональности минералов дает возможность судить о режиме изменения факторов состояния минеральных систем. Для углубленного анализа этих данных рекомендуется использовать два метода: а) изучение распределения характера окраски в зональных минералах; б) изучение распределения элементов между зональными минералами и корреляционных связей между изоморфными примесями.

Необходимо отметить, что эффективным способом обработки информации, полученной при облучении минералов, является построение топологических графов, фиксирующих особенности структуры кристаллов, зон роста, явления зональности и регенерации. Быстрота построения топологических графов, их наглядность позволяют производить четкую селекцию информации, выделять топологические классы минералов, отличающихся по характеру зональности. Графы можно дополнить данными о символах граней, физических свойствах минералов. Всю топологическую информацию можно представить в виде линейного ряда символов.

Практика изучения зональности минералов метаморфических пород показывает, что в подавляющем большинстве случаев химическая зональность характерна для многих минералов, например граната, изоморфное распределение элементов в котором зависит от изменения состава минералообразующих растворов, температуры и давления. Зная изобарно-изотермическую корреляцию изменения состава минерала, можно различать зональность, сформированную вследствие только метасоматических реакций или в результате изменения температуры и давления.

Изучение микрizonaльности, секториальности минералов позволяет получить информацию о динамике кристаллизации. В частности, развитие зональных участков в гранатах отражают количество поступления петрогенных элементов и местные условия в том геологическом пространстве, в котором рос гранат. Увеличение содержания алюминия от ядра к периферии может рассматриваться как результат ряда превращений при повышенной температуре.

Изучение зональности может служить критерием при маркировке степени изограды, изменения минералов, которые чувствительны к составу кристаллов и продолжительности метаморфических процессов.

Сочетание данных, полученных после γ -облучения и рентгеновского анализа, позволяет получить принципиально новую информацию о распределении элементов-примесей в пределах минералов. В частности, геохимическая гетерогенность цирконов, устанавливаемая по характеру окраски, должна учитываться при возрастных определениях. Только в случаях однородных кристаллов определяемый возраст будет отвечать конкретному геологическому этапу и объективному возрастному отрезку. Поэтому исследование цирконов, содержащих кристаллические и метамиктные зоны, необходимо осуществлять дифференцированно.

Такие минералы, как зональные шпинели, могут служить индикаторами химических изменений базальтового расплава при его остывании. При изучении зональности в шпинелях устанавливается ценная информация о последовательности кристаллизации базальтов.

Зональность является определяющим фактором при оценке качества кристаллов, используемых в оптике, при получении полупроводников и лазерных стержней. Стабилизация процесса выращивания, предотвращение тепловых ударов, подбор растворов, использование бездефектных затравок, синтез минералов под экранами уменьшают вероятность образования дислокаций и способствуют образованию высококачественных кристаллов.

Кроме зональности в минералах часто фиксируются процессы растворения — регенерации. В однородных прозрачных кристаллах можно выделить различно окрашенные зоны, а также участки растворения и регенерации. Декорирование кристаллов при помощи γ -облучения позволяет исследовать механизм растворения-регенерации — широко распространенного явления в природе. В совершенно однородных прозрачных кварцах различных районов СССР установлены кристаллы с зонами растворения-регенерации, причем в одном индивидуе отмечено от двух до семи таких зон. Чередование процессов роста и растворения кварца наиболее характерно для дымчато-цитриновых кристаллов Урала и Алдана. Рис. 12 иллюстрирует зонально-секториальную окраску в кристаллах; растворение и регенерация проявлялись неоднократно на всех этапах роста. Регенерировавшая часть обломанных или растворенных кристаллов окрашена интенсивнее одновременно выросших с ними слоев. Наиболее часто чередование участков растворения и регенерации наблюдается в кварцах дымчато-цитриновой окраски, причем начало растворения обычно контролируется зоной дымчатой окраски, а число зон и частота увеличиваются к конечным стадиям роста. Растворение, сопровождающееся формированием воронок и конусов, начинается с вершины кристалла, а в дальнейшем захватывает весь пояс граней призмы. Отмечается большая скорость растворения цитриновых зон по сравнению с дымчатыми.

Регенерация возникших при растворении углубленных поверхностей начинается с залечивания углубления между конусами растворения и сопровождается многоглавым ростом. Характерны пирамиды регенерации пинакоида (С), имеющие ячеестое строение. Наиболее существенные дефекты в пирамиде пинакоида (С) наблюдаются на границе между пирамидами (С₁), где происходит интенсивный захват структурной примеси алюминия (усиление плотности дымчатой окраски при γ -облучении) [2]. Са-



Рис. 12. Зоны растворения и регенерации кварца, фиксируемые в облученных кристаллах

Рис. 13. Фотография γ -облученного кристалла кварца, показывающая увеличение дефектных областей в кристалле с многократными актами растворения и регенерации

ма же зоны регенерации отличаются низким содержанием структурных дефектов.

На рис. 12 показан кристалл кварца, в котором проявились акты растворения и регенерации. При росте кристалл три раза подвергался растворению и регенерации, что фиксируется по изменению облика радиационной окраски, функционально связанной со сменой состава минералообразующих растворов. Особенно резкие изменения их состава проявились после второго этапа растворения-регенерации. В анатомии кристаллов часто проявляются пирамиды регенерации. Границы между конусами ввиду многочисленного роста пинакоидальных поверхностей — место концентрации дефектов, причем наиболее дефектны зоны пирамид регенерации [2].

Второй пример, иллюстрирующий анатомию кристалла кварца, представлен на рис. 13. Наблюдается несколько этапов растворения-регенерации, проявляющихся в виде неодинаковых пирамид регенерации, отличающихся по своему облику и плотности окраски. Предшествующее регенерации растворение кристаллов было весьма интенсивным. Растворением захвачен пояс призматических граней. Конечная форма кристаллов определялась формой зон растворения. В процессе регенерации образу-

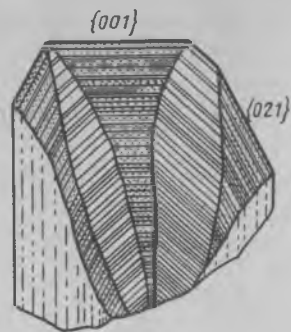


Рис. 14. Схема распределения дымчатой окраски в кристалле, сдвойнированном по дофинеюскому закону [36]. Разрез, перпендикулярный к оси c . Пирамиды нарастания $\{001\}$ и $\{021\}$ окрашены гуще. Окрашенные поля околнурены сторонами пирамид нарастания и двойниковыми границами

ются новые формы внутреннего строения минерала — пирамиды регенерации, строение которых отлично от обычных пирамид роста. Согласно данным работы [2] форма пирамид регенерации зависит от ориентировки регенерационной поверхности, от окружающих ее граней и скорости роста.

Многие кристаллы алмаза также прошли циклы роста, растворения и последующего роста. В частности, наличие округлых ромбододекаэдрических граней обычно обуславливается растворением большого по размерам кристалла, а ступенчатый тип ромбододекаэдрических граней — ростом. Иногда отмечаются криволинейные и рваные границы между контрастными зонами, возникающие при резком изменении размеров "паразитических граней" при флуктуации режима кристаллизации (перерывы или изменения скорости роста).

Грубая зональность в изумрудах нередко сопровождается зонами растворения, наличием включений флогопита по плоскостям контакта между зонами.

В голубых бериллах также отмечаются следы растворения, возникающие вследствие уменьшения концентрации или увеличения температуры растворов, что ведет к их недонасыщенности бериллием.

Явления растворения проявляются в возникновении кривогранных дипирамидальных конусовидных поверхностей, каналов и фигур травления. О наличии растворения в кристаллах свидетельствуют различные фигуры травления (комбинации грубоскульптурированных граней и кривогранных копьевидных дигексагонально-дипирамидальных поверхностей). Отмечается закругление углов и ребер кристаллов. При γ -облучении в слабо окрашенных индивидах интенсивность окраски увеличивается и благодаря этому хорошо проявляются контуры растворяющихся и залеченных в процессе роста участков кристалла. Регенерация обычно начинается с углублений между конусами растворения.

В кристаллах анальцима отмечена большая чувствительность внутренней зоны к растворению по сравнению с внешней, что приводит к удалению значительной части внутренней зоны и формированию внутри индивидов скелетообразных коробчатых образований.

Растворение гранатов обычно начинается с вершин и ребер и постепенно захватывает всю поверхность кристалла.

Приведенные данные свидетельствуют о сложной истории роста и существования разнообразных минералов — они часто подвергаются растворению и регенерации. Изменение условий кристаллизации находит яркое выражение в следах перерывов роста и растворения минералов.

Факторы, обуславливающие явления растворения-регенерации, разнообразны: изменение термобарических параметров ($P-T$ условий среды) и степени пересыщения минералообразующих растворов, тектонические подвижки, которые обычно тесно функционально связаны друг с другом. Округлая форма алмазов свидетельствует об их ксеногенной природе, т.е. они подвергались растворению при подъеме мантийных пород в верхние зоны земной коры. Проявление неоднократных актов растворения, например, в кристаллах кварца, берилла очень часто является следствием периодических изменений степени пересыщения растворов, вызванных флуктуацией давления, оказывающего значительное влияние на характер кислотности-щелочности минералообразующих растворов. Падение давления вследствие тектонических подвижек вызывает увеличение щелочности растворов и растворение минералов. Растворение связано с моментами максимальных тектонических напряжений и дислокациями. Кроме того, большое значение имеет энергия кристаллической решетки и различие в скоростях растворения неодинаковых граней. При равных размерах общей и удельной поверхностей быстрее растворяются зоны, имеющие большее число макро- и микронеоднородностей. Растворение прежде всего происходит вокруг наиболее главных кристаллографических осей минералов. В зависимости от типа растворителя, продолжительности и интенсивности травления процессы растворения ранее образованных минеральных фаз могут происходить неодинаково и с разной интенсивностью. При смене процессов растворения ростом кристалла ямка растворения залечивается быстрорастущими гранями, однако процесс регенерации на начальных этапах неустойчив, условия роста обычно восстанавливаются постепенно.

Выявляемые при γ -облучении пирамиды нарастания регенерационных поверхностей по аномалиям в распределении окраски и нарушению зонально-секториального строения индивидов позволяют судить об изменениях в условиях кристаллизации, динамике роста.

Эти данные могут иметь значение для оценки качества монокристаллов и выделения в них оптически однородных зон, которые можно использовать в оптике. Путем чередования процесса растворения и регенерации можно улучшать совершенство кристаллов в процессе их синтеза [2, 20]. Это явление обусловлено более быстрым растворением дефектных участков кристалла на каждом из повторяющихся периодов растворения.

Образование реальных кристаллов сопровождается возникновением макро- и микродефектов. К первым относятся те, размер которых больше постоянной кристаллической решетки — двойникование, мозаичность, трещиноватость [20]. Весьма показательны данные о характере окраски сдвойникованных кристаллов, которые визуализируются при декорировании их облучением.

Неравномерное окрашивание наблюдается в разных индивидах бразильских и дофинеюских (преобладают) двойников кварца. Кристаллы дымчатой окраски сдвойникованы преимущественно по дофинеюскому закону; развитие их в объеме кристаллов либо равномерное, либо преимущественно в пирамидах $\langle m \rangle$. Дофинеюские двойниковые границы

ускоряют рост граней положительного ромбоэдра и граней призмы. Даже незначительное двойникование по дофинеюскому закону благоприятствует формированию крупных индивидов, что необходимо учитывать при оценке и разбраковке кристаллов кварца. При γ -облучении окрашенные участки бывают ограничены друг от друга сторонами пирамид нарастания и двойниковыми границами, обычно наблюдается облачное или пятнистое распределение радиационной окраски [36]. Нередко границы двойника имеют ломаные геометрические очертания, строгого распределения окраски по секторам и зонам не наблюдается (см. рис. 14).

Совпадение границ дофинеюского двойника с контурами окрашенных зон характерно для первичных двойников; равномерная окраска при наличии дофинеюской двойникованности указывает на ее вторичное происхождение вследствие $\alpha - \beta$ -перехода [20, 36].

Около двойниковой границы наблюдается усиление плотности окраски вследствие того, что избыточная свободная поверхностная энергия, связанная с границами раздела между двойниками, аддитируется со свободной энергией, запасенной на радиационных дефектах. Примесные и точечные дефекты концентрируются вдоль двойниковых границ, где их концентрация значительно больше, чем в остальных зонах кварца.

В дымчато-цитриновых кварцах зоны дофинеюских двойников, проявляющиеся в виде бесформенной пятнистой окраски, приурочены к основанию кристаллов или к граням, обращенным вверх во время роста.

Более характерны для дымчато-цитриновых кварцев бразильские двойники (обычно мелкие и многочисленные), развивающиеся в пирамидах $\langle m \rangle$. Наличие бразильских двойниковых границ ускоряет рост граней гексагональной призмы. Границы бразильского двойника обычно не являются границами окрашенных зон. В аметистах отмечаются как дофинеюские (обычно в зонах r и z), так и бразильские полисинтетические двойники по призме $\langle m \rangle$. Известна предпочтительность развития дофинеюских двойников в высокотемпературных, а бразильских — в низкотемпературных кварцах.

О температуре образования кварца можно судить по форме швов дофинеюских двойников, фиксируемых при облучении. Форма рисунка двойника в виде трилистника на срезах, перпендикулярных к оптической оси, характерна для низкотемпературного кварца, а наличие извилистых линий указывает на более высокую температуру минералообразования [20, 36].

При анализе результатов γ -облучения кварца необходимо учитывать, что наблюдаются три генетических типа двойников: зарождения, кристаллизации и деформации. Первые обуславливаются дефектным строением затравки, вторые возникают в процессе роста кристаллов. Третьи возникают вследствие механических воздействий на кристалл как в процессе роста, так и после его окончания.

Отмечается определенная связь между развитием дофинеюских двойников и мозаичностью, которые сопутствуют друг другу, являясь следствием общей причины — гетерогенного характера кварцобразующих сильно пересыщенных кремнеземом растворов. Мозаичность кварца, лег-

ко устанавливаемая при облучении по появлению струйчатости в окраске, обусловлена ростом множества субиндивидов, которые повернуты друг относительно друга. Субиндивиды обычно ограничены гранями гексагональной призмы, ромбоэдров, рядом индукционных граней, отвечающих тригональным призмам и трапецеэдрам сложных символов [20, 36].

Различают унаследованную, кристаллизационную и деформационную мозаичность. Последняя может развиваться по объему всего кристалла, в некоторых пирамидах нарастания или только в узких зонах роста. На развитие мозаичности влияют неправильные условия роста минералов, напряжения, возникшие в кристаллических решетках.

Изучение внутреннего строения кристаллов с помощью γ -облучения позволяет выявлять особенности распределения блоков мозаики, относя их к тому или иному типу, и тем самым выявлять наиболее рациональные способы извлечения однородных частей кристаллов.

Облучение помогает устанавливать границы линий скольжения и мозаичность блоков. При этом необходимо учитывать, что кристаллы дымчатой окраски, как правило, обладают мозаичным строением, выходы границ блоков мозаики отмечаются на гранях основных ромбоэдров со струйчатым распределением окраски. Обычно интенсивно мозаичные кристаллы имеют небольшую плотность окраски. В кварцах с дымчато-цитриновой окраской отмечается унаследованная быстро выклинивающаяся мозаичность, локализуемая в основании кристаллов, а для аметистов характерна грубая блочность, обусловленная дефектностью затравки.

Мозаичность роста, выявляемая облучением, может служить признаком кристаллизации кварца в гетерогенных неустойчивых условиях — в пересыщенных кремнеземом растворах, обогащенных примесями. Появление крупных мозаичных оболочек в кристаллах может быть обусловлено быстрой кристаллизацией в связи с резкими пересыщениями минералообразующих растворов, вызванными разгерметизацией полостей при флуктуации тектонических подвижек.

Радиационные дефекты в минералах подвергаются преимущественно му растворению при травлении. При этом возникают характерные фигуры травления — треки, форма сечения которых для каждого типа минерала различна. Различия в структуре минерала, даже принадлежащего одной группе, находят свое отражение в форме ямок и фигур травления, наблюдаемых на одинаково ориентированных плоскостях [67]. Форма поперечных сечений треков в одних и тех же минералах (с одинаковой структурой) из различных образований довольно стабильна. Согласно данным работы [67] в мусковите сечение трека имеет форму ромба, в биотите и флогопите — треугольника и шестиугольника, в лепидолите — эллипса, в цинвальдите — асимметричного шестиугольника.

Разнообразие форм фигур травления в слюдах определяется также различным характером заполнения октаэдрических узлов в кристаллической решетке, разной степенью гидратации минерала и неодинаковым содержанием примесей [62, 67]. В частности, фигуры травления литиевых биотитов имеют более вытянутые треугольники, чем индивиды, не

содержащие этого элемента. Различие в форме поперечного сечения треков можно использовать для выделения всех групп слюды в пределах мелких индивидов, что затруднительно при рентгеноструктурном анализе.

По трекам можно судить о характере заполнения октаэдрических пустот в минералах. Декорируемые при травлении узоры на плоскостях спайности слюды, обусловленные присутствием первичных дислокаций, позволяют определять направление роста кристаллов.

При технологической переработке слюды по узорчатости можно визуально выявлять и удалять дефектные участки, которые содержат много дислокаций.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что реальные минеральные фазы следует рассматривать как сложные микро- и макрогетерогенные функциональные системы, состоящие из областей с различной структурой. Свойства кристаллов в различных локальных участках могут значительно отличаться друг от друга. Зонально-секториальное строение кристаллов, выявляемое облучением, передает информацию, закодированную в структуре минералов. Смена зон роста, содержащих разные концентрации структурных примесей, обусловлена периодическим изменением факторов, влияющих на однородность среды кристаллизации (концентрации примесей в минералообразующих растворах, степени их пересыщения, температуры, давления, кислотности-щелочности растворов). Анатомия кристалла — это проявление анизотропии его атомной структуры, изменчивости условий образования во времени и анизотропии среды кристаллизации [20]. В связи с тем, чем обусловлена та или иная окраска, можно проследить эволюцию обусловившей ее среды, определить направление минералообразующих растворов, их изменение во времени и пространстве.

Выявляемая облучением анатомия кристаллов свидетельствует о сложной истории роста многих минералов (алмаза, кварца), в ходе которой кристаллы неоднократно изменяли свою форму, подвергались растворению и регенерации.

Представления об однородном строении кристаллов являются лишь аппроксимацией. Внешне однородные индивиды при облучении характеризуются проявлением неоднородности, мерой которых является контрастность различий строения и состава, отчетливо проявляющихся в окраске минералов. И только некоторые индивиды, образующиеся в стабильных условиях, являются относительно однородными с равномерной окраской по объему кристалла. По параметрам элементов неоднородности различают [49]: а) относительно однородные, б) резко неоднородные (с грубо-, тонко- и ультратонкой неоднородностью).

Структура и свойства неоднородностей могут быть изучены при помощи γ -облучения, которое является топографическим методом, позволяющим сопоставлять конкретные свойства минералов с локальными дефектами. По картинам декорирования могут быть визуализированы элементы внутренней структуры, выделены сингенетические, протогенетические и эпигенетические неоднородности. Таким образом, интерпретация картин декорирования — это отражение этапов кристаллизации на разных

стадиях, она важна для расшифровки механизма процессов минералообразования.

Этапы кристаллизации запрограммированы в реальной структуре кристаллов. Сингенетические неоднородности возникают в процессе роста минералов. Неоднородность обусловлена изменением во времени условий минералообразования (зональности, секториальности), концентрацией примесей в растворах и их кислотностью-щелочностью. С резким изменением режима давления связана неоднородность зон расщепленного роста, особенно в минералах, образованных в условиях малых глубин. К элементам сингенетической неоднородности относится свилеватость и мозаичность минералов.

При проявлении наложенных процессов элементы неоднородности минералов изменяются, формируется эпигенетическая неоднородность, главным образом за счет диффузионных и тектонических процессов. Действием относительно поздних растворов может быть объяснено образование радиационно-устойчивых зон в кварце (явление термодиффузии). Области скопления диффундирующих элементов-примесей являются обычно периферические части минералов.

К эпигенетическим относятся неоднородности, проявляющиеся в виде мозаичности в кристаллах. Протогенетическая неоднородность характерна для минералов и агрегатов, образованных при участии коллоидных растворов, а γ -облучение позволяет фиксировать эти неоднородности. При γ -облучении метасоматитов из приповерхностных золоторудных месторождений отчетливо выявляются зоны (по плотности окраски) в виде темных волокон — следов сферических глобулей в кварце. Таким образом, процессы, приводящие к возникновению неоднородностей, разнообразны. Главными из них являются смена условий минералообразования (состава, температуры, давления), различная адсорбционная способность граней растущего минерала для разных примесей.

К факторам неоднородности относится периодическое изменение изоморфной емкости минерала, перераспределение примесей в твердом состоянии. Установлено, что чем больше элементов различных форм присутствует в минерале (зональностей, секториальностей, регенерации), тем сложнее история его роста и значительнее колебания физико-химических параметров кристаллизации. Отметим, что зональность может быть обусловлена не только изменением во времени условий минералообразования (температуры, давления, состава среды), но и самим механизмом роста. Образование кристалла — это сложная функциональная система, включающая акты зарождения, роста (с пульсацией граней) и наложенных процессов.

Разделение несовершенств и дислокаций в кристаллах на сингенетические и эпигенетические весьма важно, так как позволяет судить не только об условиях образования, но и существования минералов. Сингенетические несовершенства образуются в минералах одновременно с их ростом на всем протяжении периода его формирования. Природа несовершенства кристаллов на стадии их формирования в процессе роста определяется несовершенством укладки кристаллов по объему кристалла в целом и на гранях растущего многогранника [20]. Многие реальные кристаллы, на-

зываемые монокристаллами, в действительности являются поликристаллами.

Сингенетические несовершенства проявляют себя на эпигенетических стадиях. К последним относятся те, которые развиваются после полного формирования кристаллов. В течение последующей своей истории минералы оказываются в иных непостоянных физико-химических условиях и подвергаются изменениям. При этом иногда происходит разрушение старой фазы и образование на ее месте новой или деформация и растворение кристаллов. Перестройка одной модификации в кристаллы другой совершается в различных зонах первоначального минерала, обычно в местах концентрации дефектов, с различной скоростью.

В заключение следует отметить, что γ -облучение — один из наиболее перспективных методов изучения внутренней анатомии минералов, он позволяет исследовать историю их роста и изменения под действием наложенных процессов.

2.3. ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

В результате воздействия различных видов облучения оптические, электрические, физико-химические, магнитные, механические свойства минералов изменяются. Эти свойства определяются состоянием кристаллической структуры, а также наличием дефектов в минералах (вакансий, межузельных атомов и элементов-примесей, дислокаций). Как было отмечено ранее, радиационные изменения в минералах определяются поглощенной дозой. Собственная радиоактивность минералов оказывает влияние на их каталитические свойства. При воздействии γ -квантов электронное равновесие в минералах нарушается. При действии потока нейтронов в минеральных фазах возникают повреждения кристаллической структуры — плавление, рекристаллизация и расширение решетки.

На радиационную стойкость кристаллов большое влияние оказывает характер химической связи. Менее чувствительны к радиационным нарушениям минералы, характеризующиеся более высокой симметрией и плотной упаковкой. По мере накопления повреждений радиационное упрочнение стабилизируется, что обуславливается равновесием между возникающими группами точечных дефектов и их разрушением. Радиационная стойкость увеличивается под влиянием радиационного допинга (предварительного облучения минералов электронами без отжига или с последующим отжигом для удаления некоторых радиационных дефектов).

Изменение оптических свойств минералов при облучении несет в себе информацию о радиационных дефектах, их концентрации и особенностях строения. Изолированные радиационные дефекты обуславливают появление новых полос оптического поглощения, связанных с электронными переходами. Интенсивность полос оптического поглощения обычно возрастает с увеличением дозы облучения вплоть до насыщения. Радиационное воздействие на минералы, как правило, приводит к увеличению показателей преломления кристаллов, что симбатно с изменением концентрации радиационно-окисленного Fe^{3+} [23, 24].

Одним из типоморфных признаков минералов является метрика решетки, которая меняется достаточно заметно (обычно в третьем и четвер-

том знаке после запятой) при радиационных воздействиях (особенно при фазовых переходах в кристаллах). При облучении мусковита электронами ($> 3 \cdot 10^{12}$ эрг/см²) возрастает параметр решетки, а при увеличении дозы ($> 10^{13}$ эрг/см²) этот параметр уменьшается [48, 53, 54]. Наиболее резкие изменения параметров решетки наблюдаются в том случае, когда при нейтронном облучении простые дефекты (вакансии и межузельные атомы), взаимодействуя друг с другом, превращаются в сложные дефекты — кластеры. При высоких дозах облучения происходит упорядочение в расположении радиационных дефектов с образованием суперрешеток.

Длительно существующие структурные изменения в решетке оказывают наиболее сильное влияние на растворение (облегчается переход ионов минералов в жидкую фазу). Значительное влияние на растворение оказывают макродефекты поверхности, возникающие при облучении ямки, бугорки роста, радиационное растрескивание, что весьма важно при флотационных процессах.

При воздействии облучения (особенно при малых дозах) на минералы изменяется их микротвердость. Наиболее отчетливо показатели микротвердости изменяются при реакторном облучении кристаллов.

Накопление радиационного отжига (при больших дозах) проявляется в равновесии между скоростями генерации и снятия нарушений. Эффекты упрочнения, возникающие в процессе облучения, зависят от вида, дозы, температуры облучения. Послерadiационный отжиг металлических минералов обуславливает дополнительное увеличение микротвердости по сравнению с ее значением непосредственно после облучения. В частности, послерadiационный отжиг в течение 1 ч при 150–220 °C увеличивает микротвердость ниобия вследствие образования комплекса дефектов, являющихся более прочными барьерами для мигрирующих дислокаций, чем в случае обычного радиационного упрочнения [53, 97]. В результате миграции точечных дефектов к радиационно-наведенным образуются новые кластеры. Электронное облучение выполняет стабилизирующую роль в результате создания избыточных вакансий, что приводит к резкому ускорению диффузионных процессов.

Анизотропия изменения микротвердости при облучении связана с особенностями структуры атомных слоев по неодинаковым кристаллографическим направлениям, а также с энергией межатомных связей.

Существенное изменение микротвердости минералов наблюдается при действии на них нейтронного облучения и потока электронов. Характерно, что для фосфорита и доломита конечное равновесие значений микротвердости достигается уже через 5 мин под действием нейтронного или через 30 мин электронного облучения [65]. В метамиктных цирконах твердость уменьшается.

Микротвердость шпинелей при γ -облучении до мощности экспозиционной дозы 0,5 А/кг изменяется, дальнейшее облучение лишь незначительно влияет на твердость. В индивидах, обогащенных железом, минимум микротвердости наблюдается при мощности экспозиционной дозы 0,7 А/кг. Дальнейшее облучение шпинелей приводит к возрастанию микротвердости. Увеличение микротвердости при нейтронном облучении

кристаллов окиси лития происходит за счет стимулированного наклепа кристаллов. Микротвердость слюд после электронного облучения возрастает и достигает максимальных значений у мусковита [53, 54]. При радиационном воздействии на кристаллическую решетку слюд происходит отрыв протона от группы OH из октаэдрического слоя, это приводит к увеличению отрицательного заряда слоя [53]. При облучении происходит усиление связей калия с кислородом, что и увеличивает микротвердость слюд.

Микродефекты решетки, связанные с естественным облучением флюорита, понижают их твердость. Разновидности, окрашенные в черный цвет, с повышенным содержанием урана характеризуются наибольшей плотностью микродефектов и поэтому обладают наибольшей хрупкостью. Микротвердость флюоритов при искусственном облучении увеличивается пропорционально дозе (времени) облучения. Упрочнение, вызванное облучением, в результате отжига (650°C) NaCl снижается в результате уменьшения числа структурных дефектов, которые ответственны за повышение микротвердости [53]. Необходимо отметить, что природа явлений радиационного упрочнения сложна и пока однозначно не установлена.

Облучение оказывает значительное влияние на фотоэлектрические свойства минералов и их спектральные характеристики вследствие локализации в кристаллах электронных состояний, обусловленных радиационными дефектами. Поэтому изменения показателей фотопроводности наиболее отчетливы в индивидах с высокой концентрацией разупорядоченных зон. Чувствительны к облучению и рекомбинационные свойства минералов; даже при незначительных радиационных воздействиях время жизни неравновесных носителей зарядов уменьшается. Во внутренних полях рекомбинация неравновесных дырок и электронов затруднена, время жизни резко возрастает, после прекращения светового воздействия повышенная проводимость сохраняется длительное время [6]. В связи с наличием разупорядоченных областей при облучении нейтронами кремния в последнем увеличивается фоточувствительность.

Изменение магнитных свойств минералов при облучении связано с генерацией в кристаллах парамагнитных радиационных центров, локализуемых неспаренные электроны. Изменение парамагнитной восприимчивости в минералах происходит вследствие окисления железа при облучении. Так, наблюдается уменьшение магнитной восприимчивости хлоритов и роговых обманок при γ -облучении (обусловлено ростом дефектности структуры, а также является следствием формирования ионов Fe^{3+} в спин-спаренном состоянии). При отжиге (470°C) наблюдается упорядочение структуры и восстановление исходных показателей магнитных свойств (восстановление ионов Fe^{3+} до Fe^{2+}).

При облучении минералов вследствие возникновения радиационных дефектов наблюдается изменение их электрических свойств. Облучение нейтронами корунда и кварца увеличивает их электропроводность; обратная тенденция характерна для графита.

Электрические свойства полупроводниковых минералов чувствительны к бомбардировке частицами большой энергии и зависят от продолжительности облучения. При увеличении времени облучения в минералах наблю-

дается изменение электронной проводимости на дырочную. Главным фактором, обуславливающим изменение проводимости, является изменение концентрации и в меньшей мере подвижности свободных носителей заряда в образце. При γ -облучении сульфидов за счет радиационной адсорбции O_2 , N сопротивление в начале облучения падает, а при увеличении дозы облучения — возрастает [65]. Нередко при облучении минералов наблюдается инверсия типа проводимости.

С ростом интенсивности облучения коэффициент электропроводности стремится к определенному для данного минерала значению (например, *n*- и *p*-тип проводимости, при длительном облучении Ge переходит в *p*-тип с высокой концентрацией дефектов). При воздействии энергии, недостаточной для перехода в зону проводимости, в валентной зоне может появиться положительная дырка, вызывающая дырочную проводимость.

Особенно резкие изменения электропроводности наблюдаются при облучении минералов нейтронами вследствие формирования в кристаллах разупорядоченных зон (макродефектов). При небольшой концентрации дефектов уменьшается эффективная площадь сечения образца при прохождении электрического тока, а при высоких концентрациях в минералах возникают сложные потенциальные барьеры. В природных образованиях примеси способны придать полупроводниковые свойства многим минералам, особенно при нагревании в зонах метасоматоза, которые в масштабе геологических периодов могут проводить энергичную электрогеологическую работу. При облучении полупроводниковых минералов (пирита, герсдорфита, ульманита, марказита) нейтронами наблюдается изменение их электропроводности и типа проводимости, а вследствие появления избыточных электронов увеличивается каталитическая активность (например, при облучении цинкита). При введении в решетку минералов группы OH в результате связывания двухвалентных примесей в катионной подрешетке в минеральных фазах уменьшается электропроводность на несколько порядков. При облучении природных мусковитов электропроводность снижается вследствие радиационно-индуцированных процессов окисления Fe^{2+} и изменения степени гидратации [48, 53, 54]. Радиационную обработку слюд можно использовать в качестве технологического приема для улучшения их электрофизических характеристик.

Изменения электрических характеристик при радиационных воздействиях обратимы, отжиг минералов приводит к восстановлению первоначальных свойств. Наибольшие изменения электрических свойств имеют место для природных кварцев, в которых отсутствует неструктурная примесь. Последняя подавляет радиационно-стимулированную диффузию щелочных ионов.

Электропроводность и диэлектрические потери в кварце определяются в значительной мере присутствием щелочных элементов. Введение солей лития в раствор при синтезе кристаллов увеличивает добротность кварца в несколько раз. Увеличение концентрации дефектов в кварце при γ -облучении приводит к росту значений температуры, при которой начинает возрастать диэлектрическая проницаемость [4]. В кварце при γ -об-

лучении возрастают диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь, увеличивается низкотемпературное удельное сопротивление вследствие дополнительных поляризационных процессов. Названные температурные зависимости можно использовать для изучения радиационных повреждений в кварце, вызванных ионизирующим облучением.

Радиационная проводимость линейно зависит от интенсивности облучения. Естественное и искусственное облучение оказывает влияние на э.д.с. пиритов, в которых вблизи радиоактивных зон изменяется знак проводимости. Путем определения э.д.с. пиритов можно прогнозировать нахождение радиоактивных руд. Даже сравнительно непродолжительное облучение в реакторе повышает напряжение текучести Cu, Ni, Fe, Nb и их сплавов в несколько раз, а предел прочности до 1,7 раз.

Таким образом, изменения физических свойств минералов зависят от условий облучения, свойств самого материала, а также от послерадиационного отжига.

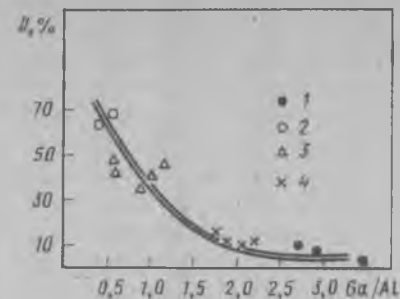
2.4. ОБЛУЧЕНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В МИНЕРАЛАХ

Охарактеризованные выше особенности внутреннего строения и анатомии минералов зависят от состава и форм вхождения в них примесных элементов.

Наиболее детально связь окраски и содержания элементов-примесей изучена в кварце. Проведены исследования по распределению примесей в кварце хрусталеносных жил (500 анализов). Мелкие сколки кварца обрабатывались в кипящей соляной кислоте для очистки от загрязнения. Термодробление и истирание проводились в специальных агатовых ступках под колпаком. Алюминий, титан, германий определяли методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Измерение относительного содержания названных элементов проводилось после облучения кварца (источник ^{60}Co , интенсивность 0,7 А/кг). Установлено, что интенсивность линий ЭПР и число алюминиевых центров коррелирует с плотностью дымчатой окраски облученных кристаллов кварца. Наблюдается прямая зависимость между температурой гомогенизации газовой-жидких включений в кварце и содержанием алюминия. По мере понижения температуры кристаллизации кварца интенсивность линий ЭПР уменьшается, при этом общее количество алюминия по данным спектрального анализа также уменьшается. Относительная интенсивность сигналов ЭПР увеличивается в кварце с ростом суммарного содержания примесей. Значительное влияние на относительное содержание алюминиевых центров в кристаллах кварца оказывает состав вмещающих пород. В кристаллах из кварцевых жил, локализирующихся в кварцитах, относительное значение интенсивности ЭПР колеблется от 30 до 53 усл. ед. Несколько меньшие значения интенсивности линий ЭПР характерны для кристаллов кварца, локализирующихся в сланцах (дымчатые кристаллы) и гранитах (дымчато-цитриновые кристаллы). В сланцах локализируются кварцевые жилы с хрустальными гнездами с оптически радиационно-устойчивыми кристаллами квар-

Рис. 15. Интенсивность (плотность) окраски в кварце различного типа и отношения галлия к алюминию (по оси ординат нанесено относительное потемнение пластинок кварца при γ -облучении, мощность экспозиционной дозы 0,7 А/кг, по оси абсцисс — отношение галлия к алюминию):

1 — радиационно-устойчивые кристаллы кварца; 2 — дымчатые кристаллы; 3 — цитриновые кристаллы; 4 — аметисты или слабо окрашенные кристаллы



ца, для которых характерны очень низкие значения интенсивности линий ЭПР (до 12 усл. ед.). Наиболее высокие концентрации алюминия наблюдаются в кварце из жил в амфиболитах. Для оценки изменения условий роста во времени, особенно при изучении зональной структуры, эффективно применение метода ЭПР для определения типа и концентрации структурных примесей.

Установлено, что в пределах одного монокристалла значения интенсивности ЭПР в большинстве исследованных образцов неоднородны. Показателем степени неоднородности распределения структурной примеси алюминия для определенных объектов нами принята величина максимального и минимального значения интенсивности линий ЭПР: В большинстве случаев установлено, что чем меньше количество алюминия в кварце, тем более равномерно распределение этой примеси на всем протяжении кристалла. Постепенное и плавное изменение интенсивности линий ЭПР характерно для однородно окрашенных образцов (в дымчатый или только цитриновый цвет). Установлено уменьшение структурной примеси алюминия в более поздних зонах кристаллов.

Количество алюминия в кварце в значительной мере может зависеть не только от первичной обогащенности вмещающих пород алюминием, но и от особенностей состава породообразующих минералов гидротермально измененных пород (хлорита, серицита), способствующих или, наоборот, препятствующих рассеянию его в кристаллической решетке кварца. В породах, содержащих значительное количество хлорита (главного концентратора алюминия), образуются более чистые кристаллы, характеризующиеся пониженным содержанием алюминия. Особенно благоприятные условия для образования кристаллов с небольшим количеством алюминия наблюдаются при наличии контрастных вмещающих пород.

Наиболее низкое содержание алюминия в кристаллах Урала. К числу участков, в которых установлено содержание алюминия менее $2 \cdot 10^{-3}\%$, относятся объекты Урала, залегающие в сланцах и кварцитах (являются сырьем, используемым для производства оптического стекла). Больше алюминия обнаружено в кристаллах Алдана и Памира ($7-20$) $\times 10^{-3}\%$.

Приведенные данные показывают, что основными факторами, обуславливающими распределение в кварце структурной примеси алюминия, являются состав вмещающих пород, температура и особенности гидротермального метаморфизма.

Обращает на себя внимание региональное различие в содержании натрия в кристаллах кварца. Наиболее высокое среднее содержание натрия установлено в кристаллах кварца Памира (до $70 \cdot 10^{-3} \%$) при среднем содержании ($20 \cdot 10^{-3} \%$), что обуславливается наличием в газовой-жидких включениях галита и сильвина. В кристаллах кварца Урала среднее содержание натрия $5,5 \cdot 10^{-3} \%$, Алдана — $3,0 \cdot 10^{-3} \%$. Значительно меньше натрия в кварце Казахстана, Бразилии и Китая. В пределах одной провинции повышение концентрации натрия в кристаллах наблюдается с увеличением в них структурной примеси алюминия.

В литературе очень мало сведений о распределении галлия в кварце. Галлиевые центры были открыты и изучены в искусственных кристаллах кварца, выращенных в слабокислых фторсодержащих растворах [4].

Установлено, что галлий изоморфно замещает Si^{4+} . Ионами-компенсаторами для галлия являются ОН-группы, присутствие которых фиксируется методом инфракрасной спектроскопии. В связи с тем что в структуре кварца входит также алюминий, в минерале наблюдаются различные ионы-компенсаторы — натрий, литий, а также водород.

Установлено, что галлий и алюминий в магматическом и гидротермальном кварце распределены неравномерно. В кварце из гранитов Урала и Алдана зафиксировано высокое содержание галлия, а отношение $Ga/Al > 1$. В высокотемпературных кварцах, размещенных в породах амфиболитовой фации метаморфизма, содержание галлия значительно меньше, чем в первом, однако отношение Ga/Al равно 0,96. В гидротермальном жильном кварце из миароловых (камерных) пегматитов содержание галлия не превышает $3,2 \cdot 10^{-5} \%$ и в среднем составляет $2,7 \cdot 10^{-5} \%$. Отношение галлия к алюминию колеблется от 0,4 до 0,8. Одновременно обращает на себя внимание относительно повышенное содержание галлия в кварцах Памира. Галлий-алюминиевое отношение в более высокотемпературных (магматических) кварцах выше, чем в кварце гидротермального типа.

Наибольшее количество определений галлия произведено в кристаллах кварца из хрусталеносных кварцевых жил. Весьма показательны данные по сопоставлению содержания галлия и алюминия в кварце с характером окраски в минерале при воздействии γ -облучения. При этом в кристаллах кварца возникла дымчатая, цитриновая или дымчато-цитриновая окраска. Некоторые разновидности кварца после облучения остались бесцветными.

Увеличение галлий-алюминиевого отношения в кристаллах наблюдается при уменьшении плотности дымчатой окраски (рис. 15). Кварц из некоторых районов Памира, характеризующийся высокой степенью радиационного потемнения, имеет сравнительно низкое галлий-алюминиевое отношение (0,62). В цитринах отношение галлия к алюминию выше и достигает единицы.

Наиболее высокое отношение рассматриваемых элементов зафиксировано в неокрашенных разновидностях кварца, а также в аметистах. В аметистах Памира, Урала, Алдана, Казахстана отношение галлия к алюминию колеблется от 2,6 до 3,3. Наиболее высокая концентрация галлия установлена в аметистах Алдана (от 4,6 до 8,8%). В изученных кристаллах кварца содержание галлия, а также галлий-алюминиевое отношение

увеличиваются в последовательности: дымчатый кварц — цитриновый кварц — аметист — бесцветный (радиационно-устойчивый) кварц.

Можно считать, что обогащенные водородом радиационно-устойчивые кристаллы, аметисты и цитрины образовались в относительно менее щелочных системах и поэтому содержат высокую концентрацию галлия. Эти результаты согласуются с экспериментами о предпочтительном вхождении галлия в кварц при кристаллизации его в нейтральных растворах [4].

Результаты проведенных исследований свидетельствуют также о региональном отличии содержания галлия в кристаллах кварца. В бесцветных, дымчатых цитриновых кристаллах и аметистах Алдана и Урала установлены максимальные концентрации галлия. Несколько меньше галлия фиксируется в кристаллах Памира. Минимальное содержание этого элемента типично для монокристаллов кварца Казахстана. Это свидетельствует о том, что для накопления галлия в кварце решающее значение имеет не только процесс их формирования (магматический, гидротермальный), но и принадлежность к определенной минерагенической провинции.

Изучено распределение галлия во вмещающих породах основных объектов. Какой-либо четкой зависимости между содержанием галлия во вмещающих кварцевые жилы породах и кристаллах кварца не установлено. Однако обращает на себя внимание преимущественная концентрация кварцевых жил с кристаллами кварца с цитриновой окраской в кварцитах. В этом случае вмещающие породы (кварциты) косвенно влияют на увеличение содержания галлия в кварце.

Определенное влияние на соотношение алюминия и галлия в кварце оказывают процессы гидротермального метаморфизма. В кристаллах кварца из гнезд, локализованных в интенсивно хлоритизированных сланцах, отмечается более высокая концентрация как галлия, так и отношения Ga/Al . Процесс изменения вмещающих пород (сланцев) сопровождался хлоритизацией, образующейся ранее или одновременно с формированием кристаллов кварца. Основная масса алюминия расходовалась на формирование хлорита, что обусловило уменьшение его содержания в растворе и в кристаллах кварца.

Определение содержания галлия в минералах гнездового выполнения показало, что наиболее высокие концентрации галлия установлены в полевых шпатах (до $280 \cdot 10^{-5} \%$), сериците $[(210-280) \cdot 10^{-5} \%$]. Кристаллы кварца содержат меньше галлия, когда они ассоциируют с названными минералами, являющимися концентраторами этого элемента.

Изучено изменение распределения галлия и алюминия по объему кристаллов кварца (рис. 16). Для этих целей из различных зон кристаллов кварца выпиливаются образцы примерно одинакового объема и массы (до 5 шт.). Увеличение содержания галлия наблюдается от ранних зон роста кристаллов к поздним, и соответственно увеличивается отношение галлия к алюминию.

Образование характеризуемого природного кварца от ранних зон роста к поздним происходило в условиях постепенного и плавного понижения температуры. Однако несмотря на это содержание галлия в поздних зонах роста кварца больше, чем в ранних. В поздних зонах преобла-

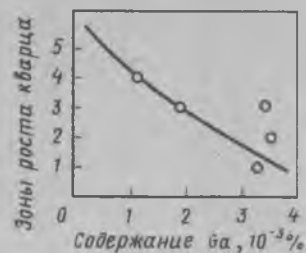


Рис. 16. Изменение содержания галлия по зонам (указаны цифрами на рисунке справа), роста кристаллов кварца

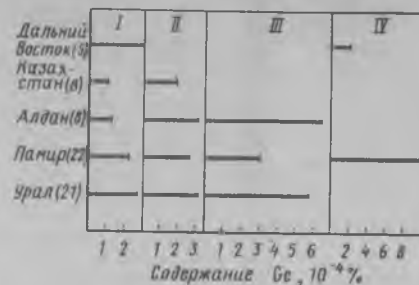


Рис. 17. Содержание германия в жильном кварце из различных зон метаморфизма:

I — серпидит-хлоритовая фация метаморфизма; II — хлорит-биотитовая; III — эпидот-амфиболитовая; IV — амфиболитовая (в скобках указано число проб)

дает цитриновая окраска. Видимо, решающим фактором, определяющим вхождение галлия в структуру кварца, является не температура, а изменение химического состава гидротермальных растворов, о чем свидетельствует смена дымчатой окраски цитриновой.

В кристаллах кварца с ритмично меняющимися дымчатыми и цитриновыми зонами отмечается некоторое увеличение содержания галлия в последних.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют, что содержание галлия может служить чувствительным геохимическим индикатором. На основании изучения его распределения можно косвенно судить об изменении состава растворов при образовании кристаллов кварца.

До недавнего времени сам факт присутствия германия в кварце подвергался сомнению. Определение элемента в кварце проводили колориметрическим методом с чувствительностью $10^{-5}\%$ и при помощи ЭПР. Всего было проанализировано 320 образцов. В кварце из гранитов зафиксировано максимальное содержание германия $[(40-60) \cdot 10^{-4}\%]$. В кварце из гранитогайсов, образованных в результате метаморфизма и гранитизации вмещающих пород, содержание германия значительно меньше и колеблется от $13 \cdot 10^{-4}$ до $5,3 \cdot 10^{-4}\%$. В кварце из пегматитов концентрация германия составляет в среднем $4,3 \cdot 10^{-3}\%$ при максимальном содержании $7,1 \cdot 10^{-3}\%$ (Казахстан). В кварце из грейзенов отмечается небольшое содержание германия ($3,5 \cdot 10^{-4}\%$), хотя в сопутствующих минералах — топазах — отмечается аномально высокая концентрация германия. Один из двух конкурирующих минералов (топаз) образовался раньше, связывая большую часть германия из пневматолитово-гидротермальных растворов.

Германий в гидротермальных кварцах распределяется неравномерно. Весьма интересные данные были получены при изучении распределения германия в жильном кварце, концентрирующемся в породах различной степени метаморфизма. Результаты анализов кварца на германий из пород различных зон метаморфизма иллюстрирует рис. 17. Наблюдается понижение содержания германия ($10^{-4}\%$) в кварце из зон метаморфизма

в такой последовательности: амфиболитовая (4,8) — эпидот-амфиболитовая (3,3) — хлорит-биотитовая (3,1) — серпидит-хлоритовая (2,8) фации. При понижении степени метаморфизма вмещающих пород и залегающих в них кварцевых жил содержание германия в последних уменьшается. Вероятно, при увеличении степени метаморфизма создаются благоприятные условия для внедрения германия в структуру кварца.

Кварцы Патомского нагорья (Забайкалье), залегающие в породах амфиболитовой фации метаморфизма, характеризуются максимальным содержанием германия. В кварце из миароловых ("камерных") пегматитов содержание германия $(3,0-3,9) \cdot 10^{-4}\%$, в жильном гидротермальном кварце содержание германия $(1,8-2,0) \cdot 10^{-4}\%$. Относительно повышенное содержание германия характерно для золоторудных кварцев.

Известно, что в структуру кварца кроме германия входят различные ионы-компенсаторы. Количество последних зависит от особенностей химического состава растворов, из которых происходила кристаллизация кварца [9]. Поэтому представляло интерес изучить характер распределения германия в кварце, локализующегося в одном регионе и образованного в довольно близких интервалах температуры ($340-420^\circ\text{C}$).

Проведены определения германия в жильном кварце из Сарезско-Пшартской структурно-фациальной зоны Восточного Памира. Для восстановления радиационной окраски проведено γ -облучение пластин кварца (мощность экспозиционной дозы $1,8 \text{ А/кг}$). При этом кварц приобрел дымчатую или цитриновую окраску, некоторые образцы остались бесцветными. Содержание германия в кварце устанавливается $(1,3-4,0) \times 10^{-4}\%$ при среднем содержании $2 \cdot 10^{-4}\%$. Однако кварцы, приобретающие после γ -облучения дымчатую окраску, характеризуются наличием меньшего количества германия по сравнению с дымчато-цитриновыми и цитриновыми разновидностями.

При уменьшении щелочности растворов создаются благоприятные условия для концентрации германия в кварце.

В основном определение германия было выполнено в кристаллах из хрусталеносных жил. Относительное содержание германиевых центров определялось методом ЭПР. Эти центры, образующиеся в кристаллах после γ -облучения представляют собой электроны, захваченные на тетрадрах, в которых ионы кремния замещены ионами германия. При компенсации отрицательного заряда комплекса $(\text{GeO}_4)^{5-}$ близкорасположенным положительным ионом натрия, лития или водорода образуется стабильный германиево-щелочной центр (при температуре 20°C) [48]. Если вблизи центра $(\text{GeO}_4)^{5-}$ нет компенсирующих щелочных ионов, то такой центр является нестабильным — короткоживущим [4, 9].

Исследование спектров ЭПР природных кристаллов позволило установить в некоторых из них германиевые центры со щелочными (в основном литиевыми) ионами-компенсаторами. Наиболее высокие значения интенсивности германиевых линий ЭПР присущи кристаллам Урала (3–10 усл.ед.). В этих кварцах установлена связь германия с литием и водородом. Кроме того, в кварце наблюдаются короткоживущие германиевые центры, устойчивые при 77 K ($20-22$ усл. ед.). Последние типичны для кварца участков месторождения № 1 (Урал). В дымчато-цитри-

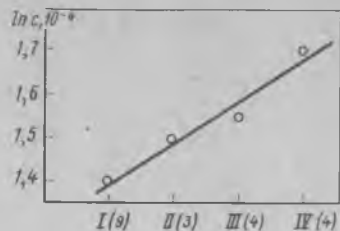


Рис. 18. Распределение германия (логарифм концентрации $\ln c$) различной окраски:

I — дымчатые; II — дымчато-цитриновые; III — цитриновые; IV — аметистовые (в скобках указано число проб)

новых кристаллах Памира методом ЭПР обнаружены германиевые центры (слабой интенсивности), связанные со щелочными ионами.

Относительное содержание германия уменьшается от ранних зон к поздним. Повышенное содержание германия в цитринах обусловлено их образованием в растворах с повышенной концентрацией водородных ионов.

Содержание германия в кристаллах кварца Алдана, Урала, Казахстана и Памира не превышает и в среднем составляет $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ (данные химического анализа). Низкое содержание германия в природных кристаллах кварца связано с малым содержанием его в гидротермальных растворах [4].

На примере изученных кварцев устанавливается отчетливая связь между характером окраски и содержанием германия в кристаллах (рис. 18). Анализ облученных пластин кварца позволил выделить следующие разновидности: 1) дымчатые, 2) дымчато-цитриновые, 3) цитриновые, 4) аметистовые и бесцветные кристаллы до и после γ -облучения. Наиболее высокое содержание германия установлено в аметистах и цитринах (среднее содержание $4,2 \cdot 10^{-4}\%$). В дымчатых кристаллах кварца содержание германия меньше, чем в цитринах, и составляет в среднем $2,0 \cdot 10^{-4}\%$.

В кристаллах кварца, имеющих полизональную дымчато-цитриновую окраску, количество германия соответствует среднему содержанию в дымчатых и однородно цитриновых зонах.

По данным инфракрасной спектроскопии в цитриновых кристаллах кварца компенсаторами алюминиевых центров являются литий и водород. Эти данные свидетельствуют о том, что кристаллы кварца, образовавшиеся в условиях повышенной концентрации водородных ионов, содержат больше германия. В некоторых образцах кварца с радиационно-устойчивой окраской отмечается также повышенное содержание германия, хотя количество алюминия в них мало.

Таким образом, повышенное содержание германия в природных кристаллах, обогащенных литием и водородом, связано с образованием их из менее щелочных растворов.

Обращают на себя внимание региональные отличия в распределении германия в кварце, что наиболее наглядно проявляется при сопоставлении одинаково окрашенных разновидностей кристаллов. Так, относительно повышенное содержание германия устанавливается в цитриновых кварцах Алдана, Урала. Значительно меньше германия в цитринах, дымчато-цитриновых и дымчатых кристаллах Памира.

Для анализа установленных закономерностей изучено распределение германия во вмещающих породах и сопутствующих кварцу минералах

Урала и Памира. Отмечается определенная связь между составом пород и содержанием германия в кварце. Большим концентрациям германия во вмещающих породах (Урал) соответствуют и наиболее высокие концентрации элемента в кварце. В некоторых случаях эта закономерность нарушается. В кварцитах Урала и Памира устанавливаются низкие концентрации германия (до $0,7 \cdot 10^{-4}\%$). Значительно больше германия фиксируется в сланцах Урала, являющихся наиболее распространенными типами вмещающих пород этого региона.

В цитринах установлены титановые центры $Ti^{3+} + H$ ($g_1 = 1,916$; $g_2 = 1,9367$; $g_3 = 1,984$). Эти центры обусловлены электронами, захваченными на дефектах в тетраэдрах, в которых кремний замещается титаном с компенсацией заряда щелочным ионом (натрием, литием) или протоном [9].

Титановые центры по данным ЭПР были обнаружены в дымчато-цитриновых кристаллах с высокой концентрацией ОН-групп только двух месторождений Памира, связанных с кварцевыми жилами, залегающими в кварцитах. Эти центры имеют слабую интенсивность (3–5 усл. ед.).

Вопрос о наличии различных примесей (Na, Li), а также водорода (групп ОН) в кварце имеет большое значение в изучении генезиса этого минерала. Исследования, основанные на химическом анализе, не позволяют отличать структурные примеси от неструктурных. Инфракрасная спектроскопия ценна тем, что она дает возможность быстро и сравнительно просто изучать положение групп ОН и характер водородных связей, а соответственно структурные особенности кварца.

Одним из признаков образования водородной связи является сдвиг частоты валентных колебаний в сторону низких частот. При рассмотрении этого вопроса был сделан вывод о кислотном происхождении гидроксильных групп в кварце. Таким образом, сдвиг частоты может служить индикатором степени (энергии) водородного связывания.

По данным ядерного магнитного резонанса (ЯМР) было установлено, что при образовании водородной связи происходит отталкивание электрона от протона, хотя в целом протон испытывает влияние большого числа электронов, чем и обусловлена стабильность Н-связи. Под действием ионизирующего излучения в кварце происходит перераспределение зарядов (электронов) между дефектами в кристаллической решетке. Естественно, что это сопровождается в ряде случаев изменением степени водородного связывания.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Вхождение структурной примеси Al вместо Si сопровождается вхождением ионов-компенсаторов, т.е. наблюдается изоморфизм $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+} + M^+$, где M^+ могут быть Na^+ , Li^+ и H^+ . Гидроксильная группа, расположенная в тетраэдре, в котором ион Al^{3+} заместил ион Si^{4+} , дает полосу валентных колебаний, расположенную в области 3370 см^{-1} (рис. 19). При этом Al образует нормальные sp^3 гибридные связи, а облучение при комнатной температуре не приводит к каким-либо изменениям в ИК-спектрах в этой области ($3200 - 3700 \text{ см}^{-1}$) [9].

В отличие от Al–H-центров в случае, когда компенсаторами являются щелочные ионы, облучение приводит к отрыву дополнительного элект-

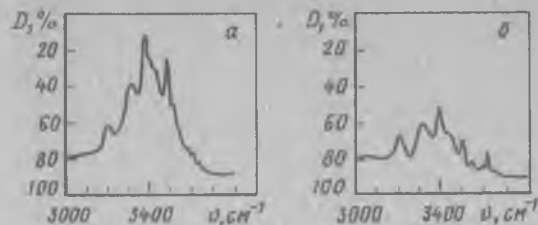


Рис. 19. ИК-спектры оптического поглощения природного кварца дымчатой окраски различных месторождений:

а — Урал; б — Памир (D — плотность окраски)

рона, захвату его центрами, диффузией щелочных ионов к этим центрам (образованию дырочного дефекта на Al-тетраэдре). Дырочный центр на Al-тетраэдре с водородным компенсатором можно получить лишь облучением при низкой температуре ($T < 130$ K), когда этот центр устойчив благодаря малой скорости рекомбинации [4, 19]. Соотношение Al-водородных и Al-щелочных центров в кварце будет соответствовать соотношению ионов водорода и щелочей в растворе, поскольку они будут иметь различную вероятность встройки в кристаллическую решетку. Наряду с этим в кварце может происходить образование водородных дефектов в областях неупорядоченности кристалла (т.е. вхождение протона в состав SiO_4 -тетраэдров с разорванными связями). Такие гидроксильные группы дают полосы колебаний, расположенные в области $3580\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, и их интенсивность прямо пропорциональна скорости роста кристалла, т.е. степени структурной неупорядоченности [4]. Не исключено, что именно в таких зонах кристалла наблюдаются протоны-компенсаторы трехвалентного алюминия в аметистах.

Инфракрасные спектры поглощения 560 кристаллов кварца пятидесяти объектов Алдана, Памира, Урала записаны на двулучевом автоматическом инфракрасном спектрографе UR-10 М в области $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$. Различия площадей полос поглощения с максимумами, соответствующими $3320, 3385\text{ см}^{-1}$ — OH (Al), $3487, 3510\text{ см}^{-1}$ — OH (Al-Li) и 3600 см^{-1} — OH (3600), а также площади OH диффузионной и OH общей полос были положены в основу сравнения ИК-спектров. Рассчитывались следующие отношения площадей:

$$\Sigma \text{OH(Al-Li)} / \Sigma \text{OH(Al)}; \text{OH(3600)} / \Sigma \text{OH(Al)}; \text{OH}_{\text{диф}} / \text{OH}_{\text{общ}}$$

Кроме того, вычислялась интенсивность (высота) пиков для полос поглощения $3320, 3385, 3440, 3487, 3510, 3580, 3600\text{ см}^{-1}$. Таким образом, получены основные величины, которые отражают характеристики ИК-спектров поглощения исследованных кристаллов.

Можно полагать, что в случае замкнутой системы изменение температуры минералообразования, по-видимому, не должно вести к существенному изменению концентрации примеси щелочных ионов. В то же время концентрация водородных ионов в значительной степени зависит от температуры. Поэтому, возможно, отношение полос поглощения OH (Al-Li)/OH (Al) будет в известной степени характеризовать температурные усло-

вия кристаллообразования. При увеличении температуры образования кристаллов это отношение должно уменьшаться, так как при этом уменьшается число водородных дефектов. Изучение ИК-спектров помогает оценивать относительные скорости роста кристаллов кварца различных объектов. Экспериментально установлено, что при больших скоростях роста формируются кристаллы кварца, инфракрасные спектры пропускания которых содержат широкую диффузионную полосу поглощения в области 3 мкм и более интенсивные полосы поглощения $3588, 3430, 3300\text{ см}^{-1}$ [4, 9]. Для суждения об относительных скоростях роста кристаллов кварца из различных объектов использовалось отношение площадей полос поглощения $\text{OH}_{\text{диф}} / \text{OH}_{\text{общ}}$. Минимальные значения отношения площадей полос поглощения $\text{OH}_{\text{диф}} / \text{OH}_{\text{общ}}$ характерны для высококачественных кристаллов кварца.

По особенностям ИК-спектров разделим изученные кварцы на четыре типа. Первый тип кварца дымчатой окраски размещается в гнездах, залегающих в зеленых кварцево-хлоритовых сланцах, амфиболитах, диоритах. Для кристаллов наиболее типичными являются OH (Al)-полосы поглощения в области $3320, 3385\text{ см}^{-1}$. Вторая полоса имеет большую интенсивность. В целом для этого типа кристаллов интенсивность полос поглощения слабо изменяется от образца к образцу. В кварце практически отсутствует OH (Li)-полоса поглощения — 3487 см^{-1} .

Второй тип кварца связан с кварцевыми жилами, залегающими в кварцитах. Для этих кристаллов характерна OH (Al-Li)-полоса. ИК-спектры отличаются более значительной шириной основных полос поглощения, высокой интенсивностью, обусловленной присутствием большого числа OH-групп. Полосы поглощения в области 3385 см^{-1} узкие и имеют асимметричный характер. Коэффициенты поглощения в области $3385, 3440\text{ см}^{-1}$ выше, чем в кварцах первого типа.

Третий тип кварца связан с жилами, локализованными в гранитах, плагиогранитах. ИК-спектры поглощения характеризуются наличием полос поглощения высокой интенсивности в области $3385, 3487$ и 3450 см^{-1} . Коэффициенты поглощения для OH (Al)-полосы в области 3385 см^{-1} больше, чем в кварцах второго и особенно первого типов.

Четвертый тип кварца размещается в гнездах, локализованных в мраморах. В кристаллах этой группы в отличие от первых трех наблюдаются полосы поглощения в области $3520, 3420\text{ см}^{-1}$. Площади полос поглощения в этой области имеют максимальные значения. Литиевые полосы для них также наиболее интенсивны. Таким образом, в кристаллах кварца методом ИК-спектроскопии установлены следующие примеси: водород, литий, натрий, группы OH.

Основным элементом, регулирующим распределение Na, Li в кварце и влияющим на характер ИК-спектров, является алюминий. Присутствие его в кварце проявляется косвенно через колебания OH-групп, возмущенных присутствием лития или натрия. В общем случае наблюдается увеличение интенсивности основных полос поглощения в области $3385, 3487\text{ см}^{-1}$ при повышении концентрации Al. Отчетливо проявляется зависимость площади полосы поглощения 3385 см^{-1} от концентрации Al.

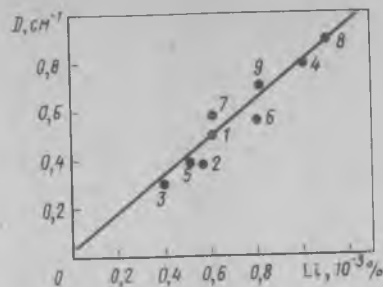


Рис. 20. Зависимость коэффициента поглощения (D , см^{-1}) ОН (Al-Li)-полосы (3487 см^{-1}) от концентрации лития в кристаллах кварца (1, 2, 3, 4 и 8 – цитрины Памира и Урала; 5, 6, 7, 9 – дымчато-цитриновые кварцы Памира)

Особый интерес представляет изучение зависимости интенсивности ИК-спектров поглощения от содержания лития в кварце. Связь между содержанием лития в кварце и коэффициентом поглощения в области 3487 см^{-1} иллюстрирует рис. 20.

Как показывают сравнительные данные, интенсивность ОН (Al-Li)-полос в ИК-спектрах кварцев пропорциональна содержанию в них лития, обнаруженного химическим анализом. Оптически радиационно-устойчивые кристаллы кварца обычно имеют концентрацию лития $(1-2) \times 10^{-4} \%$, а кристаллы с дымчатой окраской – от $0,2 \cdot 10^{-4}$ до $7,5 \cdot 10^{-4} \%$ (в эту группу попадают кристаллы первого типа). Кварц с примесью лития более $5 \cdot 10^{-4} \%$ в результате γ -облучения приобретает цитриновую или дымчато-цитриновую окраску. В кварце второго типа содержание лития достигает $1,3 \cdot 10^{-3} \%$. В них фиксируются интенсивные полосы поглощения ОН (Al-Li)-дефектов.

Присутствие в ИК-спектре кварца полосы поглощения 3487 см^{-1} позволяет по ее интенсивности производить оценку относительного содержания ОН (Al-Li)-дефектов в различно окрашенных зонах кристаллов кварца.

В кристаллах кварца первого типа, локализующихся в сланцах, амфиболитах, элементом-компенсатором наряду с литием является натрий.

Возможно, различие в поведении натрия и лития объясняется разностью потенциалов ионизации, ионных радиусов и ионных потенциалов этих элементов. Известно, что ионный потенциал характеризует степень щелочности или кислотности иона (чем меньше ионный потенциал, тем щелочнее свойства иона). Сопоставление ионных потенциалов указывает на большую степень кислотности лития, чем натрия. Поэтому в кристаллах кварца с повышенным содержанием лития наблюдаются более интенсивные полосы поглощения в области 3487 и 3510 см^{-1} . Одновременно в них фиксируются наиболее высокие концентрации водородных ионов. Дымчатые кристаллы кварца первого типа формировались в щелочных условиях с меньшей концентрацией ионов водорода.

Известно, что в процессе роста кристаллов кварца в связи с изменением условий образования наблюдается неравномерное распределение примесей по зонам роста. В кристаллах высокого качества окраска по зонам роста кристаллов кварца одинаковая и равномерная и соответственно одинаковый тип ИК-спектров поглощения.

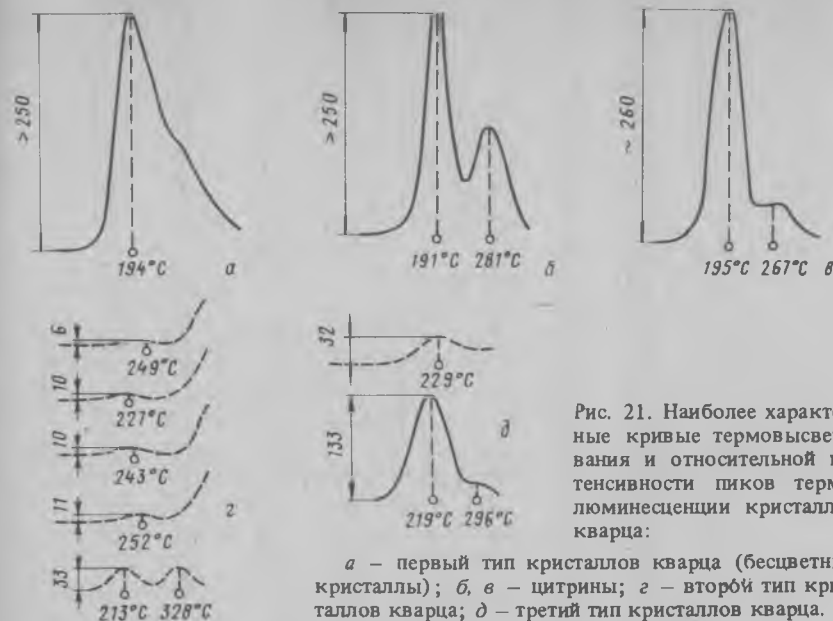


Рис. 21. Наиболее характерные кривые термовысвечивания и относительной интенсивности пиков термолюминесценции кристаллов кварца:

a – первый тип кристаллов кварца (бесцветные кристаллы); *b*, *в* – цитрины; *г* – второй тип кристаллов кварца; *д* – третий тип кристаллов кварца.

Термолюминесценция (ТЛ) является одним из наиболее чувствительных методов для определения колебаний концентрации примесей и соответствующих изменений в структуре кварца. Проведено изучение термолюминесценции кристаллов кварца в интервале температуры от 20 до $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Скорость нагревания образца составляла $0,2 \text{ град/с}$. Температура измерялась хромель-капелевой термопарой и регистрировалась электронным потенциометром. Образцы для измерений готовились в виде крупки размером $0,5 \text{ мм}$ одинаковой массы (5 мг); кварц исследовался в естественном состоянии и после рентгеновского облучения (молибденовый антикатод, напряжение 37 кВ , сила тока 15 мА , экспозиция 3 ч). Пробы отбирались из разных зон монокристаллов – из головной, средней и корневой.

По особенностям термовысвечивания для районов Урала можно выделить три типа кварца.

Первый тип кристаллов. Необлученные бесцветные кристаллы характеризуются одним максимумом термовысвечивания (рис. 22, *a*) и низким значением энергии термической активации. Для цитриновидного кварца установлены два пика термовысвечивания (рис. 21, *b*, *в*), причем пик меньшей интенсивности смещается в область сравнительно высокой температуры ($267-281 \text{ }^\circ\text{C}$). Кривые термовысвечивания кристаллов цитрина обладают наибольшей интенсивностью (более 250 усл. ед.). Появление в них второго пика, вероятно, объясняется повышенным содержанием лития.

Второй тип кристаллов. В кварце наблюдаются максимумы термовысвечивания при $213, 227, 243, 252 \text{ }^\circ\text{C}$ очень малой интенсивности

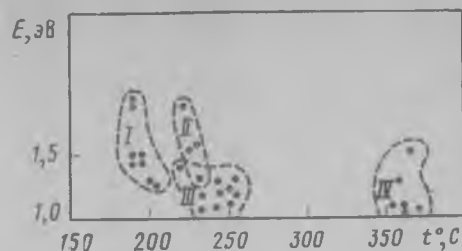


Рис. 22. Зависимость расчетных значений энергии термической активации E_t от температуры нагрева в исследованных кристаллах кварца (естественное состояние):

I — первый тип кварца (вещающие породы — кварциты); *II* — второй тип кварца (мраморы); *III* — третий тип кварца (сланцы); *IV* — пегматитовый тип

(рис. 21, з). Энергия термической активации (глубина ловушек) для этого типа минимальная ($E_t \approx 1,0 \div 1,2$). Слабая интенсивность термовысвечивания объясняется высоким качеством кристаллов, небольшим числом дефектов кристаллической решетки и соответственно малой энергией термической активации. Очевидно, кристаллизация кварца этого типа происходила в стабильных условиях, что способствовало формированию бездефектных кристаллов с низким содержанием структурных примесей алюминия (10–12 усл. ед. ЭПР) и компенсирующих щелочных ионов. Кристаллы этого типа являются оптически радиационно-устойчивыми.

Третий тип кристаллов. Кварц этого типа отличается высоким качеством, низкой энергией термической активации и имеет обычно один максимум термовысвечивания (рис. 21, д). Более дефектные кристаллы характеризуются двумя максимумами термовысвечивания при большей интенсивности свечения в низкотемпературной области.

Энергия ловушек, соответствующая первому низкотемпературному пику, меньше по сравнению с энергией ловушек, определяющих второй высокотемпературный пик. Температура первых пиков термовысвечивания для всех образцов колеблется в более широком интервале по сравнению со вторыми пиками. Проведенные измерения показали, что чем выше температура гомогенизации включений в кварце, тем более высокому значению температуры соответствует первый пик термовысвечивания.

Численные значения энергии термической активации E_t и максимумы температуры термовысвечивания T_{\max} для кварцев характеризующихся разнообразием изменяются в значительных пределах (рис. 22). Для сравнения на графике нанесены значения E_t и T_{\max} для кварцев пегматитового типа, которые также образуют обособленную группу. Такое разделение кварцев по термолюминесценции хорошо соответствует различным условиям их образования.

При исследовании термолюминесценции зональных кристаллов кварца обнаружено, что первые пики для внешней низкотемпературной зоны имеют более высокое значение энергии термической активации по сравнению с таковыми для внутренних, более ранних зон. Более детальные исследования кристаллов кварца проведены из районов Памира, где по данным термосвечения выделяют три группы кристаллов кварца.

Дымчато-цитриновые кристаллы первой группы. Термолюминесценция кварца этой группы начинается при 180–200 °C, достигает максимума при 250 °C, затем постепенно затухает при температуре около 380–400 °C. Кривые имеют асимметричный характер (высота максимума колеблется от 12 до 20 усл. ед.).

Цитриновые и дымчато-цитриновые кристаллы второй группы. Кривые термосвечения характеризуются наличием двух хорошо разрешенных пиков при 250 и 300–350 °C. Интенсивность пиков термосвечения достигает 60 усл. ед. (при 300 °C). Кривые асимметричны.

Дымчатые кристаллы кварца третьей группы. Эти кристаллы отличаются от предыдущих еще более низкой интенсивностью термосвечения, составляющей в среднем 8–10 усл. ед. Термолюминесценция кварца начинается при 200–250 °C, достигает максимума в интервале 300–320 °C. Кривые имеют отчетливую высокотемпературную асимметрию.

Заметные различия в характере термолюминесценции наблюдаются также в кристаллах, подвергнутых γ -облучению (мощность экспозиционной дозы 0,7 А/кг). Кварц с небольшим содержанием структурной примеси алюминия обнаруживает слабое свечение. Первый пик имеет небольшую интенсивность (9–27 усл. ед.) и появляется при 175–190 °C. Устанавливается прямая связь между температурой максимально-го высвечивания и интенсивностью термовысвечивания. Второй пик наблюдается при 215–245 °C, причем в этих условиях отмечается более равномерная интенсивность свечения (6–14 усл. ед.). Кристаллы, содержащие примесь Li и Ge, после γ -облучения характеризуются большой интенсивностью термосвечения. Большинство образцов имеет три пика свечения — первый при 50–54 °C, второй при 160–186 °C с резко колеблющимися значениями интенсивности термовысвечивания, а третий при 250–315 °C.

Данные, полученные при изучении термолюминесценции искусственного кварца, выращенного в различных условиях, позволили установить определенные закономерности в изменении относительной интенсивности пиков термовысвечивания. Для синтетического дымчатого кварца, содержащего примесь Al и Na, установлен один пик свечения при 300 °C, а для кристаллов с примесью Ge характерен дополнительный низкотемпературный пик (при 175 °C).

Эти данные достаточно четко указывают на то, что накопление энергии в кварце при облучении происходит в основном на дефектах примесного характера; наиболее глубокие ловушки связаны с центрами дымчатой окраски (алюминием), другие связаны с примесью германия.

Приведенные выше данные хорошо согласуются с результатами ЭПР и ИК-исследований природных образцов кварца. Наблюдается прямая связь между интенсивностью термовысвечивания и количеством структурного алюминия. Для выявления количественных соотношений между этими параметрами был использован корреляционный анализ. Установленные коэффициенты корреляции выявляют зависимость между содержанием структурного алюминия и интенсивностью термовысвечивания, а также между содержанием лития и интенсивностью свечения низкотемпературного пика. Таким образом, основными факторами, влияющими на интенсивность термовысвечивания, являются соотношение элементов-примесей и температурные условия образования кварца.

Подводя итог, констатируем, что для накопления элементов-примесей (Al, Ge, Ga) в кварце решающее значение имеет не только процесс их формирования, но и принадлежность к определенному региону. Высокие кон-

центрации галлия и германия в цитринах, аметистах и радиационно-устойчивых кристаллах кварца обусловлены образованием их в менее щелочных условиях по сравнению с кристаллами дымчатой окраски. Поведение галлия и алюминия в процессе минералообразования определялось прежде всего физико-химическими условиями — составом растворов, величиной рН и одновременным образованием минералов в период формирования кристаллов кварца, структурно-благоприятных для вхождения этих элементов в их решетки. Кроме того, повышенное содержание галлия в кварце является индикатором оптически радиационно-устойчивых кристаллов кварца.

Интенсивность, число пиков, а также температура максимального свечения для кварца из различных объектов различны и зависят от условий их образования, более высокотемпературные кристаллы кварца отличаются меньшей интенсивностью термосвечения. Подтверждена зависимость относительной глубины полос поглощения в ИК-спектрах кристаллов кварца от их окраски. При высоких концентрациях в кварце структурных примесей алюминия, лития и водорода наблюдаются центры цитриновой окраски в результате увеличения общего числа дефектов.

Структурные примеси присутствуют не только в кварце, но и в других минералах и ответственны за их окраску, которая выявляется при облучении. Примесный состав минералов служит одним из основных показателей при геохимических исследованиях и проведении поисковых работ.

В зависимости от условий образования элементы-примеси могут занимать различные структурные позиции с неодинаковым зарядовым состоянием. Образование характерными элементами структурных форм связано с различными энергиями активации. Важную роль при этом играют структурные особенности минералов, характер среды и условия минералообразования. При кристаллизации минералы в различной степени поглощают химические примеси. О величине содержания элементов в минерале судят по результатам анализа порошковых проб мономинеральных фракций. Исследования свидетельствуют о неравномерном распределении элементов. К результатам анализов мономинеральных фракций нужно подходить крайне осторожно, по возможности контролируя их изучением пространственного распределения элементов в минералах при облучении. Изоморфные компоненты концентрируются по объему кристалла неодинаково вследствие изменения концентрации во время роста. В тех случаях, когда содержание примесей в растворах было минимально, образовывались более структурно совершенные кристаллы. Известно, что однородные минералы экспериментально получают из чистых реактивов. Прозрачные кристаллы (кварц, кальцит, флюорит, топаз) обладают постоянством химического состава, а минералы непостоянного состава обычно непрозрачны и трещиноваты.

Неравномерное, секториальное вхождение примесей в кристаллы и связанное с примесями изменение параметров кристаллической решетки приводит к несоответствию частей кристалла друг с другом [9, 66]. Это несоответствие создает в кристалле напряжения, вокруг которых образуются трещины. Трещиноватость, обусловленную гетерометрией,

вызывают даже незначительные изменения состава и параметров решетки, фиксируемые при облучении и не улавливаемые при химическом анализе. Так, в полихромных турмалинах зонарная окраска сопровождается неравномерным распределением трещин, а в местах высоких концентраций примесей отмечаются скопления дислокаций. Распределение изоморфных примесей в кристаллах характеризуется следующими особенностями [20]:

а) кристалл при росте поглощает изоморфные примеси своей поверхностью, состоящей из частей неодинакового строения (граней, ребер, вершин);

б) примеси в минералах поглощаются из неоднородной среды, что нарушает возможную симметрию роста (искажение анатомии роста). Таким образом, изучение содержания элементов примесей в минералах может быть использовано для решения вопросов, связанных с особенностями реального минералообразования.

2.5. ЭФФЕКТ "ПАМЯТИ" В МИНЕРАЛАХ И НАЛОЖЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Минералы, подвергнутые облучению в природных или искусственных условиях, сохраняют "память" об этом, обусловленную процессами ионизации, приводящими к локализации радиационных дефектов. Эти вакансионные точечные дефекты характеризуются в некоторых случаях весьма высокой стабильностью.

Для перехода минеральных фаз из возбужденного в первоначальное состояние требуется преодоление определенного активационного барьера. Механизм эффекта "запоминания" предварительного облучения в ряде минералов обусловлен явлениями радиационно-стимулированной диффузии различных элементов (например, щелочных ионов в кварце).

Наблюдаются разнообразные варианты эффекта "запоминания": а) минерал, подвергнутый облучению тяжелыми частицами (вызывает ядерные реакции и соответственно изменение химического состава твердых фаз) приобретает эффект памяти навсегда; б) кристалл "помнит" об облучении некоторое время, а затем постепенно "забывает" о нем (воздействие природного или искусственного отжига приводит к стиранию памяти); в) минерал "помнит" об облучении до тех пор, пока находится под влиянием радиационного воздействия. Такое явление обычно возникает в результате электромагнитного облучения, сопровождающегося смещением ионов из положений равновесия в кристаллической решетке при их полной или частичной ионизации (локализации неравновесных носителей). После прекращения облучения минеральные образования быстро возвращаются к равновесному (исходному) состоянию.

Отметим, что природные минералы, как правило, относятся к категориям предварительно облученных. В минералах из древних пород радиационные дефекты накапливаются под действием слабого радиационного фона горных пород в течение огромного интервала геологического времени. Дополнительное искусственное облучение минералов вызывает формирование новых радиационных дефектов, в том числе и глубоких ловушек. Только отжиг в течение нескольких суток возвращает кристаллы в

исходное состояние (происходит рекомбинация дефектов). Так, в кварце в течение геологического времени накапливаются точечные дефекты, характеризующиеся высокой стабильностью. Время их жизни при комнатной температуре составляет $n \cdot 10^8$ лет. Термическое разрушение ("стирание") парамагнитных центров происходит при температуре 400–500 °С. Даже в метамиктных минералах, подвергнутых аморфизации, сохраняется ближний порядок в расположении атомов, который устанавливается при рентгеновской съемке.

Минералы "помнят" температуру своего формирования и максимальную температуру наложенных процессов, обуславливающих изменение концентрации дефектов в кристаллах. В отличие от тепловых структурные дефекты в минеральных фазах при различном облучении термодинамически неравновесны.

Приобретение "памяти" при облучении минералов зависит от поглощенной дозы и характера (типа) радиационного воздействия. Длительные изменения в фазах происходят вследствие ионизационных процессов, сопровождающихся захватом неравновесных электронов и дырок в объеме минералов (дефекты кристаллической решетки как равновесные, так и генерируемые при облучении). Эти данные необходимо учитывать при интерпретации результатов экспериментов. В частности, установлено, что эффект изменения флотационных свойств после γ -облучения исчезает со временем и через 2 ч становится несущественным, а при воздействии на фосфорит и доломит потоков нейтронов улучшение флотационных свойств фиксируется в течение длительного времени после облучения [65].

При определении возраста геологических образований необходимо учитывать, что интенсивность термолюминесценции кварца в низкотемпературной области зависит от того, подвергался ли он предварительному облучению. Так, наблюдается двадцатикратное увеличение пика интенсивности в области 190 К после пятикратного цикла γ -облучения (мощность экспозиционной дозы 0,01 А/кг) при 90 К и последующих отжигов при 240 К [9, 27]. При условии, когда мощность экспозиционной дозы превышает 35 А/кг, происходит перзахват дырок с Al-центров на более глубокие уровни захвата; отжиг обуславливает рекомбинацию дырок с электронами. В случае кратковременного отжига щелочные элементы-компенсаторы не успевают возвратиться на свои места вблизи алюминиевых тетраэдров. Этим обуславливается эффект "запоминания" предварительного облучения [9].

По данным работы [42] геологические образования древнее третичных, не подвергавшиеся более позднему нагреву или существенному тектоническому воздействию, находятся в состоянии термолюминесцентного равновесия (число электронов, попадающих в ловушки, равно числу освобождающихся электронов). В результате показатели термолюминесценции не отражают возраст пород. При постоянной концентрации ловушек равновесная термолюминесценция при высокой температуре ($T_{\max} > 300$ °С) не зависит от интенсивности облучения. Интенсивность термолюминесценции в области 200 °С зависит от мощности экспозиционной дозы [78]. Сохранение характерных свойств минералов (окраска, элект-

ропроводность), которые приобретаются после облучения, имеет большое значение в процессах обогащения и обогачивания.

Захват и пространственное разделение неравновесных электронов и дырок возрастают при температурных воздействиях, что обуславливает различные варианты радиационной памяти. В частности, в алмазах наблюдаются "замороженные, законсервированные дефекты" кристаллов той стадии отжига, которой они достигли к моменту выноса их кимберлитовой магмой на поверхность [39]. Формирование азотных сегрегаций (плейтелитс) в результате диффузионного объединения одиночных атомов происходит в послеростовой период, слагающийся из этапа послеростового охлаждения, мантийного отжига и послеотжигового этапа, который наступает после выноса алмазов кимберлитовой магмой на земную поверхность [39]. В истории образования пластинчатых азотных сегрегаций отражена история существования алмаза от момента их образования до настоящего времени.

В минералах, испытывавших наложенный отжиг, происходит термическое стирание парамагнитных нарушений (например, E_1' -центров в кварце).

Концентрация E_1' -центров в кварце вне зон прогрева меньше. Определение числа этих центров в кварце оказывает помощь в выявлении и оконтуривании очагов наложенного прогрева (слепые интрузивные тела, жерла палеовулканов, дайки, глубинные разломы). В свою очередь выявление палеотемпературных аномалий в горных породах по радиационным дефектам в кварце имеет практическое значение при поисках скрытых месторождений полезных ископаемых, связанных с локальными очагами прогрева.

Для определения степени наложенного отжига можно использовать количественные критерии. П.Л. Смолянский и В.Л. Мосайтис (1979) для этих целей предложили определять коэффициенты контрастности термического "стирания" E_1' -центров в кварце: $K = c_1/c_2$, где c_1 и c_2 — соответственно концентрации E_1' -центров (нормированные на содержание радиоактивных элементов в случае неравномерного распределения последних в породе) кварца, отобранного из горных пород вне и внутри зоны высокотемпературного отжига. Для реконструкции палеотемпературных аномалий наиболее интересной является геологическая обстановка, при которой значения коэффициента K достаточно велики ($K \geq 5 \div 10$).

Итак, в результате неравновесных условий роста и при проявлении наложенных процессов минералы сохраняют важную генетическую информацию в виде "замороженных" дефектов, закодированных в несовершенствах кристаллов, которые в течение геологического времени видоизменяются. Эти несовершенства структуры проявляются при термическом и иных воздействиях. В зависимости от результатов проявления инерции и стремления к равновесию "память" о прошлой жизни минералов может быть короткой или долгой [6].

При резком изменении давления, флуктуации режима минералообразования, сопровождающегося явлениями растворения и регенерации кристаллов, наблюдается изменение анатомии минералов с сохранением лишь реликтов первичных элементов фаз; "память" о прошлом может в значительной степени стереться. Известно, что цветовая зональность и

секториальность, маркирующие структуры роста в кристаллах даже при экспозиции в резко неравновесных условиях (до 4 млрд. лет) проявляются на Луне. Процесс радиационного воздействия на различные минералы многогранен, ход его во многом зависит от физико-химических условий, в которых он происходит.

Внутренняя анатомия минералов, наличие в них элементов примесей содержат обширную информацию об истории образования кристаллов. При этом четко фиксируется динамика реакций как образования, так и преобразования минеральных фаз. Последние особенно отчетливо проявляются при метаморфических процессах (механических воздействиях, деформации, дробления). Минералы становятся трещиноватыми и содержат вторичные включения. Чередование окрашенных и бесцветных зон в минералах может постепенно меняться, сохраняться лишь фрагментарно, отражая реликты первичного строения кристаллов.

При генетических построениях нередко не учитывается изменение минералов при наложенных процессах и тех превращениях, которые происходят с кристаллами в твердом состоянии без изменения их химического состава. В результате проявления различных процессов физико-химические особенности среды вокруг образовавшихся минералов изменяются и последние подвергаются различным воздействиям, нередко происходят обменные процессы вследствие выравнивания химического потенциала природных систем. Преобразование минеральных фаз (отчетливо фиксируемое при искусственном облучении) происходит в несколько этапов, наличие которых отражает флуктуации состава растворов на фоне единой закономерной смены кислотности-щелочности растворов в пространстве и времени. В минеральных фазах наблюдаются кроме реликтовых измененные части, которые развиваются среди первых в виде характерных зон.

В природных условиях изменения структуры и свойств кристаллов очень сложны. Помимо изменения минералов под влиянием внешних факторов (поздних растворов) происходит радиационное самооблучение кристаллов с образованием пор, трещин, деформаций.

В минеральных фазах проявляется также диффузионное перемещение элементов (следствие обмена атомов местами), взаимодействие их с вакансиями и миграция по межузлиям решетки. При воздействии на сформировавшиеся фазы агрессивных растворов происходит внедрение примесей по трещинам и микропорам. При этом из кристаллов вытесняется какая-либо составная часть (например, альбитизация плагиоклазов, кислотное декационирование кварца и повышение его радиационной устойчивости).

Степень преобразования нередко зависит от скорости охлаждения минералов после их образования. Так, в полевых шпатах при облучении отчетливо фиксируются крипто- и микропертиты, развивающиеся равномерно по объему кристаллов, а при последующих наложенных процессах — грубые непрозрачные сегрегационные пертиты. Прозрачный дымчатый первичный кварц пегматитов при наложенных процессах преобразуется в менее прозрачный белого цвета. При проявлении наложенных процессов может изменяться характер окраски полевых шпатов. Окрашива-

ние калиевых полевых шпатов в синие тона свидетельствует об увеличении щелочности растворов, а проявление розовой и желтой окраски — о воздействии растворов с высоким потенциалом кислотных компонентов.

В природных условиях наблюдается самоочистка минералов от примесей и их перераспределение в условиях понижения температуры и давления. При изучении внутреннего строения минералов с помощью облучения в последних нередки фиксируются каемки — зоны изменения окраски, отражающие характер флуктуации среды минералообразования. Довольно часто отмечается поверхностное травление минералов (кварца, флюорита), а также очищение кристаллов от примесей вблизи контактов и трещин. Травление минералов в процессе роста происходит неоднократно, о чем свидетельствует наличие в кристаллах тонких замутненных зон роста, возникающих при регенерации протравленных поверхностей граней.

При воздействии источников излучения в природных условиях изменяются физические свойства окружающих минералов. Так, в железосодержащих силикатах активизируются радиационно-химические реакции окисления железа $Fe^{2+} \rightarrow e \rightarrow Fe^{3+}$, причем наблюдается радиационное повреждение кристаллической решетки [24, 26]. Интенсивность геохимических изменений минералов пропорциональна мощности экспозиционной дозы облучения. Типоморфным признаком радиационных воздействий на минеральные фазы в природных условиях является не только высокая концентрация Fe^{3+} , но и присутствие полос поглощения ОН-групп, причем энергия активации гидроксильных групп ниже таковой в случае необлученных образцов [24, 26]. Спектроскопические особенности облученных силикатов и аномальность их свойств являются указанием на наличие радиоактивных зон.

Приведенные данные свидетельствуют о реальной возможности выявления наложенных процессов в минералах при искусственном облучении. Поэтому анатомию каждого минерала необходимо рассматривать не только как процесс роста, но и как процесс последующего преобразования.

По радиационным дефектам и эффектам термического стирания радиационной памяти в минералах можно проводить реконструкцию палеотемпературных аномалий горных пород. Эти данные используют для разбраковки пород, предназначенных для К-Аг-определений радиологического возраста.

2.6. ПЛЕОХРОИЧНЫЕ ОРЕОЛЫ

Плеохроичные ореолы (дворики, гало) — темноокрашенные зоны в минералах сферической (а в срезе — кольцеобразной) формы, возникающие вокруг включений радиоактивных минералов.

Образование плеохроичной окраски происходит под действием α - и β -излучений нуклидов, входящих в состав микровключений, на кристаллическую структуру обычно биотита, флюорита, амфибола, альбита, турмалина, хлорита, кордиерита и др. При этом вокруг микровключений таких минералов, как уранинит, настуран, торинанит, торит, монацит, ортит,

циртолит формируются микроскопические сферы или ореолы. Последние обычно отмечаются в минералах кислых пород. В осадочных образованиях они формируются под влиянием метаморфических процессов в условиях высокой температуры и давления.

Нередко вокруг включений минералов урана в ореолах проявляется трещиноватость и изотропизация вещества. Нагревание минерала приводит к потере окраски ореола. Окрашенные зоны наблюдаются на контактах минералов, один из которых является источником излучения, а также вдоль трещин, заполненных радиоактивными минеральными фазами.

Ореолы на ранних стадиях образования относят к группе эмбриональных [56]. Обращенными считают те разновидности, в которых изменение окраски обнаруживает признаки обратной закономерности — внутренняя зона ореола обесцвечена, а внешняя — темная [56].

В условиях, благоприятных для формирования и сохранения ореолов, последние имеют своеобразные черты — они состоят из нескольких концентрических сфер с более интенсивной окраской, чем в минерале-хозяине. В пластинках биотита вокруг точечных включений радиоактивных минералов фиксируется бурая окраска, во флюорите — густая фиолетовая, а в кварце — дымчатая. Если размер (радиус) ореолов зависит от природы излучения, то интенсивность окраски определяется продолжительностью облучения. Ореолы с шестью кольцами характерны для урана, реже встречаются пятикольцевые ореолы тория в уран-ториевых соединениях.

Радиоактивное равновесие четко фиксируется в ядрах урановых и ториевых ореолов сразу после их образования. Материнские долгоживущие ядра этих ореолов находятся в состоянии динамического развития.

Размер окрашенного ореола, связанный с радиальным пробегом α -частиц, определяется энергией и скоростью этих частиц, а также структурой (плотностью) минерала. Скорость и энергия α -частиц различны: начальная скорость меняется от $1,33 \cdot 10^9$ до $2,06 \cdot 10^9$ см/с, а энергия от 4 до 10 МэВ. Пробег α -частиц определяется средним расстоянием прохождения их в "нормальном" (т.е. в чистом и сухом) воздухе при температуре 15°C и давлении 760 мм рт. ст. (табл. 1).

Как видно из табл. 1, средний пробег α -частиц меняется от 1,13 см для ^{147}Sm до 8,57 см для ^{212}Po (природные излучатели) и связан с начальной скоростью частицы зависимостью $R = v_0^2/a$, где v_0 — начальная скорость, a — постоянная, равная $1,03 \cdot 10^{27}$ [20].

Переход от пробега α -частиц в воздухе к пробегу в минерале осуществляется с помощью величины относительной тормозной способности среды: $V = a_1/a_2$, где V — тормозная способность; a_1 — пробег α -частицы в воздухе; a_2 — пробег α -частицы в минерале.

У минералов, содержащих включения частичек радиоактивного элемента, под действием α -излучения окрашивается только ближайшее окружение радиоактивной частички (пробег α -частиц в минералах очень мал). Тормозная способность биотита 2000, меди 3800, золота 4900. Тормозная способность вещества зависит от относительной атомной массы его составных частей. Для самородных элементов при энергии α -частиц

Таблица 1. Средний пробег α -частиц R (см) в нормальном воздухе [20]

Семейство урана, ^{238}U		Семейство актиния, ^{235}U		Семейство тория, ^{232}Th	
Излучатель	R	Излучатель	R	Излучатель	R
^{238}U	2,65	^{235}U	2,82	^{232}Th	2,60
^{234}U	3,21	^{231}Pa	3,51	^{228}Th	4,00
^{230}Th	3,11	^{227}Th	4,60	^{224}Ra	4,28; 4,32
^{226}Ra	3,26; 3,30	^{223}Ra	4,29	^{220}Rn	5,0
^{222}Rn	4,05	^{212}Rn	5,63	^{216}Po	5,64
^{218}Po	4,66	^{215}Po	6,46	^{212}Bi	4,73
^{214}Po	6,91	^{211}Bi	5,36	^{212}Po	8,57
^{210}Po	3,84	^{211}Po	6,56		

~ 7 МэВ найдено следующее эмпирическое выражение [20]:

$$\mu d_e = d_a \sqrt{w_e / \sum f \sqrt{w_a}},$$

где μ — отношение пробега α -частицы в веществе к пробегу в воздухе; d_e — плотность элемента, г/см³; d_a — плотность сухого воздуха при температуре 15°C и давлении 760 мм рт.ст., w_e — относительная атомная масса элемента: $\sum f \sqrt{w_a} = 3839$ — сумма атомных коэффициентов, умноженная на корень квадратный из относительных атомных масс компонентов воздуха.

Величина μd_e называется коэффициентом поглощения вещества. Эмпирически установлено общее правило: тормозная способность элемента пропорциональна 2/3 относительной атомной массы.

Для минералов, представляющих собой химические соединения нескольких элементов, приведенное выше уравнение имеет вид [20]:

$$\mu d_m = \frac{d_a}{\sum f \sqrt{w_a}} (f_1 \sqrt{w_1} + f_2 \sqrt{w_2} + \dots),$$

где d_m — плотность минерала; f_1, f_2 — процентное содержание 1, 2, 3-го и т.д. элементов в минерале; w_1, w_2, \dots — соответственно их относительные атомные массы. Приведем коэффициенты поглощения для некоторых минералов (г/см³): галенит — 4,30; кварц — 1,48; магнетит — 2,08; оливин — 1,88; диопсид — 1,55; авгит — 1,73; роговая обманка — 1,72; биотит — 1,69; ортоклаз — 1,54; альбит — 1,47; анортит — 1,54. Коэффициенты поглощения α -частиц в минералах много меньше, чем в воздухе.

Окрашенные ореолы с радиусами колец большими, чем пробеги α -частиц, наблюдающиеся в различных минералах, обусловлены действием β -частиц, интенсивность потока которых снижается постепенно. Размер окрашенных β -ореолов зависит от интенсивности естественной радиации содержащихся в составе минералов элементов радиоактивного ряда.

Зависимость между радиусом включения r и видимым радиусом орео-

ла R выражается формулой [20]:

$$r \approx \sqrt{kR^2 e^{\mu R}},$$

где k — коэффициент, зависящий от относительного содержания излучателя во включении, чувствительности минерала к окраске и от количества распавшегося вещества излучателя; μ — коэффициент поглощения β -частиц.

Помимо точечных радиогенных ореолов, вызванных α - и β -излучением, известны ореолы, природа которых однозначно не установлена. Их появление, вероятно, связано с распадом неизвестных сверхтяжелых элементов с атомными номерами 110–114, которые генерируют α -частицы с энергией 15 МэВ.

Усложнение ореолов происходит в связи с тем, что в точечном включении в минерале присутствует семейство радиоактивных элементов и различные нуклиды. В смеси урана и тория каждый из членов ряда характеризуется определенной длиной пробега α -частиц. При суммарном воздействии излучателей непосредственно возле включения проявляются густоокрашенные ореолы, а далее прослеживается чередование концентрических оболочек, интенсивность окраски которых зависит от разницы окрасок предыдущих и последующих ореолов.

При длительном воздействии облучения происходит уменьшение плотности окраски вплоть до обесцвечивания ореолов. При наложенных процессах наблюдается дробление и изменение минеральных фаз, и по ним развиваются вторичные минералы: в ферриторите — гематит, гетит; в эгирине, гранате, альбите — хлорит, стильптомелан, гидрослюды; в полевых шпатах — шпирит. В метамиктных минералах — самарските, фергусоните, пирохлоре — отмечается большое количество овальных полостей. В них накапливаются газовые продукты распада урана или тория — гелий, ксенон и др. При этом окраска ореолов усиливается, но контуры сфер могут "стираться".

Изучение ореолов позволяет получать важную информацию об условиях образования минералов. Это связано с тем, что появление разных типов ореолов в минералах объясняется сочетанием различных факторов, главными из которых являются экспозиция, степень сенсбилизации, влияние взаимодействия различных продуктов радиоактивного распада α - β -излучений. В минералах, содержащих элементы с переменной валентностью, воздействие ионизирующего излучения проявляется не только в смещении ионов, но и в их окислении (когда они находятся в низшем валентном состоянии). В биотите наблюдается переход $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ вследствие выбивания электрона (бурая окраска характерна для минерала, обогащенного Fe^{3+}). В биотитах из магматических пород существуют ореолы в виде кругов или ленточек, обусловленных воздействием изотопов полония. По степени интенсивности ореолы располагаются в следующем порядке: ^{210}Po , ^{211}Po , ^{214}Po [89]. Изотопы полония выделяются из уран- и радийсодержащих растворов, которые образуются в процессе выщелачивания пород или проникновения поверхностных вод.

В слюдах иногда наблюдаются крупные ореолы (гало) двух типов — с радиусом от 54 до 110 мкм [79]. Первые связаны с парами α -частиц,

испускаемых ^{212}Po с энергией 10,5 МэВ и характеризующихся большой длиной пробега, а вторые определяются затухающим излучением более высокой энергии (протонами, выбитыми α -частицами, миграцией исходного радиоактивного материала) [79]. Происхождение гигантских гало может обуславливаться образованием трещин спайности в слюдах, возникающих вокруг крупных радиоактивных включений и заполненных водой [79]. Такие трещины увеличивают объем радиоактивного повреждения, способствуя более свободному прохождению α -частиц в воде, а также усиливают равновесную диффузию изотопов радона от центра включения.

В работе [86] высказано предположение о наличии в горных породах плеохроичных ореолов радиоактивно распавшихся или почти распавшихся плутониевых минералов. На ранних этапах развития Земли концентрация плутония была значительной. При этом создавались благоприятные условия для образования самостоятельных плутониевых минералов. Некоторые ореолы урана обусловлены ^{235}U , образованным в результате излучения α -активного ^{239}Pu в земной коре в раннее геологическое время. Распад ^{239}Pu дает ^{235}U , свободный от других изотопов урана. Несколько аномальных (угасших) ореолов обусловлено α -частицами, рожденными короткоживущими ядрами в семействе урана ^{211}Po (RaF), ^{214}Pb (RaB), ^{214}Bi (RaC), ^{218}Po (RaA), ^{226}Ra . Альфа-частицы исчезают в них мгновенно (с точки зрения геологического времени) после своего образования.

Одно из колец в активных урановых и ториевых минералах образует α -излучающий изотоп самария ^{147}Sm . Ореолы последнего (иногда неокрашенные) встречаются самостоятельно.

В ядрах ореолов может присутствовать несколько радиоактивных минералов (циркон, рутил, касситерит, топаз, апатит, сфен). Ионизация α -частицами максимальна в конце трека, где обычно наблюдается зона повышенной химической активности структуры. В биотите при окислении закисного железа в окисное формируется некоторое количество окрашенных концентрических оболочек с изменяющейся темно-коричневой окраской вблизи конца трека. Вдоль зон спайности биотита (или в шлифах) эти оболочки имеют вид концентрических колец, их малые размеры обуславливаются короткими пробегами α -частиц в биотите.

В кварце обнаруживаются ореолы в виде шаровидных дымчатых пятен (диаметром 0,5–6,0 мм), в центре которых локализуется монацит (0,1–1,0 мм).

Размеры ореолов пропорциональны параметрам включений, окраска вблизи центра наиболее интенсивная и постепенно ослабевает к периферии. Границы ореолов не резкие, но достаточно отчетливые. Во флюорите наблюдаются темноокрашенные, сравнительно узкие каемки, а также концентрические бесцветные кольца в окрашенных индивидах.

Приведенные данные свидетельствуют о важном типоморфном значении плеохроичных ореолов в минералах. Значения параметров радиусов колец ореолов могут быть использованы для определения пробега α -частиц в кристаллах, а по угасшим ореолам можно судить о присутствии и миграции радиоактивных элементов в породах. Выявление радиационных дефектов в минералах важно для установления генезиса метамиктных минеральных фаз.

2.7. МЕТАМИКТНЫЙ РАСПАД МИНЕРАЛОВ

Метамиктность проявляется в частичной или полной потере кристаллической структуры минералами и переходе их в аморфное (изотропное) состояние. Это явление обычно наблюдается в минералах, относящихся к сложным окислам, содержащим радиоактивные элементы, а также тантал, ниобий, титан, редкоземельные элементы (браннерит, эвксенит, фергусонит, пироклор, самарскит и др.). Метамиктными могут быть также цирконы, ортиты, ториты, торигуммиты.

Изменения в кристаллической решетке минералов вызываются в основном α -частицами и осколками деления, обуславливающими смещение ионов из положения равновесия в фазах и запасание определенной энергии.

Метамиктные минералы, сохраняющие запас энергии, отдают ее при отжиге [33].

Когда вся энергия α -излучения затрачивается на разрушение химических связей и структуры, время полной метамиктизации радиоактивных минералов варьирует от 10 до 100 тыс. лет; в том случае, когда на разрушение структуры затрачивается лишь часть энергии α -излучения, время метамиктизации будет больше [56]. Переход минералов в кристаллическое состояние происходит при определенной температуре и сопровождается выделением тепла.

Метамиктизация развивается неравномерно по периферии кристаллов, вдоль трещин с сохранением среди измененной массы реликтов кристаллического состояния. Характерными признаками метамиктных минералов являются: а) повышенное содержание урана, тория, ионов редкоземельных элементов и групп ОН; б) рентгеноаморфность, оптическая изотропность, раковистый излом; в) пониженная по сравнению с кристаллическими аналогами плотность, удельный вес и показатели преломления; г) развитие кристаллов со скульптурными гранями и блоками, сростками, мелкими субиндивидами; д) способность большинства минералов восстанавливать кристаллическую структуру при отжиге. Поэтому температурные эффекты перехода вещества из метамиктного состояния в кристаллическое могут быть использованы как диагностические признаки.

Для осуществления метамиктизации минералов в природных условиях благоприятны следующие факторы: 1) минерал должен иметь сложный состав и включать атомы, подвергающиеся ионизации и различного рода изменениям; 2) присутствие в минералах компонентов, легко распадающихся на смесь окислов; 3) воздействие α - и β -излучений на минеральные фазы вследствие радиоактивного распада составляющих компонентов минералов; 4) наличие минеральных индивидов, в которых максимальная разность электроотрицательностей катионов не превышает 100–120 [56]; 5) появление новых, кристаллохимически чужеродных атомов в минералах и выделение при радиоактивном распаде дополнительной энергии, способствующей структурной перестройке.

По способу формирования метамиктные минералы разделяют на аутомиктные (изначально содержащие радиоактивные элементы); аллютомиктные (подвергшиеся воздействию гидротермальных растворов, содержащих радиоактивные элементы), а также индивиды, изначально

содержавшие радиоактивные элементы, а затем подвергшиеся воздействию наложенных процессов. При переходе минералов в метамиктное состояние в их составе вследствие радиоактивного распада и адсорбции генерируются новые компоненты (группа ОН). При метамиктном распаде происходит увеличение объема (до 30%), что приводит к растрескиванию минералов, а в зонах, контактирующих с треками α -частиц и атомов отдачи, происходит частичное плавление вещества.

Метамиктному распаду способствуют первичное несовершенство структуры, широко проявляющийся гетеровалентный изоморфизм и окислительно-восстановительные процессы. Когда в минерале присутствуют различные примеси (особенно ионы другой валентности), деформация структуры при облучении приводит к образованию индивидуальных фаз и сегрегации вещества [52].

При нагревании метамиктных образцов последним сообщается определенная энергия активации, происходит диффузия атомов и укрупнение зародышей. Однако при отжиге минералы нередко остаются рентгеноаморфными вплоть до образования одной отчетливо индивидуализированной кристаллической фазы [37]. Согласно расчетным данным время существования высокой температуры, за которое возможно разложение циркония, составляет 10^{-12} с; для полного разложения требуется температура 3370 °С, а для степени разложения, равной 10%, температура составит 2930 °С [52].

Степень метамиктности цирконов наиболее отчетливо определяется с помощью рентгеновского анализа. Химический состав цирконов с увеличением степени метамиктности усложняется — установлено присутствие в них Р, Th, U, Al, Ti (несвойственных кристаллическим индивидам), увеличивается содержание U, Nb, Hf, TR, Ca, Fe, H₂O [37]. При этом стехиометрическое отношение ZrO₂:SiO₂ нарушается, а суммарное количество элементов-примесей достигает 20%; отмечается неравномерность в распределении последних. Общая доза α -облучения ($D = \bar{a}t$, где \bar{a} — активность, t — абсолютный возраст) увеличивается в последовательности: кристаллические, полуметамиктные, метамиктные цирконы [37] — $n \cdot 10^{14}$, $n \cdot 10^{15}$, $n \cdot 10^{17}$ α -част./мг. В метамиктных цирконах обычно отмечаются твердые минеральные включения.

Уран — характерная составная часть цирконов — по объему кристаллов распределен неравномерно, оптически анизотропные зоны содержат меньшую, а изотропные — большую концентрацию элемента.

Собственно минеральные включения (звездообразные α -треки), а также изоморфная форма — основные типы концентрации этого элемента. Степень метамиктности цирконов обычно связана с содержанием урана и радиоактивных элементов.

Поведение метамиктных цирконов при отжиге характеризуется значительным разнообразием. В высокометамиктных разновидностях образование фазы ZrSiO₄ начинается при 300 °С и продолжается до 1450 °С, а для некоторых индивидов этот процесс периодичен [37]. С повышением степени метамиктности в цирконе увеличивается содержание примесей, воды, снижаются плотность и твердость, утрачивается способность к люминесценции.

Изучение физической природы метамиктного состояния цирконов позволяет использовать их для определения абсолютного возраста пород, температуры, времени метаморфизма, корреляции геологических образований. Метамиктные цирконы — индикаторы петрогенетических процессов. Использование микрозондирования при анализе дисперсии в распределении элементов позволяет восстанавливать геохимические условия образования цирконов, что помогает более объективно интерпретировать возрастные данные. Особую роль в метамиктизации циркона и искажении возрастных параметров играет содержание в них воды. По данным термографии и ИК-спектроскопии можно судить о характере воды в цирконах (молекулы H_2O отжигаются при $400^\circ C$, а группа OH при $1000^\circ C$).

Метамиктное состояние характерно для пирохлора, который обычно содержит радиоактивные элементы (от 0,5% в кристаллических до 5% в метамиктных). Метамиктное преобразование пирохлоров проявляется в смещении атомов в кристаллической решетке под действием α -частиц с образованием стеклообразного состояния, отличающегося отсутствием дальнего порядка в размещении атомов и наличием ближнего порядка в пределах двух координационных сфер катионов [33]. По данным работы [33] обломки первичной структуры в метамиктном пирохлоре представляют собой блоки размером $1/8$ ячейки кристаллических индивидов (минимальные области структуры, которые наследуют пространственное расположение атомов). При многократных сдвигах блоки аддитивно создают изотропную макроструктуру и обычно ориентированы друг относительно друга незакономерно. Названная структура неустойчива и в ней может происходить дальнейшая перегруппировка вещества в результате окислительно-восстановительных процессов. В метамиктном пирохлоре существует ближний порядок в расположении атомов, имеющий ту же структуру, что и соответствующие элементы пространства в кристаллическом пирохлоре [33].

Вопрос о метамиктном состоянии минералов является дискуссионным — существуют различные точки зрения на природу этого явления. По данным В. Гольдшмидта минералы переходят в метамиктное состояние при следующих условиях: а) воздействии на кристалл ионизирующего излучения; б) слабой прочности связи ионов в кристаллической структуре; в) наличии в минерале ионов с переменной валентностью, способных к перезарядке.

Согласно данным работы [14] сущность метамиктного превращения заключается в смещении ионов из равновесных положений в кристаллической структуре в межузлия под действием α -излучения и ядер отдачи, образующихся при распаде урана и тория. В результате этого генерируется напряженное состояние кристаллической структуры, завершающееся превращением кристаллов в стеклообразное вещество. В метамиктных минералах отмечены такие вещества, как твердые полимеры, состоящие из цепочечных молекул. Высказано предположение, что метамиктное состояние — это особое состояние, характеризующееся наличием возбужденных атомов, способствующих полимеризации кристаллов [14, 38].

Важную роль в метамиктном распаде некоторых минералов типа двойных (и более сложных) окислов играет сложность их катионного

состава, когда дометамиктная структура характеризуется широко проявленными гетеровалентными замещениями катионов, резко отличающимися по своей валентности (от +1 до +4, +5 и даже +6) [37]. Эти изоморфные смеси неустойчивы в рамках исходной структуры материнского твердого раствора. Кристаллографическая упорядоченность гетеровалентных катионов затруднена, обычно происходит их распад на более мелкие, простые по составу и устойчивые образования.

Ответственным за метамиктизацию минералов является такой тип фазовой диаграммы, согласно которому соединение, лежащее в основе данного минерала, при нагревании распадается на компоненты в твердом состоянии по монотектоидной реакции, не доходя до плавления [38]. Образование этого соединения происходит по твердофазной реакции при определенной постоянной температуре и является неустойчивым выше этой температуры [38]. Между тем переход в метамиктное состояние происходит, минуя жидкую фазу, очень редко проявляется диссоциация вещества в твердом состоянии. Распад зависит от взаимоотношения компонентов, слагающих данный минерал, и влияния ионизирующего излучения.

Радиоактивный распад — мощный внутренний фактор метамиктизации, который проявляется в виде моментальных и отдаленных эффектов. Вдоль треков заряженных частиц происходит интенсивное нагревание вещества, сопровождающееся формированием термических пиков (тепловых клиньев). Локальное нагревание соответствует температуре, нередко превышающей точку плавления вещества. Необратимым радиационным повреждениям подвержены минеральные фазы, распадающиеся при нагревании в твердом состоянии или при плавлении на более простые компоненты, сохраняющиеся при быстром охлаждении [38]. Отсутствие метамиктизации в урановых, ториевых и уран-ториевых минералах (ураниниты, слюды) обусловлено конгруэнтным характером плавления соединений, лежащих в основе этих минералов [38]. В качестве одной из причин метамиктного распада являются необратимые пластические деформации, обусловленные тепловыми напряжениями [52]. Увеличение амплитуды колебаний атомов при получении ими избыточной энергии эквивалентно тепловому расширению вещества в зоне практически несжимаемого твердого тела, что и обуславливает генерацию большого давления [52]. Это вызывает деформацию структуры в локальных зонах, аналогичную действию ударной волны. С помощью электронного микроскопа в минералах отмечаются такие виды скопления вакансий, как петли, кольца, диски (в ортите, ловчоррите). В ряде случаев метамиктное состояние может быть связано с воздействием на породы и минералы поздних растворов, содержащих радиоактивные элементы.

Причина появления метамиктного состояния заключается не только в присутствии в структуре минерала урана и тория, возможность изоморфного вхождения которых регулируется химической индифферентностью взаимозамещающихся атомов в кристаллах, но и в соотношении атомных радиусов и зарядов ионов. Нарушение структуры минералов, обогащенных ураном, может происходить в результате образования свинца, гелия, изменения урана под действием окисления. Известно, что в облученных

минералах отмечается межзерновое растрескивание, приводящее к увеличению объема вещества (деформация граней). Внутренняя устойчивость структуры зависит также от общей α -активности минерала и продолжительности облучения последнего. Существенным фактором метамиктного распада является изоморфное отношение атомов, резко отличающихся по валентности (радиоактивные элементы имеют высокую валентность).

Приведенные данные свидетельствуют о влиянии разнообразных причин, вызывающих метамиктный распад минералов. При анализе факторов формирования метамиктных минеральных фаз их совокупность целесообразно разделить на факторы-условия, имеющие общее значение, и факторы-причины, возникающие локально и ответственные за метамиктность в конкретной зоне геологических образований. Состав минералов, присутствие в них радиоактивных элементов относятся к первой группе факторов. Вторая группа включает химическую и кристаллохимическую неоднородность минералов, перепады температуры, наложенные процессы, изменение валентности атомов в результате окисления. Основной же причиной, определяющей переход минералов в метамиктное состояние, является самооблучение кристаллов в результате естественной радиации, возникающей при распаде таких элементов, как уран, торий. При этом происходит выделение кинетической энергии, которая вызывает радиационные нарушения в структуре кристаллов. Структурные дефекты, возникшие в природных условиях, в целом аналогичны радиационным дефектам, вызванным влиянием искусственного облучения. Экспериментально доказано превращение циркония в метамиктное состояние при реакторном облучении. Механизм метамиктного превращения минералов в целом аналогичен механизму изменения минеральных фаз под действием искусственного облучения. При этом происходит смещение атомов из их первоначального положения в кристаллической решетке, формирование точечных дефектов, а также внедренных атомов и вакансий. В многоатомных веществах наряду со смещением атомов в межузлия происходит переход их в новые узлы кристаллической решетки вследствие обмена движущихся атомов с атомами решетки. Эти процессы приводят к деформации, расширению решетки минералов и в конечной степени к нарушению структуры [33]. Гетеровалентный изоморфизм, наложенные процессы, действие тектонических подвижек проявляются сугубо локально в определенных зонах месторождений, когда структура минерала уже насыщена деформационными напряжениями.

Метамиктный распад представляет одну из общих проблем минералогии. Изучение этого явления оказывает существенную помощь при анализе процессов формирования горных пород, руд, в состав которых входят метамиктные минералы. В природных условиях изменения структуры минералов очень сложны вследствие взаимодействия радиационных дефектов с таковыми кристаллической решетки. Происходит скопление точечных дефектов, вокруг которых генерируются новые фазы.

В связи с тем что степень метамиктности минералов коррелирует с их α -активностью, были предприняты попытки определять возраст метаморфизма по отношению степени метамиктности минералов к их α -активности. Разрушение кристаллической структуры увеличивается с возрастом

минералов. Измерения нарушений, вызванных α -излучением в минералах, могут быть использованы для определения возраста, одним из способов является определение энергии, освобождающейся при термическом анализе. Степень метамиктности определяется как по уменьшению дифракции рентгеновских лучей, так и по изменению теплоты кристаллизации.

Изучение метамиктного состояния важно в технологической минералогии, т.е. позволяет разрабатывать рациональные способы обогащения руд, различающиеся для кристаллических и метамиктных разновидностей. Радиационные дефекты в метамиктных минералах можно использовать для выявления центров зарождения новых фаз — микровключений примесных элементов.

Глава 3. РАДИАЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ И ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ

В современной минералогии интенсивно развивается учение о типоморфизме минералов. Данные по изучению типоморфных особенностей минералов широко используются для решения как общих теоретических вопросов минералогии, так и для прикладных целей. Применение ионизирующего облучения в комплексе с физическими методами исследований позволяет проводить однозначную трактовку зависимости тех или иных типоморфных признаков от различных физико-химических условий кристаллизации.

Кристаллы, образующиеся в неравновесных условиях, содержат различные дефекты, природа и концентрация которых определяются конкретными условиями отклонения системы от равновесия. Применение современных физических методов позволяет диагностировать эти дефекты и тем самым изучать геохимические особенности формирования минералов.

Вхождение как структурных, так и неструктурных примесей в кристаллы приводит к изменению физических характеристик минеральных фаз. Успехи в области искусственного выращивания минералов, возможность моделирования и управления такими параметрами роста, как температура, скорость, примесный состав, позволили значительно расширить знания о связи их реальной структуры с условиями роста. Использование этих данных для понимания процессов природного минералообразования дает хорошие результаты. Высокая чувствительность и информативность методов ЭПР и ИК-спектроскопии позволяют значительно расширить наши представления о типоморфных признаках минералов.

3.1. ГЕНЕТИЧЕСКИЕ И ФОРМАЦИОННЫЕ ТИПЫ МИНЕРАЛОВ

Типоморфные особенности минералов используют для генетической корреляции горных пород, изучения истории их формирования.

Одно из характерных типоморфных свойств минералов — окраска,

широкое использование которой для генетических построений базируется на изучении ее физической природы (дефектов, примесей, радиационных центров).

Известно, что алмаз является полигенным минералом, образующимся в различных условиях (кимберлиты, ультрабазиты, метеориты). Анализ конкретных особенностей тонкой неоднородности природных алмазов позволяет решать ряд генетических вопросов. На основании изучения оптической неоднородности установлено, что преобладающее большинство алмазов, связанных с кимберлитами, зародилось в мантии [39]. Большая часть алмазов кристаллизовалась в поле их термодинамической стабильности. Эти алмазы выносились к поверхности земли в виде ксенолитов в кимберлитах, образующихся на значительной глубине. Иное происхождение имеет карбонадо. Свойства метеоритного алмаза указывают на ударное происхождение.

Наиболее информативны для генетических построений "сквозные", широко распространенные в природе породообразующие минералы — полевые шпаты и кварц.

Кварц является распространенным минералом, характеризующимся стабильным составом и структурными параметрами. Плотность дымчатой окраски кварца уменьшается в ряду генетических разновидностей кварца: магматический — грейзеновый — пегматитовый — гидротермальный. В реальных условиях кварц содержит изоморфные примеси (Al, Na, Ga), количество которых является функцией условий образования кварца. В частности, кварц осадочного происхождения имеет повышенную концентрацию ионов гидроксила.

Морионы относят к одной из наиболее высокотемпературных разновидностей кварца, связанных с гранитными пегматитами, формирующимися в условиях высокой концентрации щелочных элементов. В кристаллах из пегматитов самую плотную дымчатую окраску имеют наиболее ранние зоны роста кристаллов; в направлении к вершинам кристаллов плотность дымчатой окраски обычно ослабевает и поздние зоны имеют цитриновый цвет. Иногда в кварце наблюдаются зоны роста, которые не окрашиваются при ионизирующем облучении вследствие того, что ионом-компенсатором алюминия является водород. При этом кварц, несмотря на относительно высокое содержание в кристаллической решетке алюминия и щелочных элементов, не темнеет при облучении. Согласно полевым исследованиям образование ранних (густодымчатых) зон кристаллов, как правило, сопровождается интенсивными процессами щелочного метасоматоза (альбитизации) вмещающих пород, а последующих слабодымчатых и цитриновых зон — относительно менее щелочным воздействием растворов на вмещающие породы. Кристаллизация наиболее позднего кварца, не темнеющего при облучении, происходила одновременно с каолинизацией пород (в условиях наименьшей щелочности среды). Кристаллы кварца из хрусталоносных жил, локализующихся в интенсивно измененных вмещающих породах, характеризуются полихромной зональностью вследствие чередования дымчатых, цитриновых и бесцветных зон.

В кристаллах из пегматитов отмечаются также розовые кристаллы кварца. Розовая окраска связана с дефектами, обусловленными замеще-

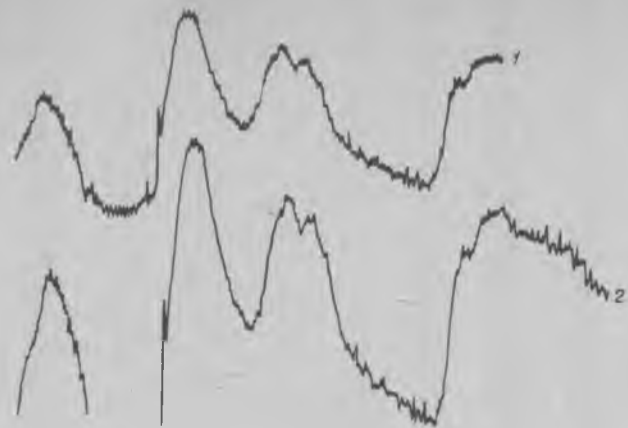


Рис. 23. Фотограмма плотности дымчато-цитриновой окраски в кварце (окраска кристаллов из одного гнезда):

1, 2 — синхронные зоны роста в одном месторождении

ниями $Si^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$. После дополнительного γ -облучения такого кварца в нем проявляется (иногда весьма интенсивная) дымчатая окраска.

Потенциальные титановые центры розовой окраски генерировались при формировании кварца в щелочных растворах. Названные центры окраски фиксируются в высокотемпературном кварце. Это позволяет использовать различные типы центров окраски в кристаллах кварца для геохимической характеристики среды минералообразования.

Использование физических методов (ИК-спектроскопии, ЭПР, измерения микротвердости) позволяет оценить характер изменения условий образования кристаллов кварца. При этом различия в условиях роста кристаллов можно характеризовать определенными количественными параметрами. При изучении микротвердости кристаллов из жил различных генетических типов установлено, что средняя микротвердость кварца из гидротермальных жил достигает $(1300 - 1500) \cdot 10^{-6} \text{ Н/м}^2$, в то время как микротвердость кварца из пегматитов не превышает $1316 \cdot 10^{-6} \text{ Н/м}^2$ (чаще до $1200 \cdot 10^{-6} \text{ Н/м}^2$).

Изучение поведения галлия и германия в кристаллах кварца подтверждает существующее представление о щелочном (нейтральном) характере гидротермальных хрусталеобразующих растворов. В то же время оно позволяет говорить о закономерном изменении щелочности растворов при образовании дымчатых и цитриновых кристаллов кварца. Кварц, образовавшийся в одном месторождении одновременно, но различными способами (отложением в открытых трещинах, в результате метасоматических образований), принадлежит к одной генерации. В пределах одного месторождения окраска в пирамидах нарастаний разных граней кристаллов кварца отличается по интенсивности и цвету. Показательно, что в кристаллах кварца из разных гнезд одной и той же жильной зоны наблюдается однотипный облик радиационной окраски (рис. 23); это свидетельствует о синхронизации процессов минералообразования. Наобо-

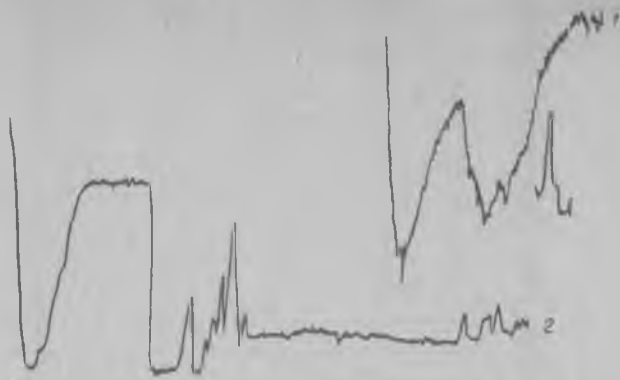


Рис. 24. Фотограмма плотности дымчатой окраски в кристаллах кварца из разных месторождений:

1, 2 — различные месторождения в пределах одного региона

рот, фотограммы плотности окраски в кристаллах из разных объектов существенно различаются (рис. 24).

По структурному состоянию полевых шпатов и наличию в них примесей можно сопоставлять генетические типы пород, судить о процессах их изменения или перекристаллизации. В частности, калиевые полевые шпаты обнаруживают различия в строении кристаллической решетки в зависимости от условий образования. Оценка структурного состояния — степени триклинности — проводится с помощью рентгеновского дифрактометра.

Из расплава формируется ортоклаз (моноклинная модификация), а при постмагматических процессах — микроклин с кристаллической решеткой, соответствующей термодинамическим условиям образования или преобразования минерала. Для разделения гранитов в пределах фациальных групп используется форма (тип) кривой термолюминесценции, отражающих относительную концентрацию дефектов в калиевых полевых шпатах. Определенное влияние на структурное состояние полевых шпатов оказывает ионизирующее облучение со стороны вмещающих горных пород в природных условиях и наложенные процессы, сопровождающиеся нагревом. Обычно высокой степенью триклинности характеризуется розовый микроклин. Отмечено образование упорядоченных калиевых полевых шпатов в контактовых ореолах гранитоидов.

Кроме особенностей структурного состояния полевых шпатов принимаются во внимание особенности локализации в них примесей, отражающих геохимические условия образования минералов. Так, полевые шпаты из щелочных пород более обогащены Fe^{3+} , чем индивиды из гранитов. Для плагиоклазов из слюдоносных пегматитов характерны увеличение содержания воды (по данным протонного магнитного резонанса) и почти полное отсутствие структурных примесей железа.

В плагиоклазах мусковит-редкометалльных пегматитов отмечается высокая концентрация структурного железа (по данным ЭПР). Индикаторное значение имеет зеленая окраска полевых шпатов вследствие ама-

зонитизации, связанной с привнесом свинца при гидротермальном изменении пород. Обычно в щелочных полевых шпатах наблюдаются дырочные центры O^- , взаимодействующие с двумя ядрами ^{27}Al ($I = 5/2$). Наряду с этим фиксируется центр O^- , взаимодействующий с ядром ^{27}Al , причем сигнал от $Al-O-Al$ в полевых шпатах слабее сигнала $Al-O-$ [43].

К довольно широко распространенным минералам относится турмалин. При установлении формационной принадлежности оловянных месторождений, а также их прогнозийной оценки могут быть использованы типоморфные особенности турмалина. В частности, закономерным оказывается отношение в нем окисного (Fe^{3+}) и закисного (Fe^{2+}) железа, составляющее соответственно для касситерит-силикатных и касситерит-кварцевых месторождений 0,15 и 0,05.

Основными элементами-хромофорами в турмалинах являются ионы Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{3+} ; трехвалентные ионы замещают алюминий, а двухвалентные — магний. Вероятность вхождения изоморфных примесей в турмалин уменьшается в последовательности: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{3+} .

Мёссбауэровская спектроскопия дает возможность быстро исследовать образцы турмалина на общее и относительное содержание окисного и закисного железа. Коэффициент окисления меняется в зависимости от генетического типа минерала.

В шерлах из оловорудных пегматитов окисное железо практически отсутствует, а в индивидах из касситерит-силикатных месторождений доля окисного железа возрастает. В шерлах и эльбаитах из пегматитов оно занимает позицию "в", замещая магний, а в шерлах из гидротермальных жил часть железа (0,24%) входит в позицию "с", замещая алюминий (изоморфизм типа $Fe^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ и $Fe^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$) [7]. В связи с этим окраска турмалина тоже информативна и может быть использована для решения генетических задач.

Различия в характере окраски особенно отчетливо проявляется в бериллах относящихся к разным генетическим типам. Визуально воспринимаемая окраска (с расшифровкой ее природы) может выступать в качестве генетического индикатора.

В частности, для гелиодоров из грейзенов Забайкалья типоморфным является тетраэдрический комплекс Fe^{3+} , а для индивидов, образовавшихся в стадию натриевого метасоматоза (берилл-фенакитовая формация), характерны октаэдрические комплексы, для аквамаринов Забайкалья — Fe_6^{2+} ; для синих бериллов Казахстана и Восточной Сибири хромофорными центрами является пара $Fe^{2+} - Fe_3^{3+}$ [61]. Отличаются друг от друга уральские и колумбийские изумруды по характеру "железистых" центров.

Бериллы из щелочных пород более обогащены Ti^{3+} и H^0 по сравнению с индивидами из других пород формационных типов. Повышенное количество железа обычно характерно для бесщелочных или малощелочных бериллов из грейзенов и пегматитов, связанных с кислотным выщелачиванием [31]. Показательно, что при преобладании в минерале окисного железа наблюдается голубая окраска берилла, а закисного — желтая; в зеленых индивидах отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} равно единице. Таким образом,

окраска берилла, в том числе генерируемая γ -облучением, изменяется в зависимости от геоэзиса минерала. При этом следует обращать внимание даже на тональность и плотность радиационной окраски. Для бесщелочных бериллов (грейзенов, связанных с кислотным выщелачиванием) типичны зеленые, голубые, желтые, коричневые густые тона; для щелочных (грейзенов, связанных с альбитизацией, альбитизированных гранитов) — более светлые нежные тона — молочно-белые, розовые, светло-желтые, яблочно-зеленые [31].

Голубые топазы характерны для флюидно-газообразных фаз пегматитообразования, отличающихся значительной ролью летучих компонентов, и прежде всего фтора (Урал). В коричневых топазах или в исходных бесцветных индивидах, приобретших после γ -облучения коричневую окраску, наблюдается характерный центр O^- , связанный с кислородом, изоморфно заместившим один из атомов фтора в Al-октаэдре. Интенсивность линий ЭПР центра O^- коррелирует с плотностью коричневой окраски. Повышение роли гидроксильных групп в минерале обусловлено понижением температурных условий и сопровождается образованием розовых и винно-желтых топазов (пегматиты Украины).

Большую петрогенетическую информативность имеют кристаллы циркона. В частности, округлый облик их в кимберлитах обусловлен влиянием хрупкого разрушения и деформации, а также растворением. Эти данные, а также присутствие в цирконе урана и тория исключает возможность их кристаллизации в кимберлитовом расплаве.

Апатит различных генетических типов также характеризуется своим набором элементов-примесей, определяющих характер окраски, особенности спектров люминесценции и ЭПР. Установлено, что апатиты различного генетического типа обладают определенными спектрами люминесценции [18]: а) фиолетово-голубым, обусловленным свечением Ce^{3+} и Eu^{2+} в апатитах из карбонатитов; б) сиреневым, характерным для минерала из щелочных пород, обусловленным свечением не только Ce^{3+} и Eu^{2+} , но и Sm^{3+} ; в) оранжево-розовым (Sm^{3+}), желтым (Mn^{2+}) для апатитов из гранитов и связанных с ними пегматитов; г) фиолетовым (Ce^{3+}) для апатитов из метасоматических кварцфлогопитовых образований.

Оказалось возможным по спектрам ЭПР разделять апатит из медно-молибденовых и молибденово-вольфрамово-редкометалльных типов месторождений. Для первых наблюдается только один структурный тип $Mn^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$ (замещение в анионной части не происходит), для вторых характерны два структурных типа (с одинаковой интенсивностью) $Mn^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$ и $O^- \rightarrow F^-$ [27, 68].

Привлечение данных ЭПР для изучения апатитов позволяет определять принадлежность его к разным стадиям, отвечающим различным термобарическим условиям образования. Так, фторапатит позднемагматической стадии минералообразования характеризуется двумя структурными типами замещения $Mn^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$, дефицитом фтора (в анионной части), наличием OH^- , O^{2-} , O^- , замещающих фтор, а индивиды пневматолитовой фазы отличаются одним структурным типом $Mn^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$; в апатитах третьей гидротермально-метасоматической стадии наблюдается замещение $Fe^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$, кроме того, кислород замещает фтор [18].

Флюорит в зависимости от условий образования содержит изоморфные примеси (Mn) и редкоземельные элементы, количество которых и характер компенсации определяют окраску и структурные параметры минерала. Для решения вопроса о генетическом взаимоотношении различно окрашенных флюоритов используют люминесцентный метод.

В спектрах флюоритов одной генерации соотношение интенсивностей полос люминесценции Eu^{2+} и Yb^{2+} остается постоянным, а у индивидов разных генераций это соотношение увеличивается от ранних генераций к поздним [18]. При более высокой температуре образования во флюоритах возрастает содержание редкоземельных элементов (в среде с избытком фтора).

Распределение активаторных и соактиваторных примесей во флюорите является закономерным. Накопление активаторных примесей ионов TR^{2+} происходит от $TR_Y \rightarrow TR_{Ce}$ в направлении от ранних генераций к более поздним; а концентрация соактиваторных примесей увеличивается от Ce^{3+} и Tb^{3+} также в направлении от ранних генераций к поздним [18].

При уменьшении температуры кристаллизации кальцита отношение интенсивностей термолюминесценции для непрокаленных и отожженных образцов изменяется от 3 для кальцитов из карбонатитов до 0,1 для осадочных разновидностей. Установлено, что значение интенсивности пиков термолюминесценции высокотемпературных образцов (300 — 3000 отн. ед.) намного выше, чем для низкотемпературных (10 — 80 отн. ед.).

Люминесценция, возбуждаемая светом (например, от ксеноновой лампы), обусловлена дефектами кристаллической решетки, примесями цинка (полоса в области 420 нм), Mn—Pb-замещениями (максимумы при 325 и 420 нм), примесями редкоземельных элементов (максимумы при 350, 480, 545, 575, 623 и 670 нм) [82].

Люминесцентный анализ можно применять для идентификации карбонатов. Он дает критерии химической гомогенности минералов и позволяет установить локализацию определенных элементов в образцах. Регистрация электронно-дырочных центров при термолюминесценции позволяет проводить расшифровку условий образования минералов.

Приведенные данные о содержании примесей в минералах показывают, что выявление их является достаточно надежным критерием условий формирования геологических образований и может быть использовано для генетических построений.

3.2. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД НА РАДИАЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ

Выявление характера связи реального строения, структуры и состава минералов с условиями образования позволяет решать вопросы генетической минералогии, в частности влияние состава среды (субстрата) на окраску и примеси кристаллов. В частности, окраска и состав бериллов в значительной мере определяются характером вмещающих пород. Индивиды первой группы (*n*-типа — коричневые, желтые — $Al_2Be_3Si_6O_{18}$, беспримесные) образуются в кислых алюмосиликат-

ных породах, бериллы второй группы [*t*-тип — голубые, зеленые — $Al_2(Fe_{3-x}Li_x)Si_6O_{18}R_x(H_2O)_n$] образуются в пегматитах, локализуемых в породах, обогащенных алюминием и щелочами, бериллы третьей группы [O-тип — голубые и синие — $(Al_{2-x}Me_x^{2+})Be_3Si_6O_{18}R_x(H_2O)$] образуются в условиях, когда замещение глинозема основаниями (Fe, Mn, Cr) в бериллах происходит при обогащении растворов этими элементами на путях их циркуляции через породы повышенной основности [31].

Изменение облика окраски бериллов наблюдается даже в пределах одного месторождения в зависимости от характера вмещающих пород [31]. Синие и зеленовато-синие (с повышенным содержанием Fe_2O_3 до 2,5% и Na_2O до 1,2%) бериллы чаще встречаются в кварц-альбитовых жилах, на контакте с габбро, диоритами, роговиками, а в гнездах около жил тех же стадий, развитых в гранитах, преобладают бериллы (Fe_2O_3 — 0,28%, Na_2O — 0,54%) светло-желто-зеленой окраски, иногда бесцветные. По мере возрастания основности пород в бериллах закономерно растет (до 20 раз) сумма ($Fe_2O_3 + FeO + MnO + MgO + CaO + Sc_2O_3 + Sr_2O_3$), определяющая характер пород и степень замещения алюминия. Интерпретация результатов изучения природных объектов особенно эффективна при исследовании типоморфизма синтетических минералов, образованных в условиях с заранее заданными и контролируемыми параметрами. Весьма показательны данные сопоставления полученных экспериментальных результатов с изучением природных кристаллов. Применение метода ИК-спектроскопии позволяет во многих случаях диагностировать водородсодержащие дефекты и тем самым изучать геохимические особенности формирования кварца.

Систематически исследован кварц из основных регионов СССР (560 кристаллов из 55 объектов) с помощью ИК-спектроскопии для выяснения роли важнейших геологических факторов и условий образования кристаллов, определяющих наличие и относительную интенсивность тех или иных полос поглощения в области валентных ОН-колебаний. В кварце известны следующие виды водородсодержащих дефектов: ОН в тетраэдрах, в которых ион Al^{3+} замещает ион Si^{4+} (полосы поглощения при 3320, 3510 cm^{-1}), ОН в кремнекислородном тетраэдре (полоса 3600 cm^{-1}) и ОН-группы, принадлежащие молекулярной воде (диффузная полоса в области 3400 cm^{-1}).

Из разных зон одного кристалла спектры снимались отдельно. Была использована ранее изложенная интерпретация данных ИК-спектроскопии — измерение интегральных площадей основных характеристических полос поглощения.

Различия относительных площадей полос поглощения с максимумами, соответствующими 3320 и 3385 cm^{-1} для ОН (Al), 3487 и 3510 cm^{-1} — для ОН (Al—Li) и 3600 cm^{-1} для ОН (Si), а также площадей диффузной полосы и были положены в основу сравнения спектров кварца. Данные, полученные при изучении ИК-спектров кварца, выращенного в различных условиях (различные температура, кислотность-щелочность среды, скорость роста), позволили установить основные закономерности в относительной интенсивности различных ОН-дефектов.

Таблица 2. Относительные концентрации водородсодержащих дефектов в природном кварце (характерные средние значения) по данным инфракрасной спектроскопии

Вмещающая порода	Окраска	Число определений	Отношения площадей полос поглощения ИК-спектров		
			ОН(Al—Li)	ОН(3600)	ОН _{диф}
			ОН(Al)	ОН(Al)	ОН _{общ}
Сланцы	Дымчатая	80	0,1	0,25	0,90
Диабазы	„	30	0,1	0,45	0,90
амфиболиты,					
диориты					
Кварциты	„	90	0,1	0,30	0,85
	Дымчато-цитриновая	120	0,1	0,35	0,90
	Цитриновая	100	0,5	0,20	0,90
Граниты	Дымчато-цитриновая	20	0,1	0,15	0,85
	Цитриновая	16	0,6	0,25	0,70
Мраморы	Дымчато-цитриновая	20	0,1	0,1	0,75
	Цитриновая	20	0,4	0,25	0,66

Существенное влияние на особенности ИК-спектров поглощения кристаллов кварца оказывает вмещающая среда, которая была условно разделена на три типа: а) алюмосиликатные породы кислого состава (кварциты, граниты); б) алюмосиликатные образования повышенной основности (диориты, диабазы, амфиболиты, кварцево-хлоритовые сланцы); в) карбонатная порода (мраморы).

Данные об изменении относительных концентраций водородсодержащих дефектов различного типа в кристаллах кварца приведены в табл. 2. Они свидетельствуют об определенных закономерностях изменения таких условий формирования кварца, как температура и скорость роста кристаллов.

Кристаллы дымчатой окраски встречаются в кварцевых жилах, локализуемых в сланцах, амфиболитах, диабазах и диоритах. Характерно, что в сланцевых толщах формируются кварцевые жилы с гнездами кристаллов кварца, в которых отмечаются повышенные значения отношений ОН (3600)/ОН (Al). В кристаллах кварца дымчатой окраски практически отсутствует ОН (Al—Li)-полоса при 3487 cm^{-1} .

Кварцы с дымчато-цитриновой окраской обнаруживают в жилах, размещенных в кварцитах, гранитах и мраморах, причем в последних создаются стабильные условия роста кристаллов в менее щелочной среде — наиболее высокие отношения площадей полос поглощения $(ОН)_{диф}/(ОН)_{общ}$ и ОН (3600)/ОН (Al). Благоприятные условия для формирования высококачественных кристаллов в мраморах и гранитах создаются в случае формирования кварца цитриновой окраски. Отметим, что при локализации кварцевых жил и гнезд в гранитах в кристаллах кварца фиксируются более высокие концентрации лития.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что присутствие ионов лития в гидротермальных растворах связывает алюминий, препятствуя вхождению протона как компенсатора в кристаллы [4, 9]. Это проявляется в изменении параметров ИК-спектров поглощения по объему образцов. Кристаллы из гнезд, формирующихся в относительно спокойных тектонических условиях, имеют однородное строение и лучшее качество.

Таким образом, изучение ИК-спектров кристаллов кварца позволяет с большой наглядностью и объективностью получать информацию о влиянии состава вмещающих пород на характер радиационных дефектов в кварце. Типоморфность окраски кварцев из хрусталоносных жил определяется главным образом типом вмещающих пород. Различия в окраске дымчатых кварцев и цитринов обусловлены участием различных ионов-компенсаторов (натрия, лития, водорода).

Окраска турмалина также информативна и зависит от состава вмещающих пород. В условиях высокой концентрации магния в минералообразующей среде и недостатка алюминия в кристаллическую решетку турмалина предпочтительно входят ионы Mn^{3+} , Fe^{3+} , обуславливая розовую окраску минерала [7]. При обеднении среды магнием будет осуществляться изоморфное вхождение ионов Mn^{2+} и Fe^{2+} в магниевые октаэдры с образованием зеленых разновидностей. В том случае, когда минералообразующие растворы обеднены магнием и алюминием (карбонатные породы), создаются благоприятные условия для вхождения в структуру разнообразных элементов (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{3+}) с образованием синих, коричневых и черных турмалинов [7]. Наблюдающаяся зональность в турмалинах — следствие меняющихся во времени и пространстве соотношений ионов Al^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{3+} в минералообразующей среде.

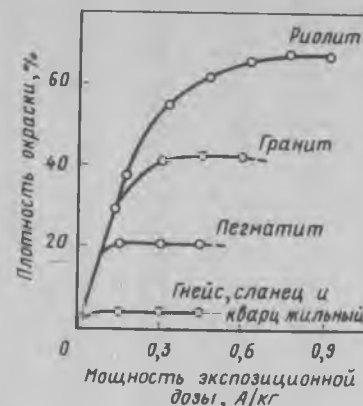
Приведенные результаты исследований свидетельствуют о том, что каждый минерал, возникший в определенных геологических условиях, отражает эти условия. Для него типичны специфические дефекты и элементы-примеси.

3.3. ОБЛУЧЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ

Применяя ионизирующее облучение в комплексе с изучением физических свойств минералов, можно определить их относительную температуру образования. Качественную оценку температуры формирования можно сделать при визуальном просмотре облученных кристаллов (по плотности наведенной окраски). Используя такие физические методы, как ЭПР и ИК-спектроскопию, температурные условия образования можно увязать с количественными параметрами.

Наиболее показательным и удобным для этих целей является кварц — один из распространенных минералов земной коры, образующихся при температуре от 25 °С (в жемах) до 890 °С. При облучении образцов кварца (из изверженных, метаморфических, осадочных пород, пегматитов) можно судить о распределении алюминия по плотности радиационной окраски.

Рис. 25. Изменение плотности дымчатой окраски в кварце различного генезиса



Степень потемнения (плотность окраски) при одинаковой дозе облучения зависит от концентрации примеси алюминия в минерале. Для кварца изверженных пород характерна наиболее высокая плотность дымчатой окраски (температура инверсии 573 °С). Насыщение дымчатой окраски при облучении (мощность экспозиционной дозы 0,07 А/кг) возрастает в кварце в следующей последовательности, %: из риолитов — 70, гранитов — 40, пегматитов — 20, гнейсов и сланцев — 5 (рис. 25). Различная степень потемнения кварца указывает на связь ее с температурой образования. Кварц из пород различных ступеней метаморфизма характеризуется неодинаковой плотностью дымчатой и пятнистой дымчато-цитриновой окраски с различной температурой инверсии, что связано с эффектом перекристаллизации.

Температура инверсии кварца обратно пропорциональна количеству элементов-примесей и температуре образования кварца. Поэтому температура инверсии может быть использована в качестве индикатора относительной температуры образования кварца в однотипных породах. Названные признаки можно использовать в качестве петрологического параметра при исследовании минералов.

Важным индикатором температурных условий кварца может служить структурная примесь алюминия. Установлено, что температура влияет на распределение примесей по зонам, слоям и пирамидам роста кварца.

В работе [77] приведены данные о связи температуры образования с количеством алюминия, основанные на экспериментальных данных роста кристаллов кварца при синтезе (от 20 до 400 °С). Взаимосвязь между температурой образования T и содержанием алюминия Q в кварце выражается уравнением [77]: $T^\circ = 3,6 (\pm 0,7) Q + 33 (\pm 3)$. На эмпирической кривой изменение содержания алюминия при изменении температуры на 1° равно $0,5 \cdot 10^{-4} \%$.

Для суждения об относительной температуре образования кристаллов кварца изучается характер аномального плеохроизма визуально, а также по спектрам оптического поглощения и ЭПР. Считается, что дымчатый кварц по оптическим свойствам относится к одноосным разновидностям, а характер плеохроизма соответствует установленной морфологической симметрии 3:2 [63].

Между тем кварц, образованный в определенных условиях, может обладать оптическими свойствами двuosных кристаллов и характеризоваться плеохроизмом, связанным с анизотропией центров окраски (изменением окраски кристалла от фиолетово-дымчатой до зеленовато-дымчатой).

В нормальных дихроичных кристаллах все три пары групп линий ЭПР имеют одинаковую интенсивность, а в аномально-плеохроичном кварце интенсивности разных групп существенно различаются между собой. Это обусловлено неодинаковой заселенностью примесными ионами алюминия или железа трех эквивалентных положений кремния в элементарной ячейке кварца [63]. Поскольку аномальный плеохроизм не наблюдается в дымчатых кристаллах, выращенных при температуре выше 400 °С, рекомендуется использовать этот эффект для определения верхней температурной границы кристаллизации природного кварца.

Наиболее точная оценка аномального плеохроизма может быть проведена путем измерения интенсивностей групп линий в спектрах ЭПР и в особенности отношений максимальной I_{\max} и минимальной I_{\min} интенсивностей [63].

При интерпретации результатов исследований необходимо учитывать тот факт, что аномальный плеохроизм зависит также от скорости роста кристаллов и снимается при отжиге образцов при температуре выше 570 °С. Отметим, что интенсивность линий ЭПР пропорциональна концентрации парамагнитных дефектов, связанных со структурной примесью алюминия, и соответственно температуре. Поэтому при определении относительной температуры образования кварца за меру аномальности принимается отношение интенсивностей самой высокой и самой слабой групп линий ЭПР $I_{\max}:I_{\min}$. Кроме того, сопоставляя интенсивность групп линий в спектре ЭПР, можно оценить концентрацию дырочных центров, связанных с дефектами в тетрадрах и заселенность последних алюминием. Явление аномального плеохроизма отчетливо проявляется при визуальном просмотре облученных пластин и нередко наблюдается в низкотемпературных наружных зонах, но отсутствует во внутренних.

Установлено, что с увеличением температуры кристаллизации изменяется отношение концентраций OH (Al-Li)- и OH (Al)-дефектов, которое оценивается по отношению площадей названных полос поглощения ИК-спектров. При увеличении температуры минералообразования отношения площадей полос OH (Al-Li) к OH (Al) уменьшаются. В работе [12] предложен способ определения низко- и высокотемпературных модификаций кварца, основанный на различии в них дефектов структур, с помощью измерения интенсивности полосы ИК-поглощения в области 2900–3900 см^{-1} . Увеличение количества воды наблюдается от высокотемпературных к низкотемпературным индивидам. ИК-спектры магматического кварца отличаются широкой диффузной полосой слабой интенсивности в области 3100–3800 см^{-1} , а ИК-спектры кристаллов из пегматитов — большей интенсивностью и разнообразием полос (большая водонасыщенность кварцев). ИК-спектры поглощения среднетемпературных кварцев характеризуются большей интенсивностью и более широкой полосой поглощения в области 3000–3600 см^{-1} с максимумом в области 3450, 3500 см^{-1} , причем сохраняется число максимумов и дублетов.

Изменение свойств алмаза при облучении нейтронами может быть использовано для определения температуры в местах, труднодоступных обычным методам контроля. Действие термоиндикатора основано на за-

висимости параметра кристаллической решетки облученного алмаза от температуры [16]. Различие коэффициентов теплового расширения алмаза по разным оптическим осям облученного термоиндикатора и время испытания позволяют определить неизвестную температуру.

При нестационарных режимах можно определять максимальную температуру (определяется эффективное время выдержки, которое учитывает влияние отжига рабочего вещества индикатора при температуре, меньшей максимальной). Эффективное время находят с помощью градуировочного графика по данным замеров температурного режима испытания.

Многие процессы в природе сопровождаются разделением стабильных изотопов элементов; к числу наиболее распространенных стабильных изотопов относятся ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O . Для определения температуры формирования кислородсодержащих минералов используют метод изотопно-кислородной геотермометрии, учитывающий зависимость константы равновесия реакций изотопного обмена от температуры.

Обычно для целей геотермометрии используют два кислородсодержащих минерала, имеющих общее происхождение (кварц — кальцит, кварц — магнетит и др.). При этом необходимо, чтобы изотопное отношение в фазах было "заморожено" при одной и той же температуре, в результате чего отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ на протяжении геологического времени остается неизменным. Для оценки температуры образования используют [44] формулу: $\ln a = C/T^2$, где a — коэффициент фракционирования или разделения изотопов кислорода, C — постоянная, характеризующая ту пару объектов, между которыми разделяются изотопы кислорода,

$$a = [({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})\text{CO}_2] : [({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})\text{H}_2\text{O}].$$

Так, в реакции C^{16}O_2 (газ) + $2\text{H}_2^{18}\text{O}$ (жидкость) \rightleftharpoons C^{18}O_2 (газ) + $2\text{H}_2^{16}\text{O}$ (жидкость) с увеличением температуры константа равновесия уменьшается вследствие снижения термодинамического изотопного эффекта при повышении температуры.

Индикатором термической истории пород и минералов является скорость затухания треков при изотермическом отжиге. При этом происходит уменьшение концентрации дефектов и размеров треков.

Выше было отмечено, что при облучении минералов в природных условиях в них образуются радиационные дефекты и возникает окраска. Однако в природных геологических образованиях, переживших длительную геологическую историю и термические воздействия, наблюдается распад центров окраски (обесцвечивание), что приводит к исчезновению полос дополнительного оптического поглощения и неустойчивости треков осколков деления. Метод отжига подтвердил, что треки могут быть стерты в минералах под действием метаморфизма. Так, при температуре, равной 170 °С, в течение 1 млн. лет полностью отжигаются треки распада в апатитах. Концентрация радиационных дефектов в зонах прохождения каскада соударений в течение геологического времени также изменяется в результате радиационного отжига (даже при низкой температуре). При высокой температуре происходит термически активируемое взаимодействие дефектов.

Наличие в природных условиях окрашенных минералов свидетельствует о том, что в этих зонах со времени воздействия ионизирующего излучения температура не поднималась до значений, при которых могло бы произойти их обесцвечивание. Окраска минералов обычно исчезает при нагревании до той же температуры, при которой происходит термолюминесценция. Нагревание кристаллов сопровождается не только термолюминесценцией, но и разрушением F -центров с формированием сложных электронных центров вследствие одних и тех же рекомбинационных и электронно-дырочных процессов. Пики термолюминесценции располагаются в областях максимальной скорости разрушения центров окраски. В частности, путем измерения пиков термолюминесценции (максимумы термолюминесценции известняков проявляются при 130, 170, 230 и 300 °С) можно изучать термальную историю карбонатных образований. Графически намечают зоны, подвергшиеся неодинаковому нагреванию в процессе геологической истории.

Отношение конечной и начальной плотности треков P/P_0 в интервале времени T от порогового времени отжига ($P/P_0 = 1$) до полного исчезновения треков ($P/P_0 = 0$) является логарифмической функцией времени T изотермического отжига [71].

Поведение треков при отжиге зависит от их начальной длины и заряда действующих ионов. Измерение длины треков помогает проводить реконструкцию термической истории минералов при учете, что на сохранность треков влияет режим отжига. При равномерном прогреве геологических образований треки, возникшие в течение всей геологической истории, относительно быстро восстанавливают свою длину до определенного значения и в дальнейшем не претерпевают изменений [67].

О термической стабильности в пределах региона можно судить по наличию близких параметров относительной изменчивости длины и плотности треков в образцах по сравнению с отожженными. Исследование термической устойчивости треков особенно эффективно для тех фаз, у которых даже при невысокой температуре (100 °С) происходят физико-химические изменения.

Отмечается неодинаковая способность к сохранению треков природных и искусственно облученных образцов, подвергнутых повторному нагреванию. В работе [81] на примере исследования апатита, который нагревали до 315 °С в течение 30, 100, 300, 1000 и 1500 мин, показано, что форма кривой и изменение длины треков в зависимости от времени нагревания (в логарифмическом масштабе) отражает термическую историю образцов. На основе изучения характера исчезновения треков предложен способ оценки числа треков, образованных до термического воздействия на образец, а также степени уменьшения их плотности. Полученные данные позволяют определить поправочный коэффициент для случая непродолжительных температурных воздействий.

При изучении треков применяют различные электронно-микроскопические методы — метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, метод реплик и сканирующей электронной микроскопии. Наиболее эффективные результаты можно получить, используя сочетание всех указанных методов. В некоторых случаях для обнаружения

треков применяют способ двухступенчатого отжига треков, который учитывает индивидуальный отжиг каждого из дефектов и позволяет оценить длину остаточных треков. Этот способ целесообразно использовать для обнаружения скрытых треков. Последние проявляются в наличии протяженных дефектов (скопления точечных дефектов), средний размер их определяется атомным номером бомбардирующих ионов. Точечные дефекты отжигаются при более низкой (300 °С) температуре, чем протяженные (450 °С). Скорость изменения плотности треков с учетом их накопления и отжига в природных условиях выражается уравнением [67]:

$$\frac{d[N(t, E)]}{dt} = \lambda_S^{238} U(t) - C \exp(-E/RT) N(t, E),$$

интегрирование приводит к выражению, позволяющему вычислить температуру минерала T и возраст:

$$N(t, E) = \frac{\lambda_S^{238} U_H}{\lambda_S - C \exp(-E/RT)} [\exp[\lambda_S - C \exp(-E/RT)] t - 1],$$

где $N(t, E)$ — измеренная плотность треков; $^{238}U_H$ — число атомов урана в минерале в настоящее время; λ_S — константа скорости α -распада ^{238}U ; E — энергия активации отжига треков; C — частотный фактор; t — возраст минерала.

На фоне постоянной низкой температуры могли происходить кратковременные отжиги, вызванные магматической деятельностью или высокотемпературным метаморфизмом.

Расчеты, связанные с определением энергии активации отжига, оказываются приближенными, пока нет методов точного измерения этой величины. Когда часть радиационных дефектов оказывается отожженной, треки позволяют реконструировать термическую историю минералов, выступая в качестве "геологического термометра".

Судя по термической устойчивости треков в минералах, область применения этого метода ограничивается фанерозоем, хотя в некоторых случаях могут быть получены относительно надежные результаты для более древних образований. Наиболее рационально применение этого метода для определения возраста мезозойских и кайнозойских образований. Корректировать заниженные возрастные значения можно при естественном отжиге треков.

Способность треков к отжигу часто используется для определения времени наложенных процессов, сопровождающихся прогревом. В работе [67] рекомендуется использовать метод темпинг-отжига при постоянной скорости нагревания образца.

Таким образом, при анализе геологических материалов необходимо учитывать закономерности распределения в минералах различных элементов в зависимости от термодинамических условий. Плодотворным представляется изучение термических условий различных геологических событий по отжигу треков спонтанного деления.

3.4. РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ И КИСЛОТНОСТЬ-ЩЕЛОЧНОСТЬ ЭНДОГЕННЫХ РАСТВОРОВ

Определенное влияние на характер радиационных центров и соответственно облик окраски оказывает изменение кислотности-щелочности минералообразующих растворов. В частности, окраска и состав бериллов нередко определяются изменением кислотности-щелочности минералообразующих растворов. Голубые и синие бериллы (O-разновидности), содержащие примеси хрома и скандия, образуются в условиях большего окислительного потенциала по сравнению с желто-зелеными и светлыми индивидами [31]. Характерно, что голубые разновидности наблюдаются в ассоциации с гематитом, а желто-зеленые встречаются с сульфидами. Резкое преобладание окисного железа фиксируется в голубых и синих бериллах, в зеленых индивидах наблюдается небольшое и примерно равное количество Fe^{2+} и Fe^{3+} , а в желтых и бесцветных преобладает закисное железо [31].

Флюориты, образованные в более щелочных условиях, отличаются высоким содержанием Mn^{2+} и TR.

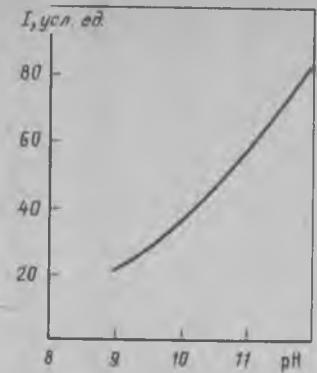
Об изменении кислотности-щелочности растворов в процессе роста кристаллов можно судить по концентрации в них водородных дефектов, имеющих кислотное происхождение. По данным ИК-спектроскопии в цитринах и радиационно-устойчивых кристаллах кварца устанавливают максимальную концентрацию водорода, которая может свидетельствовать о том, что эти кристаллы образовались в менее щелочных системах, чем кристаллы дымчатой окраски.

Образование радиационно-устойчивых кристаллов происходило, видимо, в нейтральных растворах, поэтому по характеру окраски можно судить об изменении кислотности-щелочности растворов при формировании кристаллов. Зависимость интенсивности дымчатой окраски от pH исходных растворов видно из рис. 26. На относительно более щелочные условия указывает дымчатая и дымчато-цитриновая окраска, на менее щелочные и нейтральные — цитриновая окраска и бесцветные зоны. Установлено, что кристаллы кварца Восточного Памира, Восточного Урала образовались в относительно более щелочных алюминийсодержащих растворах. Формирование кристаллов кварца в щелочных растворах происходило на Западном Памире, Алдане, Западном Урале.

Разнообразные условия формирования характерны для аметистов. Обычно они образуют самые поздние зоны роста на полизональных кристаллах кварца. Аметисты из хрусталоносных месторождений (Памир) после γ -облучения не изменяют свою фиолетовую окраску. Кристаллы аметиста из рудных месторождений (Тетюхе, Алмалык) после облучения окрашиваются в дымчатый цвет. Такой же оттенок наблюдается у кристаллов искусственного аметиста, выращенного в щелочных средах с примесью алюминия [4, 9].

Исследование спектров ЭПР аметистов с дымчатым оттенком свидетельствует об образовании в них помимо центров аметистовой окраски алюминиево-щелочных дефектов [4]. Появление дымчатой окраски у кристаллов аметиста при γ -облучении может указывать на присутствие в

Рис. 26. Зависимость интенсивности дымчатой окраски I от pH исходных растворов [4]



растворе таких компонентов, как алюминий, натрий, и, кроме того, характеризовать кислотность-щелочность минералообразующей среды.

Кальцит разного генетического типа также характеризуется своим набором типоморфных примесей, что влияет на окраску при облучении. Содержание MnO и FeO в кальцитах закономерно меняется от одной генетической группы к другой [5, 60]: 1) в кристаллах из скарнов, карбонатитов, метасоматитов содержится 0,1 и 0,3%; 2) в кальцитах из гидротермальных стадий карбонатитов, рудных (сульфидных зон) и щелочных пород — 2,0 и 0,6%; 3) в индивидах из флюорит-фенакитовых образований и пегматитов — 1,0 и 0,5%; 4) в кристаллах из месторождений исландского шпата и из ртутно-сурьмяных объектов — 0,2 и 0,5%.

Изменение содержания железа и марганца по мере уменьшения температуры обусловлено закономерным изменением кислотности-щелочности минералообразующих растворов, которые функционально связаны с температурой. Повышение кислотности растворов способствует замещению кальция марганцем, железом и редкоземельными элементами. При более высокой температуре в кальцитах образуются дефекты, соответствующие более глубоким уровням захвата, чем при низкой температуре.

Одной из важных причин закономерного распределения элементов в вертикальном разрезе жильных тел и связанных с ними кристаллов является изменение режима кислотности-щелочности эндогенных растворов, который тесно связан с температурными условиями минералообразования. Экспериментальные исследования показали, что поведение многих элементов в сложных по составу растворах чувствительно и изменению кислотности-щелочности среды. Наиболее удобным для изучения характера изменения кислотности растворов является кварц.

Работы по синтезу кварца, широко распространенного минерала месторождений различных генетических типов, позволили уточнить многие вопросы взаимосвязи его структуры и свойств с условиями формирования. Все это предопределяет возможность удачного использования особенностей конституции и свойств кварца для расшифровки условий минералообразования.

Кристаллы кварца содержат различные дефекты, природа и концентрация которых определяются конкретными условиями отклонения системы от равновесия. Применение современных физических методов позволяет точно диагностировать эти дефекты как в качественном (ионизирующее облучение и визуальный просмотр кварца), так и в количественном отношении (изучение спектров ИК-поглощения и ЭПР). В свою очередь это дает возможность изучать геохимические особенности формирования кварца в природных условиях.

Предложен объективный критерий определения кислотно-щелочных условий образования, основанный на изучении полос поглощения ИК-спектров. Под действием ионизирующего излучения в кварце происходит перераспределение зарядов (электронов) между дефектами в кристаллической решетке, что сопровождается изменением степени водородного связывания в области $3100-3700 \text{ см}^{-1}$. Наблюдаются следующие положения водородных ионов в кварце: вблизи общей вершины двух тетраэдров, занятых Al^{3+} и Si^{4+} , и между парами атомов кислорода у дефектного тетраэдра. Водород в виде протона входит в кварц при замещении Si^{4+} на Al^{3+} (компенсирует избыточный заряд); в кварце с высоким содержанием водорода ОН-полос, связанных со щелочными ионами, не наблюдается (радиационно-устойчивые разновидности). Кроме того, известно образование водородных дефектов (ОН-групп) в областях неупорядоченности кристаллов (дефектов решетки), т.е. вхождение протона в состав SiO_4 -тетраэдров с разорванными связями. Такие гидроксильные группы дают полосы колебаний, расположенные в области $3580-3600 \text{ см}^{-1}$, и их интенсивность зависит от степени структурной неупорядоченности кварца.

Таким образом, соотношение щелочных ионов-компенсаторов и водорода в кварце и в других минералах является функцией кислотности-щелочности среды минералообразования и может быть использовано для ее оценки.

Целесообразно условия минералообразования определять параметрами, отражающими их реальный химический состав, что позволяет привлекать количественные данные. Степень кислотности-щелочности можно охарактеризовать отношением площадей ОН (Si)-полос к общей площади полос ОН-дефектов, а также отношением ОН (Al-Li)- и ОН (Al)-дефектов.

При помощи метода ЭПР можно выявлять относительное содержание алюминия, идентифицировать природу водородсодержащих дефектов и определять их концентрацию. Характерна отчетливо выраженная тенденция возрастания содержания структурной примеси алюминия с увеличением щелочности минералообразующих растворов. В качестве количественного критерия изменения кислотности-щелочности растворов можно использовать отношение парамагнитных дефектов в кварце $\text{O}^- - \text{Al/Li} : \text{O}^- - \text{Al}$, которое уменьшается с увеличением щелочности среды минералообразования. Сведения об изменении концентрации парамагнитных дефектов в кварце из разных зон месторождения Урала приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 можно сделать вывод об увеличении щелочности минералообразующих растворов при переходе от третьего к первому участку месторождения. Таким образом, после облучения кристаллов на первом этапе по характеру окраски кварцы можно разделить на определенные группы по условиям образования и стадийности: а) нейтральные растворы (кварц не окрашивается, отмечается цитриновая окраска, в аметистах дымчатый оттенок не проявляется после облучения); б) щелочные растворы (индивиды с дымчато-цитриновой, дымчатой окраской, появление дымчатого оттенка в аметистах); в) сильнощелочные растворы (морионы).

Таблица 3. Содержание алюминиевых центров в кварце из разных зон месторождения

Участки месторождения	Число определений	Данные ЭПР		I_2/I_1
		$I_1 (\text{O}^- - \text{Al})$	$I_2 (\text{O}^- - \text{Al/Li})$	
1	120	29,3	7,6	0,26
2	90	24,2	4,8	0,20
3	110	8,1	1,4	0,18

При исследовании малопрозрачных образцов кварца, порошков, а также поликристаллических агрегатов может применяться метод термолюминесценции [42]. Для этих целей определяется зависимость интенсивности пиков термолюминесценции от интегральной дозы облучения. При этом учитывается тот факт, что при дозе облучения $0,1 \text{ А/кг}$ интенсивность пиков термолюминесценции пропорциональна концентрации предцентров. Дальнейший рост дозы облучения уменьшает интенсивность термовысвечивания [42].

Тем самым с помощью термолюминесцентного анализа определяется концентрация алюминиевых дефектов, скомпенсированных щелочными ионами (по максимально достигаемой под действием ионизирующего излучения интенсивности пиков термолюминесценции при 180 и $280 \text{ }^\circ\text{C}$), а при изучении образцов ИК-спектроскопией оценивается концентрация групп ОН и водородных дефектов. По данным работы [42] кварцы со слабой интенсивностью рентгенолюминесценции образовались в нейтральных условиях, а индивиды с сильной термолюминесценцией — в щелочных. По соотношению интенсивностей пиков термолюминесценции и ИК-спектров поглощения оценивается направление изменения кислотности среды на разных стадиях процесса минералообразования.

Отжиг кварца на воздухе усиливает и сдвигает пики термолюминесценции в коротковолновую область в результате диффузии кислорода в кристаллическую решетку; при этом появляется излучение с максимумами $300, 315, 335$ и 400 нм [42]. Прокаливание в вакууме в восстановительной среде не вызывает ультрафиолетового свечения. Спектр коротковолновой термолюминесценции и термолюминесценции кварца определяется наложением ультрафиолетового и голубого свечения и искажением его неоднородным поглощением, вызываемым радиационным окрашиванием.

По характеру коротковолновой термолюминесценции можно судить об относительной окисленности среды при образовании минералов. Тип окраски кварца, его изменение, а также данные ЭПР, термолюминесценции, ИК-спектроскопии можно использовать для оценки тенденций изменения кислотности-щелочности и окислительно-восстановительного потенциала растворов.

Для халцедоновидного кварца из эффузивов, формировавшихся в заведомо слабощелочной среде, установлены наиболее низкие значения отношения интенсивностей термолюминесценции и ИК-спектров; в ходе пегматитового процесса наблюдается увеличение щелочности.

При исследовании соотношений интенсивностей линий ЭПР, вызванных наличием $O^- - Al/Li$ и $O^- - Al$ -дефектов, и площадей ИК-спектров поглощения OH (3600) и OH (Al) удалось выделить на объектах горного хрусталя три стадии формирования кристаллов.

1-я стадия. Окраска кристаллов природная и выявляющаяся γ -облучением — дымчатая. Выделяются фация окрашивающихся кристаллов и фация устойчивых к радиационному окрашиванию кристаллов. Распределение окраски секториальное, струйчатое, редко проявляется зональность. Щелочность растворов высокая. Плотность окраски контролируется степенью пересыщения растворов кремнеземом, наличием Al, скоростью роста.

Устойчивые к радиационному окрашиванию кристаллы кварца образуются в условиях небольшого пересыщения растворов кремнеземом. Формирование кварца происходит стабильно. Тектонические подвижки незначительные и характеризуются локальностью проявления.

2-я стадия. Окраска дымчато-цитриновая. Выделяются фация окрашивающихся при облучении кварцев и фация устойчивых к радиационному окрашиванию кристаллов. Распределение окраски зонально-секториальное. Зональность выражена чередованием существенно цитриновых и дымчато-цитриновых полос. Весьма характерно проявление в кристаллах актов растворения-регенерации. В кварце устанавливаются Al- и Li-дефекты. Минералообразующие растворы отличаются в целом незначительной степенью пересыщения кремнеземом, что определило невысокую скорость роста кристаллов. Характер растворов менее щелочной, чем в 1-й стадии (близнейтральный).

Плотность окраски контролируется степенью пересыщения растворов кремнеземом (скоростью роста). Характерной особенностью условий формирования кристаллов является значительная флуктуация физико-химического состояния среды.

Отмечаются резкие и периодические изменения давления, pH и степени пересыщения растворов кремнеземом. Происходит одновременное и параллельное изменение параметров: с уменьшением давления возрастает степень пересыщения и щелочности растворов; с увеличением давления происходит понижение щелочности и степени пересыщения растворов.

Наиболее значительные перепады физико-химических параметров соответствуют периодически сменяющим друг друга актам растворения и кристаллизации кварца. Изменение физико-химических параметров определяется проявлением тектонических подвижек (об этом свидетельствует зональность в окраске).

3-я стадия. Кристаллы имеют либо аметистовую окраску, либо бесцветны. При формировании кварца этой стадии возрастает окислительно-восстановительный потенциал среды, что при наличии в системе железа приводит к образованию аметистовой окраски.

Проявление тектонических подвижек носило эпизодический характер. Снизу вверх, очевидно, происходило уменьшение температуры, а давление было более динамичным. Изменение степени пересыщения растворов кремнеземом и изменение pH происходило синхронно.

Таким образом, изменение дефектного строения различных зон является следствием изменения кислотности-щелочности и окислительно-

восстановительного потенциала растворов. Резкая смена дефектности наблюдается при переходе от одной зоны к другой.

Названные методы можно использовать при изучении условий образования и таких широко распространенных минералов, как полевой шпат, флюорит, апатит. Под влиянием облучения степень триклинности полевых шпатов уменьшается (вплоть до моноклинизации) вследствие разупорядоченности и распределения кремния и алюминия по катионным позициям структуры.

Спектры люминесценции полевых шпатов дают информацию о составе, строении, особенностях структуры и вхождения примесей Fe^{3+} , Mn^{2+} , Rb^{2+} . В качестве величины, характеризующей показатель кислотности среды при образовании полевых шпатов, может быть использована интенсивность люминесценции Mn^{2+} и Fe^{3+} , концентрация которых возрастает с увеличением кислотности среды [42].

При образовании флюорита в среде с избытком фтора в облученных кристаллах происходит восстановление $TR^{3+} \rightarrow TR^{2+}$, а при формировании минерала в щелочно-карбонатной среде примесные центры TR^{3+} после γ -облучения почти не восстанавливаются до TR^{2+} (зеленая и желтовато-зеленая окраска не характерна). В природных флюоритах наблюдается радиационное восстановление ионов Mn^{3+} , при малых дозах (до 0,07 А/кг) происходит окисление до Mn^{2+} , при увеличении дозы до 0,5 А/кг — радиационное восстановление Mn^{3+} [50].

Установлено, что с глубиной уменьшаются коэффициенты окисления турмалинов оловорудных месторождений (0,88–0,85–0,83), соответствующие верхне-, средне- и нижнерудным зонам [17]. При перекристаллизации и перетолжении турмалина второй генерации наблюдается увеличение доли закисного железа, что связано с уменьшением окислительно-восстановительного потенциала при образовании месторождения [17].

По спектрам рентгенолюминесценции апатитов также можно оценить окислительно-восстановительные условия среды минералообразования. Окислительные условия среды тем жестче, чем больше европия находится в форме Eu^{3+} . Увеличение содержания CO_2 в минерале обусловлено ростом pH минералообразующих растворов.

Привлечение данных ЭПР к апатиту позволяет разграничить его принадлежность к формационным типам, стадиям минералообразования, отвечающим различным термодинамическим условиям. Низкотемпературные пики термолюминесценции, связанные со структурными дефектами, локализующимися во фторовых цепочках, и являются индикаторами наложенных процессов [18]. Люминесценция Ce^{3+} возрастает в индивидах, образованных в более восстановительных условиях.

Закономерности изменения отношений Fe^{3+}/Fe^{2+} в разноокрашенных бериллах являются четким индикатором окислительно-восстановительной обстановки их образования. Наблюдаемый в спектрах голубых аквамаринов сдвиг полосы поглощения Fe^{3+} в длинноволновую область и полосы поглощения Fe^{2+} у желтых бериллов в область коротких волн свидетельствует об уменьшении концентрации Fe^{3+} и увеличении Fe^{2+} в желтых индивидах по сравнению с голубыми [5]. Гелиодоры, содер-

жащие высокие концентрации Fe^{2+} , формировались в условиях более восстановительной среды, чем аквамарины с голубой окраской.

В связи с тем что в природе мы имеем дело не с самими процессами, а с их результатами, окраска, наличие в кристаллах радиационных дефектов позволяют получить важную генетическую информацию об изменении физико-химических параметров. В микромасштабе по характеру проявления зональности в минералах можно проводить оценку динамики тектонических движений в процессе минералообразования. Так, раннехрусталеносной стадии отвечает относительно спокойная тектоническая обстановка; позднехрусталеносная стадия сопровождается активной тектонической деятельностью (отчетливая зональность в кристаллах). При вскрытии трещин происходит резкое увеличение щелочности растворов, что сопровождается образованием дымчатых зон в кварце. При недосыщении растворов происходит растворение кварца, а затем регенерация.

Вскипание растворов вследствие резких перепадов давления фиксируется наличием пористых зон в индивидах; газово-жидкие включения декорируют ступени роста, выходы дефектов в минералах. С резким изменением режима давления связана неоднородность зон расщепленного роста, характерных для минералов, сформированных в условиях малой глубины [49]. Это проявляется в развитии зон перистого угасания в кристаллах кварца, фиксируемых зонами растворения—регенерации, а также скоплениями вакуолей.

Примерами служат кристаллы топазов с непрозрачными зонами как внутри, так и во внешних зонах кристаллов, что свидетельствует о резких изменениях термодинамической обстановки, обусловивших образование трещин в кристаллах.

На фоне единой волны кислотно-щелочной эволюции, связанной с постепенным охлаждением растворов и увеличением кислотности (снизу вверх), сопровождающейся появлением цитринов, наблюдается локальная пульсация растворов, обусловленная проявлением тектонических движений. При радиационном воздействии на минералы наблюдается окисление ионов и связанные с этим структурно-физические изменения.

Таким образом, к числу типоморфных особенностей минералов относятся вхождение примесей, дефекты реальной структуры, окраска. Многие из кристаллов, содержащие радиационные центры, являются распространенными минералами, что позволяет использовать электронно-дырочные центры для выделения генетических типов месторождений, проводить корреляцию горных пород.

Типоморфные особенности минералов определяются комплексом геологических и физико-химических факторов, действующих в период формирования минералов и при последующем их преобразовании (составом вмещающих пород, температурой, давлением, тектоническими подвижками). Разнообразие центров в минералах, функционально зависящее от условий образования кристаллов и их последующего изменения, делает их реперами физико-химической обстановки реального минералообразования. С их помощью можно ориентировочно судить о температуре образо-

вания минералов и изменении кислотности-щелочности растворов во времени и проявлении перекристаллизации, регенерации минералов.

При этом необходимо учитывать зональное строение минералов, так как если пробы будут содержать материал всех зон кристалла, то могут возникнуть ошибки при выявлении их типоморфных свойств. Кристалл после образования можно рассматривать как изолированную систему, в состав которой могут входить радиоактивные нуклиды, распад которых приводит к накоплению вторичных продуктов, изменению физических свойств.

3.5. ГАММА-ОБЛУЧЕНИЕ И СИНХРОНИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Известно, что длительность процессов природного минералообразования колеблется в довольно широких пределах. Проблема выявления синхронизации геологических процессов и установление их разновременности может решаться на основе применения методов γ -облучения.

В минералах закодирована информация об условиях роста в виде секториальности, зональности, являющаяся отражением фациальных изменений содержания примесей во времени и пространстве. Это особенно важно в связи с тем, что использование минералов для определения прошлого времени в абсолютных единицах физическими методами невозможно, а решение вопроса о метрической одновременности минералообразования затруднено. При соприкосновении минеральных индивидов данные об относительном возрасте основываются на изучении границ их срастания. Между тем в природных объектах минеральные фазы обычно пространственно разобщены — несоприкасающиеся индивиды одного кристалла, минералы в разных гнездах одной жильной зоны.

Синхронизацию можно изучать в пределах одного месторождения (на минералах разных жил в пределах одного объекта), а для разных месторождений изучать синхронизацию минералов неправомерно, так как они представляют собой различные системы.

Метод γ -облучения, позволяющий фиксировать характер радиационной окраски, помогает устанавливать одновременность пространственно разделенных образований и тем самым судить об относительной синхронности минералов с позиций топологической одновременности. Однотипную зональность, правильное чередование дымчатых цитриновых зон, можно интерпретировать как признак одновременной их кристаллизации. Так, в одной друзе кварца в кристаллах различной величины наблюдаются одинаковый характер окраски, степень ее интенсивности, положение и порядок чередования относительно маркирующих зон.

Фиксация зональности помогает устанавливать синхронизацию процессов и для раздельно образованных минеральных фаз. Сопоставление особенностей роста разных кристаллов в одной жиле обычно проводят по зональности пирамид нарастания граней одинаковых форм. Для некоторых объектов отмечается совпадение лишь общей тенденции синхронности образования при определенных отличиях в ходе процесса.

В работе [20] показана возможность изучения синхронности роста

частей одного кристалла, разных минералов в одном гнезде, а также в разобщенных в пространстве гнездах. Использовалась зональность как признак, в виде которого "закодирована" в минералах информация о синхронизации процессов кристаллизации. В генетическом отношении наиболее важны вопросы времени возникновения элементов неоднородности и синхронности их образования в разных зонах месторождений.

Наиболее наглядно синхронизация роста разных частей одного кристалла устанавливается по зональности пирамид нарастания при определении плотности окраски с помощью фотометра и анализа графиков распределения окраски. На фотограммах разных пирамид нарастания минерала отчетливо прослеживается обратный или одинаковый ход изменения интенсивности окраски. Согласно данным рис. 23, 24 отмечаются синхронные участки: а) слабого изменения в средней части кристалла; б) колебаний средней интенсивности у периферии минерала; в) резких колебаний в основании кристалла. Синхронизация минералов — операция по определению одновозрастности на разных уровнях (от слоев и зон роста минералов, до минеральных ассоциаций разных зон).

При изучении кристаллов с помощью радиографии из одной зоны получают близкие, различающиеся лишь в деталях графики по одноименным профилям [20]. Неодинаковое развитие разных граней кристалла обуславливает различие денситограмм неодинаковых профилей. Отчетливо проявляются зональность и секториальность на денситограммах при последовательном радиографировании цирконов от центра к периферии по перпендикуляру к грани кристалла.

Изучение γ -облученных кварцев в комплексе с методами ИК-спектроскопии позволяет оценить относительные скорости роста кристаллов. Для этого используется отношение площадей полос поглощения $OH_{диф}$: $OH_{общ}$. Экспериментально установлено, что при больших скоростях роста формируются кристаллы, ИК-спектры пропускания которых содержат широкую диффузную полосу поглощения в области 3400 см^{-1} и более интенсивные полосы поглощения при $3588, 3430$ и 3300 см^{-1} . Имеет место изменение отношения $OH_{диф}$: $OH_{общ}$ с уменьшением скоростей роста кристаллов. Линейные скорости роста синтетических минералов варьируют от долей до десятков и сотен миллиметров в сутки.

Глава 4. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ПРИ ПОИСКАХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА СЫРЬЯ

4.1. РОЛЬ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В МИНЕРАЛАХ ПРИ ПОИСКАХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

При поисках разнообразных полезных ископаемых возможности радиационной минералогии велики: а) разведка кварцевых жил по степени их рудоносности; б) новые методы отыскания скрытых корен-

ных рудных тел по зональности окраски; в) определение скоплений радиоактивных руд по дефектам в окружающих минералах.

Известно, что с кварцевыми жилами пространственно и генетически связаны разнообразные месторождения (горный хрусталь, золото, вольфрам и олово). С помощью ионизирующего облучения можно проводить разведку кварцевых жил и развалов, выделять рудоносные разновидности из общей массы кварца.

На золоторудных месторождениях, а также проявлениях горного хрусталя наблюдаются два этапа при формировании продуктивной минерализации. Первый этап — образование собственно кварцевых жил в условиях резкого выравнивания термодинамических потенциалов из высококремнистых (пересыщенных кремнеземом) растворов в относительно короткий промежуток времени; второй этап — образование рудных тел.

В последнем случае оруденение связано с деятельностью наложенных особых недосыщенных кремнеземом растворов, обогащенных натрием, хлором и литием. При этом жильный кварц из рудоносных зон, претерпевший различные изменения под действием наложенных процессов, существенно отличается от нерудоносного. Нерудоносный кварц при облучении окрашивается в дымчатый цвет равномерно. В продуктивных разновидностях наблюдается резко неравномерная, пятнистая, струйчатая, обычно дымчато-цитриновая окраска.

В кварце отчетливо фиксируются зоны метасоматической переработки, сопровождающиеся появлением цитриновой окраски на фоне дымчатой. Наложение процессов хрусталеобразования фиксируется в жилах по наличию в них пустот выщелачивания, расположенных вдоль трещин или зон дробления кварца, иногда с развитием мелких кристалликов кварца во вмещающих породах.

Эффективность исследований увеличивается при совместном применении γ -облучения и изучения кварца с помощью физических методов исследования — электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), термолюминесценции.

Молочно-белый крупно- и гигантокристаллический жильный (непродуктивный) кварц содержит $O^- - Al$ парамагнитные дефекты (интенсивность сигналов ЭПР 20 усл. ед.) и простую по форме кривую термолюминесценции с одним высокотемпературным максимумом. Кварц, измененный наложением более поздних процессов хрусталеобразования, содержит $O^- - Al/Li$ парамагнитные центры (интенсивность сигналов ЭПР 6,0 усл. ед.), в нем усиливается интенсивность термолюминесценции в высоко- и низкотемпературной областях с появлением максимумов свечения, типичных для цитринов. Наиболее объективная характеристика термолюминесценции природного кварца может быть получена после предварительного облучения проб (мощность экспозиционной дозы $0,7\text{ А/кг}$). При индуцированной термолюминесценции в рудоносном кварце устанавливаются три основных максимума свечения: при $150 - 200, 200 - 220$ и $260 - 300^\circ\text{С}$.

Особого внимания заслуживает возможность определять относительную интенсивность процессов минералообразования, вызывающих изменение вмещающих горных пород (кварцитов). По мере приближения к

гнездам с кристаллами кварца во вмещающих породах отмечается появление новообразований мелких кристаллов горного хрусталя, окрашивающихся при облучении в дымчатый и дымчато-цитриновый цвет. Интенсивность термолюминесценции пород в рудоносной зоне резко возрастает.

Изучение спектров ЭПР и γ -облучение кварца можно применять для выделения золотосодержащих и вольфрамоносных кварцевых образований в пределах потенциальных рудных районов. Эта проблема имеет особую роль для оценки золоторудных месторождений в связи с выносом золота из кварцево-рудных тел в зоне гипергенеза, что искажает оценку их продуктивности. В золотоносных кварцевых жилах наблюдается высокая интенсивность алюминиевых центров в связи с формированием кварцевых образований при повышенной активности щелочей (натрия) в минералообразующих растворах. В этих условиях Al^{3+} концентрировался в кварце, замещая Si^{4+} , одновременно происходила компенсация недостающего заряда натрием [45]. Несмотря на колебания концентрации $O^- - Al$ -центров в кварце наблюдается отчетливая прямая корреляция между количеством золота и содержанием алюминия. Содержащиеся в гидротермальных растворах золото вместе со щелочными элементами могло захватываться в структурные каналы кварца в виде одновалентного катиона Au^+ [68].

В результате исследований кварца методом ИК-спектроскопии из некоторых золоторудных зон установлена зависимость интенсивности спектров поглощения в ИК-области, ответственных за концентрацию ОН-групп и воды от содержания золота. Содержание воды увеличивается в такой последовательности: незолотоносный кварц < слабозолотоносный кварц < высокопродуктивный. Указанные зависимости могут быть использованы в качестве оценочно-поисковых критериев на золотое оруденение.

При переотложении и миграции золота в зонах гипергенеза, когда традиционные методы анализа неэффективны, определение концентрации $O^- - Al$ -центров в кварце можно использовать для прогнозной оценки объектов. Последнее имеет особо важное значение при анализе керн поисково-разведочных скважин, когда наблюдаются единичные пересечения жильных тел, характеризующихся резко неравномерным распределением золота.

Обычно золотоносные кварцевые образования по сравнению с кварцем других рудных формаций характеризуются большей интенсивностью центров $O^- - Al$, что позволяет использовать этот признак в качестве поискового критерия при выделении золотоносного кварца на площадях, где имеется совмещение золоторудной и медномolibденовой минерализации [68].

Близкоповерхностные месторождения золота связаны с кварцевыми жилами, характеризующимися многообразием морфологических типов, брекчиевыми текстурами, широким интервалом температур образования, пятнистой окраской. Фиксируемые при облучении пятнистые разновидности кварца, а также данные ЭПР о концентрации Al -центров в образцах различного генезиса могут служить в качестве: а) дополнительной информации об условиях образования кварцевых жил и их рудоносности,

б) для оценки жильного кварца в целях выделения определенных сортов кварца для производства прозрачного радиационно-устойчивого кварцевого стекла. Признаками последнего является отсутствие окраски при облучении (качественная визуальная оценка) и небольшие концентрации парамагнитных алюминиевых центров (полуколичественные данные).

Кроме того, применяя облучение кварца и измерение спектров ЭПР, можно выделять зоны, перспективные на вольфрам и редкометальное оруденение.

Для кварца с примесью вольфрама наблюдается характерный спектр ЭПР с константами ($S = 1/2$): $g_z = 2,0023 \pm 0,0005$; $g_y = 2,011 \pm 0,001$; $g_x = 2,074 \pm 0,002$; центр, обусловленный примесью вольфрама, является сильно возмущенным парамагнитным ионом-радикалом O^- в тетраэдре, в котором ион W^{4+} заменил Si^{4+} (центр O^- в комплексе $[WO_4]^{4-}$ [9]). Уровни O^- -центра по главным значениям q -тензора: $E_1 - E_2 \approx 29\ 000$; $E_1 - E_2 \approx 3600\text{ см}^{-1}$ [4, 9]. Кварц, содержащий примесь вольфрама, после облучения имеет полосы поглощения в области 280, 350, 450, 520, и 620 нм, спектры ЭПР в таких кварцах не наблюдаются после отжига образцов при 200 °С. Используя эти данные, можно выделять вольфрамоносные жилы из общей массы кварцевых жил пегматитового и грейзенового типов.

При поисках редкометальных месторождений для фиксации радиационных дефектов также можно использовать метод ЭПР. В природно-облученных кварцах одного из регионов концентрации радиационных дефектов в зонах оруденения в 5–10 раз выше фоновых значений.

По данным облучения отчетливо устанавливается зональность объектов, перспективы выдержанности оруденения на глубину. При этом может проводиться ориентировочная оценка глубины эрозионного среза.

Установлено, что при локализации жил в однородных породах субстрата в вертикальном направлении дымчатая окраска сменяется на дымчато-цитриновую и цитриновую (вмещающие породы – кварциты). Эти закономерности можно использовать для определения уровня эрозионного среза жильных тел.

Весьма перспективно использование γ -облучения для корректировки направления разведочных работ, определения положения аномалий относительно жильных тел. В частности, выявление коренных проявлений горного хрусталя по развалам кристаллов на поверхности более эффективно осуществлять при их облучении.

По соотношению основных типов окраски можно судить о том, из какой зоны месторождения происходил снос кварца (цитриновые – из полосы развития кварцитов, дымчатые – из зоны локализации амфиболитов и сланцев).

В отличие от многих других физических методов облучение прозрачных минералов (воспринимаемое визуально) может широко применяться в поисковой минералогии. Основные достоинства метода – наглядность, экспрессность, ненарушаемость структуры и состава минералов – значительно увеличиваются при дополнительном использовании методом термолюминесценции, ЭПР, ИК-спектроскопии. С помощью люминесценции можно обнаруживать урановые, борные, фосфатные, литиевые минералы

и проводить их диагностику непосредственно в породе. Диагностику осуществляют визуально по типичному цвету свечения, а также по эталонным спектрам фото- и рентгенолюминесценции. Почти всем минералам уранила свойственна яркая люминесценция при низкой температуре, которая помогает фиксировать их в шлихах и в штучных образцах [18]. Для выявления и диагностики борного оруденения применяют метод рентгенолюминесценции. В первую очередь нейтронно-активационным методом в породах выявляют зоны с повышенной концентрацией бора ($0,7-1,0\% \text{B}_2\text{O}_7$), а затем эти интервалы изучают при рентгеновском облучении и диагностируют минералы по спектру и цвету рентгенолюминесценции [62]. На основании распространенности и типа борных минералов можно делать выводы о минеральном виде оруденения и его перспективности.

Ярким примером того, насколько важны минералогические исследования и изучение радиационной окраски при поисково-разведочных работах, являются поиски коренных проявлений алмазов. По соотношению характера окраски можно устанавливать регион и даже месторождение, из которого отобраны алмазы. На этом основании было высказано предположение о кимберлитовой природе материнских пород ряда россыпных алмазов. Путем изучения алмазов с помощью люминесценции можно определять характер их коренных источников. В алмазах из речных долин ряда регионов отмечена характерная фотолюминесценция с преобладанием оранжево-красного свечения, для которой типична электронно-колебательная серия с линией чисто электронного перехода при 575,0 нм. В спектрах алмазов из других районов с оранжево-красным свечением эта серия не наблюдалась.

Хромшпинелиды, наблюдающиеся в виде включений в алмазах, характеризуются высоким отношением $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$, пониженным содержанием TiO_2 и Al_2O_3 , что отличает их от наиболее богатых хромом индивидов из ультраосновных пород.

Надежным, простым и высокопроизводительным методом для анализа состава единичных зерен хромшпинелидов является инфракрасная спектроскопия (наблюдается линейная зависимость между параметрами элементарной ячейки хромшпинелидов и смещением максимума полос поглощения в области $685-617 \text{ см}^{-1}$) [8]. Содержание хрома в минерале можно определять по формуле: $\text{Cr}_2\text{O}_3 (\%) = 301,85a (10^{-10} \text{ м}) - 2445,66$. По данным ИК-спектроскопии можно отличать хромиты алмазонасной ассоциации от хромшпинелидов иных парагенезисов и тем самым проводить оценку кимберлитов в отношении их алмазонасности.

Цирконы из непродуктивных кимберлитовых трубок отличаются от продуктивных по целому ряду показателей: пониженному содержанию урана ($66 \cdot 10^{-4}\%$ по сравнению с $213 \cdot 10^{-4}\%$ в неалмазонасных кимберлитах), наличию твердых и жидких включений и малому отношению Zr/Hf (38,2) по сравнению с 53,3 в неалмазонасных кимберлитах. Особенно важным признаком высокоалмазонасных кимберлитов является присутствие в них цирконов, при облучении которых наблюдаются белые зоны на месте залеченных трещин. Перечисленные типоморфные особенности цирконов можно использовать для оценки кимберлитовых тел.

Рассматриваемый минерал используют при поисковых работах на золо-

то россыпного типа. Вначале устанавливают характерные признаки для циркона, локализуемого вблизи коренного проявления (цвет, окатанность, зональность, прозрачность, степень метамиктности), а затем по данным штихового опробования выделяют индивиды, имеющие региональное развитие, и кристаллы, типичные для золоторудного месторождения. При поисково-разведочных работах на редкометальные пегматиты минералами-индикаторами оруденения являются колумбит-танталит, касситерит, оранжевый спессартин, различно окрашенные турмалины, синий и темно-зеленый апатит. Используя результаты облучения и физических методов исследования, можно устанавливать в минералах типоморфные элементы-примеси, ответственные за центры окраски и указывающие на генетический тип месторождений. Соотношение между цериевой и иттриевой подгруппой центров, а также учет Mn^{2+} -центров позволяют выяснить генетическую принадлежность флюорита и апатита.

Отметим, что наличие розовых и фиолетовых окрасок у минералов пегматитов является показателем их рудоносности (лепидолиты, турмалины, бериллы, апатиты).

Важной геохимической особенностью исландского штата является желтая радиационная окраска и повышенное (по сравнению с другими генетическими типами) содержание марганца и низкая концентрация Sr, Ba, TR, что может быть использовано в практике поисковых работ при оценке потенциальной штатонасности минерализованных зон.

Повышенная радиоактивность флюоритов и характерная окраска их (зеленая, фиолетовая) — поисковый признак редкометального оруденения. Изучение характера окраски и типа люминесценции облученных минералов и их зависимость от формационно-генетической принадлежности могут быть использованы при прогнозных исследованиях.

Альбиты в зависимости от их принадлежности к различным породам и рудопроявлениям отличаются друг от друга по характеру спектров ЭПР. Альбиты из рудных зон в отличие от нерудоносных выделяются присутствием неструктурного железа и радиационного центра, а также наличием сигнала Mn^{2+} [3]. Метод ЭПР можно использовать как дополнительный для выделения рудоносных альбитов из зон натриевых метасоматитов. Важное поисковое значение приобретает структурный типоморфизм минералов (степень упорядоченности структуры определяется ИК-спектроскопией). Калиевые полевые шпаты как спутники руд различаются от магматических и метаморфических полевых шпатов по расположению Al-Si в тетраэдрах [5].

Наиболее объективным и легко воспринимаемым визуально геохимическим следствием облучения в природных условиях является окрашивание минералов. Данные по γ -облучению кристаллов могут иметь значение для оценки перспектив хрусталепроявлений, выявления высококачественных кристаллов и установления вероятных коренных источников развалов кварца, что позволяет более рационально задавать горные выработки. Если после облучения установлены два типа кристаллов кварца: с равномерной дымчатой окраской и дымчато-цитриновой, можно предполагать два возможных коренных источника россыпной минерализации — кристаллы в жилах, залегающие в слюдяных сланцах (дымчато-

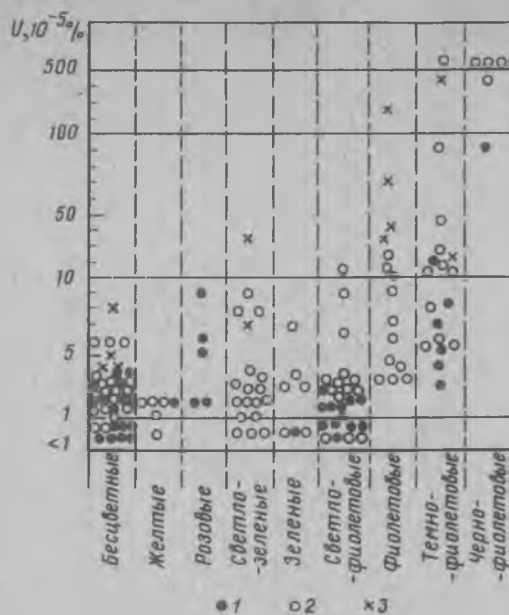


Рис. 27. Содержание урана в различно окрашенных флюоритах [11]: флюориты пегматитового типа, гидротермальных месторождений и урановых объектов

цитриновые индивиды) и в амфиболитах (дымчатые кристаллы). При этом можно осуществлять более рациональное размещение горных выработок для вскрытия гнезд с кристаллами кварца.

Отмечается отчетливая зависимость окраски флюорита от их радиоактивности. Для поисков берtrandит-фенакитовых месторождений особое значение имеет черно-фиолетовая окраска флюоритов, метасоматически развивающихся по карбонатным породам. Темно-фиолетовая окраска характерна для флюоритов из урановых месторождений (рис. 27). По мере удаления от радиоактивной минерализации отмечается уменьшение плотности окраски в минерале.

Процесс радиолитического окисления углеводородов приводит к образованию активных групп (спиртов, альдегидов), которые способствуют осаждению урана из подземных вод. По мере накопления урана нефть превращается в сульфоксикериты, оксикериты, летучие соединения (CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2O , H_2S), являющиеся косвенными указателями ураноносности [11].

Широко известна значительная роль радиолитического окисления подземных вод в формировании рудоносных растворов. Образование двух типов радикалов при радиолитическом окислении воды (окислительных и восстановительных) проявляется в формах нахождения элементов — индикаторов урана.

Вблизи минерализованных тел наблюдается окисление органического вещества, серы, двухвалентного железа вмещающих пород, а такие элементы, как Cu, Ag, Bi, Au, восстанавливаются и ассоциируют с настура-

ном в самородном виде [18]. Вокруг урановых руд в водопроницаемых породах отмечаются отрицательные аномалии урана. Псевдоморфозы гидроокислов железа и глинистых (каолинита) минералов по урановым минералам, находки тухолита — важные поисковые признаки на уран. Формирование зоны окисления на урановых месторождениях происходит вследствие разложения пирита, которое усиливается при радиационном воздействии, а также при высаживании избыточного количества алюминия и кремнекислоты при радиолитическом изменении pH. Роль ионизирующего облучения наглядно проявляется также при формировании вевеллита, является следствием окисления органических веществ радикалами OH [10, 11]. Присутствие названных минералов, а также анатаза, ярозита, алунита может указывать на возможность обнаружения урановой минерализации.

Приведенные данные свидетельствуют о важной индикаторной роли радиационных дефектов в минералах. Эти дефекты, локализация которых определяется современными методами (термолюминесценция, электронный парамагнитный резонанс), позволяют расшифровать радиационную историю минеральных фаз и оценивать рудопроявления. Для практических целей целесообразно исследовать типоморфные особенности таких минералов, как полевые шпаты, кварц, флюорит, апатит.

4.2. ПОИСКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, ОБОГАЩЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

При поисках урановой минерализации могут применяться прямые и косвенные методы. В первом случае определяют уран непосредственно по данным радиометрии, а во втором — по концентрации радиационных центров в сопутствующих минералах.

Предложен [70] способ поиска месторождений урана путем проходки мелких скважин или закопущек с размещением на их дне сосуда, содержащего два дозиметра, один из которых регистрирует α -излучение урана, а другой экранирован от него. После экспозиции дозиметры извлекают и нагревают. Определяется разность показателей прибора, экранированного дозиметром и дозиметром, зарегистрировавшим α -излучение за период экспозиции. Эта величина характеризует α -излучение и свидетельствует о наличии или отсутствии рудопроявлений.

При поисках перекрытых рудных тел, располагающихся на глубине, выявление которых радиометрическими методами затруднено, применяется термолюминесценция. Способность поверхностных образований к термолюминесценции связана с радиоактивностью нижележащих пород (газообразных продуктов распада урана, излучающих α -частицы). Аномалии могут проявляться даже при мощности наносов до 10 м.

При поисках месторождений кроме прямого определения радиоактивности можно исследовать последствия облучения на структуру минералов, которые развиты в зоне радиоактивной минерализации. Радиационные нарушения в минералах могут являться одним из критериев при поисках урановых месторождений, а также редкометальной минерализации.

Различные типы излучений в природных условиях, воздействуя на ми-

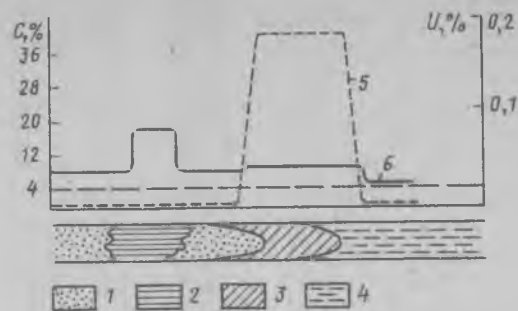


Рис. 28. Схема расположения разновозрастных рудных тел в профиле эпигенетической зональности [22]:

1 – зона пластового окисления; 2 – зона гидротермально-измененных пород; 3 – рудные тела; 4 – удаленные от руд породы; 5 – содержание урана; 6 – концентрация радиационных парамагнитных центров

нералы, обуславливают изменение параметров кристаллических решеток, оптических характеристик, а также твердости.

Химический состав минеральных фаз играет существенную роль при радиационном повреждении структур минералов. При наиболее интенсивном облучении происходит разрушение кристаллической структуры. Однако в природных условиях радиационное воздействие на минералы не является столь интенсивным и может быть зафиксировано лишь по появлению радиационных дефектов, которые можно определять с помощью ЭПР (рис. 28). По концентрации таких центров можно судить об интенсивности воздействия различных видов излучения. В полевых шпатах радиация вызывает изменение симметрии, перераспределение атомов Si и Al по катионным позициям, в результате чего уменьшается степень триклинности вплоть до полной моноклинизации калиевого полевого шпата.

В биотитах, располагающихся вблизи радиоактивной минерализации, проявляются определенные структурные изменения и генерируются радиационные дефекты. Вследствие радиационного окисления железа в биотите наблюдается квадрупольное расщепление и уширение дублета Fe_{II}^{3+} (в необлученном минерале содержится только Fe^{3+}) [23]. Относительная интенсивность квадрупольных дублетов Fe_{II}^{3+} в разных зонах может служить показателем миграции радиоактивных элементов.

Роговая обманка, амфибол, хлорит также часто ассоциируют с урановыми минералами и, естественно, подвергаются воздействию облучения, что отражается в изменении структуры и физических свойств этих минералов.

При воздействии радиационных полей в роговой обманке происходит искажение координационных полиэдров ионов железа, интенсифицируются радиационно-химические реакции окисления железа. Наблюдается увеличение относительного вклада Fe^{3+} в спектре по сравнению с Fe^{2+} , а с ростом интегральной дозы облучения концентрация Fe^{3+} также увеличивается вследствие реакции окисления $Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+}$ [24]. Диагностическим признаком влияния облучения на роговую обманку являются большие параметры квадрупольных расщеплений и линий поглощения.

В хлоритах и рибекитах из зон гидротермально-измененных пород и натриевых метасоматитов урановых месторождений фиксируются те же структурные изменения [25, 26]. При взаимодействии ураноносных рас-

творов с железосодержащими минералами происходит окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} вследствие высокого окислительно-восстановительного потенциала на ураноносных объектах.

Изучение дефектов в минеральных фазах позволяет осуществлять оконтуривание месторождений и выявлять ореолы воздействия облучения. Присутствие в биотите, роговой обманке, рибеките, хлорите радиационно-окислительных ионов Fe_{II}^{3+} является индикатором их геохимических изменений при взаимодействии с радиоактивным излучением рудных зон и поисковым критерием урановой минерализации.

Особенно важно то обстоятельство, что радиоактивные ореолы могут распространяться от минерализованных зон во вмещающие породы на значительные расстояния и превышать параметры собственно рудных тел в несколько раз.

Аналогичные изменения в минеральных фазах могут наблюдаться вокруг ряда редкометалльных месторождений (карбонатитов, грейзенов) и фосфоритов, обогащенных радиоактивными элементами.

Основными формами нахождения урана в фосфоритах (по данным радиографии и по трекам деления) являются минеральная, изоморфная и сорбционная. Способность урана и продуктов его распада (радия, радона) растворяться и мигрировать в природных водах обуславливает возможность применения этого элемента для поисков фосфоритов.

Повышенное содержание урана в фосфоритах объясняет увеличение его содержания в подземных водах, мигрирующей через фосфоритоносную толщу. При поисках фосфоритов по урану сбор проб и хранение их можно осуществлять в зимних условиях, образцы воды можно собирать и замораживать в пластмассовых бутылках, при этом растворенный в воде радон сохраняется.

В районах с большим количеством озер при поисках минерализации, обогащенной радиоактивными элементами, применяют метод изучения следов (треков) деления урана и продуктов его распада. Для измерения концентрации радона на дно озер в зимнее время опускают специальные чашечки со свинцом. Через несколько недель чашечки поднимают и определяют уровень концентрации радона. Озерный лед является преградой для продвижения радона из глубинных вод озера.

Для поисков фосфоритов применяют подводный импульсный счетчик, основанный на регистрации повышенных содержаний урана в рудных телах [70]. Специальные чашечки с пластиковой пленкой устанавливают в углублениях валунных песчаных глин. Таким способом осуществляют поиски рудных тел, перекрытых делювиальными образованиями мощностью от 20 до 160 м. В болотистых районах поиски фосфоритов можно проводить зимой. Приспособления для опробования ставят в январе и вынимают для анализа результатов в начале таяния снега. Трековые пластмассовые детекторы размещают в скважинах глубиной 0,75 м, пробуренных на прямоугольной сетке 50 x 1000 м [70].

По данным радиометрических исследований оконтуривают перспективные площади, на которых проводят детальные поиски и проходят буровые скважины. После обобщения геохимических данных в комплексе с радиометрией определяют размеры перспективных площадей. Результативность

поисков, а также уверенное выделение перспективных зон увеличиваются при раздельном определении в породах U, Th, Ra, K.

Для фосфоритов характерно высокое содержание урана и низкое — тория. Среди осадочных образований рудные тела выделяются повышенным содержанием U/Th, что имеет важное практическое значение. Используя уран-ториевое отношение, характерное для основных разновидностей фосфатсодержащих пород, можно оценить их качество в коренном залегании и тем самым сократить затраты по трудоемким процессам отбора, транспортировки, обработки и аналитическому изучению проб.

Процессы радиоактивного распада, происходящие в природных условиях, могут быть использованы в качестве геохимических критериев при поисках нефтяных залежей. Природная радиоактивность нефтей превышает таковую вмещающих осадочных образований вследствие наличия в них молекулярных соединений, в состав которых входят элементы уранового и трансуранового ряда (в асфальтосмолистой части). Последние ответственны за процессы радиоактивного распада в нефти и генерируют радиоактивные аномалии, связанные со скоплениями нефти в разрезе осадочного чехла.

Наибольший интерес представляют пространственно-совмещенные аномалии радиоактивности и газотурбных ореолов, которые совпадают с контурами структурных сводов. При экстрагировании образцов в результате удаления из них битумов радиоактивность их уменьшается до фонового значения. Радиоактивные аномалии нефтеносных образований могут быть обусловлены также движением вверх обогащенных хлором нефтяных вод.

4.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПУТЕЙ МИГРАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ОСОБЕННОСТЯМ РАДИАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

Концентрация электронно-дырочных центров, возникающих при облучении минералов в природных условиях, пропорциональна дозе и времени радиационных воздействий. Она зависит также от состояния кристаллической решетки минеральных фаз и температурных воздействий в геологических условиях. Различные типы излучений (структурные примеси радиоактивных элементов, твердые включения, радиационный контакт) будут вызывать неодинаковые концентрации дефектов в минералах. На месторождениях радиоактивных элементов напряженность радиационных полей возрастает в сотни раз по сравнению с фоном.

Природные радиоактивные источники (уран, торий в повышенных концентрациях) оказывают значительное воздействие на контактово-метасоматические изменения в породах, стимулируют процессы окисления и дегидроксилизации во многих силикатах. Следы (память) об этих воздействиях содержат ценную информацию об условиях образования минералов и оказывают помощь при поисках радиоактивных элементов.

Наиболее хорошо изучены кварц, биотит, рибекит, роговая обманка, которые часто развиты в зонах радиоактивной минерализации и относятся к числу широко распространенных минералов. Из минералов-дозиметров наиболее эффективным является кварц, характеризующийся диамагнитной устойчивой структурой и не содержащий парамагнитных центров нерадикационной природы. Концентрация E_1' -центров, фиксируемых методом ЭПР, в кварцах коррелирует с суммарной дозой α -, β - и γ -излучений, образующихся при распаде урана, тория и калия во вмещающих породах. Наблюдается следующая эмпирическая зависимость [45]:

$$c_{E_1} \approx c_U t,$$

где c_{E_1} — концентрация E_1' -центров в природных кварцах; c_U — концентрация радиоактивных элементов с учетом специфики α -, γ -излучений; t — возраст радиоактивной минерализации.

На образование Al-центров γ -кванты воздействуют избирательно. При распаде ^{238}U до 90% энергии приходится на α -излучение, генерирующее в основном E_1' -дефекты. Таким образом, радиационная чувствительность минерала зависит от вида излучения. В течение геологического времени уменьшается, как правило, запаянная доза, а также концентрация дефектов вследствие отжига. В связи с этим относительная концентрация E_1' -центров в кварце определяется [45, 55, 74] по формуле:

$$\frac{dc_E}{dt} = qpf c_U - K (c_E')^2,$$

где c_E — локальная концентрация E_1' -центров в кварце; p — коэффициент, учитывающий неравномерность распределения дефектов в кварцевом зерне; K — кинетический коэффициент; t — геологическое время; f — радиационная чувствительность минерала.

При равномерном распределении урановой минерализации в горных породах и при малых палеодозах значение c_E равно [45] $\sim 10^9 c_U t$ (при $q = 1$ и размерах фракций кварца $\sim 0,6$ мм). В этом случае около 3/4 концентраций E_1' -центров обусловлено α -частицами, а 1/4 — γ -радиацией [45].

Для раздельного определения вкладов в содержание E_1' -центров от α - и γ -компонентов используют термический отжиг образцов (до 300 °C), при котором часть неструктурных примесей переходит в структурную форму. При этом учитывают, что диамагнитные E_1' -центры образуются в результате γ -облучения. Измерение палеодоз осуществляют с помощью методов ЭПР и термолюминесценции с учетом того, что энергия активации и температура определяют устойчивость (время жизни) радиационных парамагнитных центров. Скорость распада радиационных парамагнитных центров (при 300–500 °C) при отжиге является функцией энергии активации. Для всех типов центров при 20 °C среднее время жизни (кроме наиболее низкоэнергетических) превышает 1 млрд. лет, а при 100 °C оно равно $10^5 - 10^9$ лет [22].

Учитывая этот факт, а также то, что в образовании радиационных дефектов в кварце основную роль играет α - и β -излучение, можно изучать последствия радиационного воздействия на минерал при любой длительности облучения. При этом можно изучать процессы миграции радиоактивных элементов, термическое воздействие на минералы. В частности, при локализации уранового оруденения в проницаемых терригенных породах, зонах окисления можно по концентрации радиационных центров фиксировать надрудные и подрудные зоны. По ореолам повышенных концентраций радиационных центров определяют пути миграции урана из первичных более древних руд, а также особенности его переотложения. Палеодозиметрические измерения c_E в зависимости от c_U и t наиболее эффективны в сочетании с другими методами — изучением изотопии свинца, кислорода и гамма-каротажа скважин [45, 55]. Среди геохимических явлений, обусловленных ионизирующей радиацией, на рудопроявлениях урана устанавливается облегчение изотопного состава кислорода радиоактивных минералов. Сопоставление аномальных концентраций и дисперсий c_E , γ , изотопов O¹⁷, Pb в породах по отношению к равновесным и фоновым значениям дает возможность определить пути миграции урана или тория. В некоторых случаях целесообразно сопоставлять содержание радиоактивных элементов с концентрацией c_E -центров. Отклонение c_E от равновесного значения в меньшую или большую сторону указывает на увеличение или уменьшение содержания радиоактивного элемента [45, 99]. Аномальные значения радиационных парамагнитных центров в кварце указывают на повышенное содержание радона в водах. Пути изменения концентрации урана прослеживают в породах по повышенным концентрациям радиационных парамагнитных центров, которые в несколько раз превышают фоновые значения. Радиолит системы вода — порода, происходящий в геологических процессах, приводит к снижению влагоемкости пород, ее литификации и разнообразным окислительно-восстановительным реакциям [10, 11].

Проявление радиоактивности тесно связано с окислительными реакциями в железосодержащих силикатах. Экспериментально подтверждено, что радиационная обработка силикатов (биотита, хлорита, рибекита, роговой обманки) сопровождается изменением их структуры, состава и физико-химических свойств [24, 26].

Спектроскопические особенности силикатов и аномальные свойства их могут быть использованы в качестве признаков присутствия радиоактивных элементов, а также для определения путей их миграции. Высокая концентрация Fe^{3+} в силикатах, фиксируемая по параметрам квадрупольного расщепления и степени искажения координационных полиэдров, прямо зависит от интенсивности и продолжительности облучения. Так, в биотитах при γ -облучении (717 А/кг) происходит уменьшение магнитной восприимчивости и перераспределение четырех квадрупольных дублетов (K_1D) Fe^{3+} и Fe^{2+} в различных позициях октаэдрического слоя со значительным ростом вклада (K_1D) Fe^{3+} в результирующий спектр [23, 25]. Рост интенсивности квадрупольного дублета Fe^{3+} при облучении биотита связан с активизацией процесса ионизации катионной составляющей $Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+}$. Индуцированное облучением уменьшение парамагнитного вклада сохраняется в "памяти" минерала в широком диапазоне температурных воздействий. Облучение образцов приводит к размыванию формы полос поглощения, связанных с валентными колебаниями структурных ОН-групп [23]. Вследствие увеличения в биотите радиационно-окисленного Fe^{3+} в минерале наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения в области 3450 см^{-1} и смещение пиков в низкочастотную область. В роговой обманке, подвергнутой облучению, наблюдается увеличение относительного вклада квадрупольных дублетов Fe^{3+} и уменьшение суммарной интенсивности ИК-спектра. Эти явления обусловлены радиационно-химическим окислением железа в минерале и разрушением ОН-групп [23, 25].

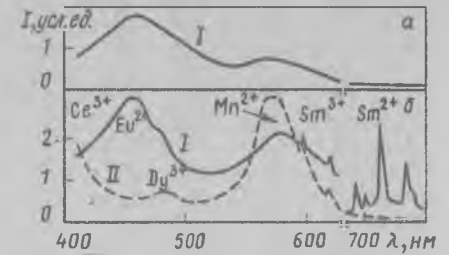
В определенных геохимических условиях типогенный барит — характерный минерал надрудных зон — может выполнять функцию индикатора миграции радия в природе. Радиобарит, фиксируемый радиографией, может указывать на возможность обнаружения на глубине рудных тел, особенно в зонах окисления урановых месторождений. Радиобарит является природным индикатором — адсорбентом мигрирующего в зонах окисления радия.

Изучение процессов миграции и перераспределения радиоактивных элементов возможно с помощью прецизионных определений. Некоторые зоны радиоактивной минерализации связаны с метасоматически преобразованными породами (альбититами). Рудовмещающие альбититы интенсивно люминесцируют в красной области спектра, в то время как эти же породы из зон безрудного натриевого метасоматоза не люминесцируют. В условиях низких ступеней регионального и контактового метаморфизма происходит рассеяние урана, вынос его из пород и выход в геохимическую миграцию, что сопровождается уменьшением отношения Th/U, а в зонах серицитизации наблюдается увеличение концентрации калия. Поэтому по особенностям радиационного влияния ^{40}K можно фиксировать зоны развития проявлений калиевого метасоматоза, которые нередко сопровождают бериллийсодержащую минерализацию. Крупномасштабные геохимические процессы оказывают отчетливое влияние на равновесие ядерных реакций элементов семейства урана. В связи с этим используют радионуклиды для оценки масштабов поверхностей денудации пород и седиментации в водных бассейнах. Изменение естественных выпадений радионуклида ^{210}Pb позволяет оценить скорость седиментации в озерных осадках за 100–150 лет. Измерения искусственно созданного радионуклида ^{137}Cs используют для оценки скорости эрозии почв на склонах и изучения распределения продуктов седиментации по латерали.

Уран может быть использован как природный изотоп-индикатор; критерием скорости химического выветривания горных пород выступает нарушение равновесия $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Кроме того, для определения скорости продвижения фронта выветривания используют сдвиг радиоактивного равновесия $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ (Th в этом процессе ведет себя как инертный компонент). Исследование влияния облучения на электронно-дырочные центры может изучаться с помощью термолюминесценции и люминесценции. Под влиянием α -облучения пики термолюминесценции сдвигаются в область низкой температуры в связи с тем, что в треке α -частиц происходит значительный локальный разогрев минералов.

Рис. 29. Спектры фотолюминесценции апатита в видимой области при 77 К:

а — апатит из кварцевых жил Урала; б — апатит из кварцитов Западного Памира (I) и из амфиболитов Восточного Памира (II)



Апатиты из гидротермальных кварцевых жил и из околожильноизмененных пород обладают, как правило, голубым свечением при 300 К и беловато-сиреневым при 77 К. В памирских апатитах сильно люминесцируют Eu^{2+} , Sm^{2+} , слабые Sm^{3+} , Dy^{3+} и иногда Mn^{2+} (рис. 29). По их люминесценции сделаны следующие оценки содержания этих примесей в апатитах: $Eu \lesssim 10^{-3}\%$; $Sm \approx 10^{-1}\%$; Dy и $Mn \sim 10^{-2} - 10^{-1}\%$. Сильное свечение одновременно Eu^{2+} и Sm^{2+} свидетельствует о том, что причиной восстановления $TR^{3+} \rightarrow TR^{2+}$ в решетке апатита был радиоактивный фон. В уральских апатитах голубая люминесценция обусловлена Eu^{2+} . В этом случае восстановление $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ происходило во время кристаллизации апатита из-за пониженного окислительно-восстановительного потенциала среды минералообразования. Самарий в этих апатитах присутствует лишь в форме Sm^{3+} . Известно, что восстановление его в природе до Sm^{2+} происходит исключительно радиационным путем: энергия ионизации Sm^{2+} до Sm^{3+} в ионной кристаллической решетке составляет примерно 2,4 эВ, тогда как у Eu^{2+} она примерно в 2 раза выше [18]. Следовательно, апатит в месторождениях Урала не подвергся заметному воздействию ионизирующего (в данном случае "восстанавливающего") облучения.

Совершенно иной типичный спектр фотолюминесценции имели апатиты из амфиболитов, которые являются вмещающими (по отношению к кварцевым жилам) породами на Восточном Памире. Их свечение фиолетово-розовое, цвет свечения не изменяется при понижении температуры до 77 К. Главные люминесцирующие центры: Ce^{3+} (в ультрафиолетовой — фиолетовой области) и Mn^{2+} с Sm^{3+} (в оранжево-красной области). Люминесцирующие центры Eu^{2+} и Sm^{2+} отсутствуют в этих минералах, что связано с пониженным фоном радиации в амфиболитах. В спектрах люминесценции отражается региональный типоморфизм апатитов, поэтому их люминесцентные свойства могут выступать показателями радиационного воздействия среды.

В природных условиях изотопные спектры радиоактивных рядов определяют главным образом характером взаимодействия фаз в системе горная порода — вода — осадок. Дисперсия радиоактивного равновесия является чутким индикатором основного направления миграции радиоактивных элементов: из жидкой фазы в твердую (сорбция) или из твердой в жидкую (растворение) [11]. В частности, зона активного водообмена гранитных массивов является средой, благоприятной для водной миграции таких элементов, как U, Ra, Th. В зонах развития рудопроявлений радиоактивных элементов увеличивается общая минерализация подземных вод, их газонасыщенность, но уменьшается содержание дейтерия [11]. На урановых месторождениях Канады обнаружены хлоридные воды с минерализацией до 170 г/л и легким изотопным составом кислорода ($\delta^{18}\text{O} = -16\%$). На золото-урановом месторождении Витватерсранд установлено радиолитическое газообразование. Известно, что эффузивные образования способны отдавать в омывающие их растворы значительную (> 50%) часть легковыведряемого урана. Сингенез и диагенез способствуют переходу урана в раствор. При проявлении защитных пленок уран с трудом мигрирует из эффузивов. Нарушение первичного фона и перераспределение урана происходят в вулканиках при развитии эпигенетических процессов. Метаморфизм приводит к концентрации значительных масс выщелачиваемого урана. Гидротермальные растворы обуславливают миграцию и перераспределение Урана в геохимических процессах. При наличии благоприятных для рудоотложения условий (структурные ловушки, экраны) могут формироваться гидротермальные проявления урана.

В работе [94] показано, что вдоль геологического разреза, идущего через центр реакционной зоны Окло, изотопный состав урана непрерывно меняется и отчетливо коррелирует с содержанием урана в рудах. Вероятность заметной миграции участвующего в реакции урана или плутония (до его распада) очень мала. Изотопный состав урана из двух различных минеральных фаз одного образца оказался очень близким, что свидетельствует об отсутствии привноса урана с иным изотопным составом.

Фракционирование изотопов урана сопровождается рядом химических последствий ядерных превращений естественных радиоизотопов и самооблучением минеральных фаз. Характер естественных радиационно- и ядерно-химических процессов в уран- и торийсодержащих минералах представляет интерес для изучения механизма фракционирования изотопов ^{234}U и ^{238}U .

Валентность урана в природных окислах, как известно, не остается постоянной. Радиоактивный распад приводит к окислению первоначально четырехвалентного урана до шестивалентного [11]. Уран в поверхностных зонах кристаллов уранита окисляется более интенсивно, чем в их внутренних зонах, вследствие большего пробега β -частиц по сравнению с α -частицами и энергичной утечки электронов.

Процессы окисления также более интенсивно протекают в микронарушениях минералов в результате радиохимического разложения вещества, чем в областях регулярной решетки [11]. Радиолиз под действием α -, β -частиц и γ -квантов и атомов отдачи естественных радиоизотопов происходит по всему объему минеральных фаз, но в зонах микронарушений решетки эти процессы экстремальны. Экспериментальные данные по γ -облучению порошков искусственных окислов MgO , CaO , SrO показали, что на их поверхности возникают F -центры, симбатные степени адсорбции атомов кислорода [95]. Помимо указанных факторов определенную роль в окислительных процессах играют радикалы, образующиеся при радиолизе пленочной воды, а также поверхностные радиационные дефекты. Химическое состояние атомов ^{234}U в минералах определяется состоянием в них основного изотопа ^{238}U . Анализ имеющихся данных свидетельствует о том, что в течение геологической истории в минералах возможны многократные изотопные обмены между атомами урана, отжиг и другие явления.

В рудах месторождения Окло происходила и продолжается до настоящего времени интенсивная миграция элементов, приводящая к изотопным смещениям. По данным работы [34] урановые минералы из естественного атомного реактора имеют разный состав и возраст на разных участках месторождения. Наблюдается избыток ^{232}Th в пробах из "зоны реакции", находящийся в прямой зависимости от концентрации ^{235}U ; отмечено повышенное по сравнению с равновесным содержанием ^{230}Th .

Продолжительность естественной ядерной реакции может быть определена также при сравнении радиоактивного распада ^{99}Tc до ^{99}Ru ($T = 220\ 000$ лет) и захвата нейтрона ^{99}Tc и ^{99}Ru , приводящего к образованию ^{100}Ru [83]. Изотопный анализ Th и U является продуктивным средством для выяснения путей развития ядерных реакций в природе. При миграции велико влияние реакции $^{238}\text{U} \rightarrow ^{235}\text{U}$, протекающей в результате промежуточного образования ^{239}Pu [96]. Степень такого влияния выражена через фактор конверсии (преобразования), значение которого 0,4–0,6 (до 0,69), т.е. половина ^{235}U восстанавливалась за счет ^{238}U , а флюенс нейтронов равнялся $1,65 \cdot 10^{21}$ нейтр./см², ^{238}Pu не успевал мигрировать из очага реакции, а участвовал в радиоактивном распаде.

Ядерные реакции в природе контролируются температурой, эффект которой сказывается дополнительно через изменение плотности воды. Природные реакторы действуют на глубине, и вода, находящаяся в надкритическом состоянии ($\sim 400^\circ\text{C}$), играет роль стабилизирующего эффекта для реактора. Ядерные природные реакции обуславливают деструктуризацию окружающих жильных тел, содержащих минералы вследствие воздействия нейтронов при возникновении градиента температуры в ходе ядерных реакций. Процесс этот распространяется от места непосредственного протекания реакций к окружающим зонам месторождения, чему благоприятствует проявление тектонических процессов.

Возможность генерации и протекания цепной реакции в природных условиях определяется возрастом отложений, количеством и объемом обогащенной руды,

способностью окружающей породы к поглощению нейтронов и количеством воды, ассоциирующей с ураном [96]. Особенностью месторождения в Окло является возникновение нескольких контактирующих пород в ядерном феномене, и в частности влияние процессов гидротермального изменения песчаников.

Приведенные данные достаточно убедительно свидетельствуют о том, что по радиационным изменениям в породах и минералах можно определить пути миграции радиоактивных элементов. Это обстоятельство должно учитываться при определенной формационной принадлежности месторождений и их геохимической специфике и при обосновании суждений о перспективах зон минерализации.

4.4. ОЦЕНКА УРОВНЯ ЭРОЗИОННОГО СРЕЗА И МАСШТАБА СКРЫТОГО ОРУДЕНЕНИЯ ПО РАДИАЦИОННЫМ ДЕФЕКТАМ В МИНЕРАЛАХ

Обычно для оценки уровня эрозионного среза рудных тел используется вертикальная зональность первичных ореолов. Однако при поисках и оценке месторождений золота, горного хрусталя, редкометальной минерализации, связанных с кварцевыми жилами, изучение геохимических аномалий затруднено из-за их небольших размеров и слабой контрастности.

Для оценки эрозионного среза рудных тел можно использовать визуальную оценку характера радиационной окраски по данным γ -облучения и изучение ИК-спектров поглощения кварца. В первом случае вертикальная зональность обусловлена изменением типа окраски во времени и соответственно в пространстве. Реконструкция облика окраски по наблюдениям в кристаллах свидетельствует о том, что первоначально кристаллы имели дымчатую окраску. В дальнейшем эта окраска в связи с восходящим характером миграции водорода и лития сменялась на дымчато-цитриновую, еще позднее на цитриновую и радиационно-устойчивую. На основании изучения этих процессов кристаллы кварца разделены на четыре типа, соответствующие четырем стадиям их роста: I тип — кристаллы дымчатой окраски; II тип — кристаллы дымчато-цитриновой окраски; III тип — кристаллы с одномерно-цитриновой окраской; IV тип — кристаллы, в которых окраска при воздействии ионизирующей радиации не возникает. Установлено, что направленность в изменении окраски от I к IV типу не изменяется. Во всех случаях наблюдается отчетливое изменение разновидностей радиационной окраски в вертикальном разрезе жильных зон — смена дымчатой окраски на дымчато-цитриновую и цитриновую.

При изучении кварца с помощью ИК-спектроскопии и ЭПР для ранних стадий образования отмечается преобладание кристаллов I и II типов с минимальной концентрацией водорода и лития, а на поздних стадиях — III и IV типов с низкими содержаниями алюминия. Эволюция установлена в следующих направлениях: по восстанию — от нижних частей рудных тел к верхним; по простиранию — от флангов к гнездам, вкрест простирания. Зональность в изменении облика окраски не зависит от абсолютных размеров месторождений.

Установленная на основе метода ЭПР и по расчетным данным корреляция содержания структурного алюминия в кварце с температурой его образования и глубиной указывает на проявление прямой вертикальной зональности. Совместное присутствие центров дымчатой и цитриновой окраски позволяет оценить уровень эрозионного среза, при использовании

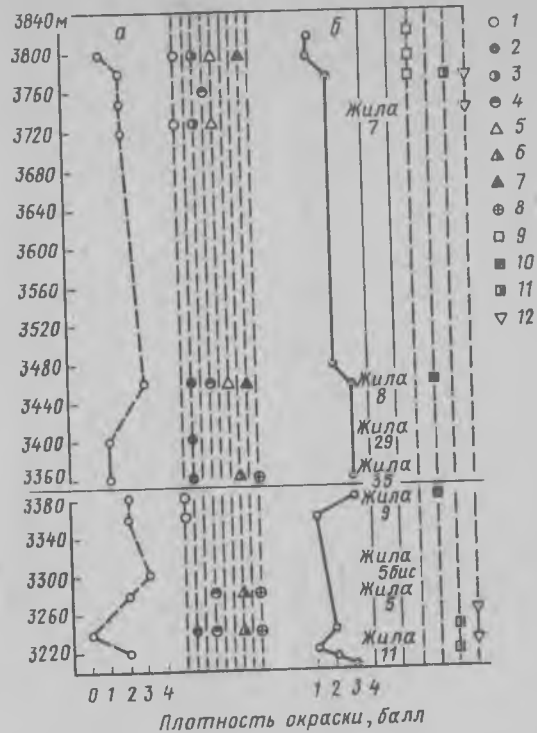


Рис. 30. Изменение радиационной окраски кристаллов кварца (а) и жильного кварца (б) в вертикальном разрезе зон минерализации (м) Памира. Кристаллы:

- 1 — цитриновой окраски;
- 2 — дымчатой окраски;
- 3 — радиационно-устойчивые кристаллы;
- 4 — зонально-секториальной окраски;
- 5 — цитриновой окраски в головке кристаллов;
- 6 — дымчатой окраски в головке кристаллов;
- 7 — пятнистой окраски;
- 8 — со следами растворения и регенерации, жильный кварц, подвергнутый γ -облучению;
- 9 — цитриновой окраски;
- 10 — дымчатой окраски;
- 11 — дымчато-цитриновой окраски;
- 12 — пятнистой дымчато-цитриновой окраски

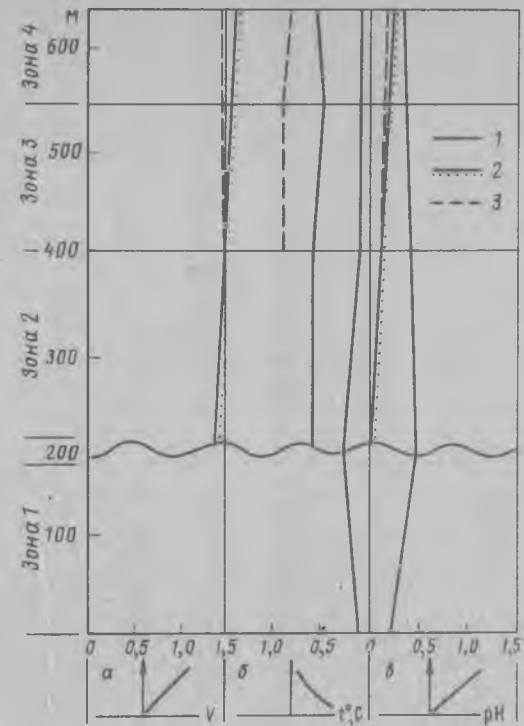
в качестве показателя температурного градиента число алюминиевых центров (увеличение содержания Al^{IV} с глубиной), а для показателя кислотности-щелочности (увеличивающейся снизу вверх) отношение $O-Al/Li : O-Al$ -дефектов (соотношение интенсивностей линий и отношения площадей полос поглощения).

С помощью метода ЭПР можно установить различие температуры образования жил в разных зонах месторождений, связанное с неодинаковым положением их в пределах кровли гранитного массива или с положением тектонических блоков. Так, в одном из районов вольфрамовое месторождение, вскрытое по вертикали на 800 м, связано с жильным кварцем двух типов: молочно-белым, который при γ -облучении приобретает дымчатую окраску различной интенсивности, и кварцем, окраска которого не меняется. Количество структурного алюминия по вертикали изменяется от $0,0n - 0,00n$ на верхних до $0, n$ на нижних горизонтах.

Памир является удобным полигоном для разработки методики определения уровня эрозионного среза жильных тел в связи с прекрасной обнаженностью и расчлененностью рельефа, вскрытия жильных тел до 0,8 км и однородным характером субстрата (кварцита). В вертикальном разрезе месторождений устанавливаются два типа зональности: а) региональная, характерная для месторождений в целом; б) локальная, типичная для жильных зон в пределах месторождений (рис. 30). В первом типе зональности снизу вверх наблюдается отчетливая смена кристаллов дымчатой

Рис. 31. Вертикальная геохимическая зональность на месторождении Урала по результатам изучения кристаллов кварца с помощью ИК-спектроскопии:

1 — дымчатые кристаллы; 2 — дымчато-цитриновые; 3 — цитриновые; а, б, в — модели условий экспериментального синтеза: а — зависимость скорости роста от отношения площадей полос поглощения $OH_{диф}/OH_{общ}$; б — зависимость температуры формирования кристаллов от отношения площадей полос поглощения $OH(Al-Li)/OH(Al)$; в — изменение кислотности-щелочности растворов в зависимости от отношения полос поглощения $OH(3600)/OH(Al)$. По оси абсцисс отложены значения отношений полос поглощения ИК-спектров; по ординат — абсолютные отметки зон минерализации



окраски на дымчато-цитриновые, а затем цитриновые; в самых верхних горизонтах месторождений кристаллы под действием облучения не окрашиваются. Во втором типе в пределах жильных зон в кристаллах наблюдается уменьшение оптической плотности окраски (0,40–0,45 мкм). Аналогичные закономерности установлены на объектах Урала, особенно на тех, где кварцевые жилы локализуются в кварцитах. Здесь также в глубоких горизонтах жильных тел кристаллы имеют однородную дымчатую окраску. Снизу вверх происходит смена дымчатой окраски в кварце на дымчато-цитриновую и однородно-цитриновую (рис. 31).

Еще более отчетливо изменение облика окраски и появление различных дефектов в кварце в вертикальном разрезе жильных тел устанавливается при рассмотрении ИК-спектров поглощения. На месторождениях кварца независимо от характера вмещающих пород отчетливо проявляется вертикальная зональность в изменении площадей полос ИК-спектров поглощения (табл. 4).

Как видно из данных табл. 4, применение ИК-спектроскопии позволяет определять уровень эрозионного среза и глубину образования кварцево-жильных тел путем сравнения отношений площадей полос поглощения

$\frac{OH(3600)}{OH(Al)}$ и $\frac{OH(Al-Li)}{OH(Al)}$ с табулированными показателями для

эталонных месторождений.

Таблица 4. Вертикальная зональность в изменении отношения площадей полос ИК-спектров поглощения кристаллов кварца Памира

Номер зоны	Абсолютные отметки зон, м	Окраска кристаллов	Число определений	Характерное среднее значение отношения площадей полос ИК-спектров		
				ОН(Al-Li)	ОН(3600)	ОН(диф)
				ОН(Al)	ОН(Al)	ОН(общ)
1	3400	Цитриновая	40	0,24	0,32	0,80
	3800	Дымчато-цитриновая	30	0,47	0,26	0,75
2	4000	Цитриновая	20	0,20	0,14	0,95
	4900	Дымчато-цитриновая	20	0,30	0,10	0,80

При миграции минералообразующих растворов происходит их остывание, что приводит к закономерной смене их кислотно-основных свойств, совпадающей с последовательностью, полученной при обобщении данных ИК-спектров поглощения. Устанавливается универсальная закономерность уменьшения плотности окраски от нижних горизонтов жил к верхним и одновременного увеличения концентрации водородных дефектов. На фоне единой волны кислотно-щелочной эволюции, связанной с постепенным охлаждением растворов в верхнерудных зонах, локальные изменения давления (дискретные или непрерывные) при тектонических подвижках приводят к флуктуации режима кислотности, повторному увеличению щелочности, временному голоданию растворов. Это проявляется в наличии зон регенерации и растворения в кварце, а также в изменении параметров ИК-спектров поглощения по объему кристаллов.

При изучении вертикальной зональности кварцево-жильных тел выделяют два этапа: 1) полевой и 2) камеральной обработки. На первом этапе отбирают целые кристаллы кварца, а также обломки жильного кварца и подвергают их γ -облучению. Этот метод производителен, не требует больших материальных затрат, поэтому он должен широко использоваться в практике геологоразведочных работ. Проводится общее визуальное исследование типов радиационной окраски и изменения ее в пространстве. На втором этапе осуществляют систематическое изучение пластин кварца методом γ -облучения и измерения полос поглощения ИК-спектра. При этом получают количественные характеристики спектров поглощения.

Для определения уровня эрозионного среза жильных тел и их оконтурирования отбирают пробы жильного кварца и кристаллов. В районах плохой обнаженности, в том случае, если кристаллы визуально не фиксируются, отбирают пробы гидротермально-измененных пород массой 5 кг и промывают их до серого шлиха. Шлихи изучают в полевых условиях с помощью бинокулярной лупы, отбирают мелкие кристаллы кварца с сохранившейся огранкой. Кристаллы кварца (крупные) и полученные из шлихов, а также жильный кварц подвергают γ -облучению (0,7 А/кг).

Кварц в зависимости от характера радиационной окраски разделяют на

Таблица 5. Результаты γ -облучения кварца (вмещающие породы – кварциты)

Номер пробы	Тип кварца	Число образцов	Содержание разновидностей кварца, %			
			I	II	III	IV
45	Жильный кварц	5	2	10	56	32
55	Кристаллы кварца	10	0	14	60	26

четыре группы. Для выявления закономерности изменения радиационной окраски рассчитывают частоту встречаемости кварца с определенной окраской и подсчитывают число кристаллов в каждой группе. Результаты заносят в таблицу по форме, аналогичной табл. 5.

Полученные данные наносят на планы, геологические разрезы, прогнозируют зоны, перспективные на глубину.

На втором этапе проводят камеральную обработку собранного материала. Для этих целей из кварца вырезают 2–3 пластины толщиной 3 мм, которые шлифуют с обеих сторон. Одну из пластин оставляют в качестве образца для сравнения, другие покрывают алюминиевой фольгой и подвергают γ -облучению от источника ^{60}Co (мощность экспозиционной дозы облучения 0,7–1,4 А/кг при 20 °С). Проводят визуальную оценку характера радиационной окраски. Для получения количественных данных измеряют оптическую плотность возникшей окраски на спектрофотометре СФ-4 в диапазоне длин волн от 200 до 650 мкм. Замеры спектров оптического поглощения осуществляют в локальных частях, лишенных включений и трещин, зонах кристаллов. Определяют дозу насыщения. Составляют шкалу плотности окраски в пятибалльной системе (толщина образцов приводится к 1 см): а) 1 балл оптической плотности $D \text{ см}^{-1}$ при 0,6 мкм составляет 0,0–0,2; б) 2 балла – 0,2–0,5; в) 3 балла – 0,5–1,0; г) 4 балла – 1,0–2,0; д) 5 баллов – более 2,0.

Определение плотности дымчатой окраски проводят в случае локализации кварцевых жил в диабазах и кварцево-хлоритовых сланцах. Используя полученные данные, зональность по плотности радиационной окраски выражают градиентом изменчивости в баллах. При этом в плоскости рудных тел строят карту изолиний бальности. Опыт показывает, что при обобщении результатов разведочных работ достаточно исследовать 15–20 проб, отобранных равномерно по каждому сечению, для суждения о глубине оруденения и характере выклинивания рудного тела.

Наиболее отчетливо вертикальная зональность в изменении облика окраски и примесных дефектов устанавливается при изучении кристаллов с помощью ИК-спектроскопии. Образцы готовят в виде плоскопараллельных пластин толщиной 2–5 мм, которые вырезают из кристалла преимущественно перпендикулярно к оси L_3 кварца. Пластины также подвергают предварительному γ -облучению (источник ^{60}Co , мощность экспозиционной дозы 0,7 А/кг при 20 °С) в целях идентификации зонально-секториального строения. От разных зон одного кристалла ИК-спектры снимаются отдельно.

При интерпретации результатов ИК-спектроскопии определяют интегральные площади основных характеристических полос поглощения с максимумами, соответствующими 3320, 3385 – OH (Al), 3487, 3510 – OH (Al–Li) и 3600 – OH (Si) см^{-1} , диффузных полос поглощения 3400 см^{-1} .

Для каждой из названных полос поглощения на графиках вычисляют координаты, определяемые не менее чем по трем точкам для одной полосы. Численное значение (%) для каждой точки переводят по таблицам в оптическую плотность $D \text{ см}^{-1}$. Чтобы исключить влияние размеров образца, параметры ИК-спектров ($D \text{ см}^{-1}$) приводят к единой толщине пластины, равной 1 см, по формуле $D = (D_1/d) \cdot 10$, где D_1 – коэффициент поглощения; d – толщина образца. По полученным численным значениям координат для каждой из полос поглощения строят графики ИК-спектров в области 3100–3700 см^{-1} , на которые наносят дискретные полосы. При интерпретации результатов ИК-спектров используют величины, которые учитывают основной параметр полос поглощения – площадь ΔS . Различия площадей полос поглощения с максимумами, соответствующими 3320, 3385 см^{-1} , обусловленными OH (Al)-дефектами; 3487, 3510 см^{-1} , связанными с OH (Al–Li)-дефектами, а также площадь OH диффузионной и OH общей полос поглощения положены в основу сравнения ИК-спектров кристаллов кварца.

Для определения уровня эрозионного среза жильных тел используют отношение площадей полос поглощения OH (Al–Li) : OH (Al) и OH (3600) : OH (Al) и отношение парамагнитных дефектов (O^- –Al-центры).

Для суждения о глубине оруденения и характере выклинивания рудных тел названные выше параметры площадей полос поглощения сравнивают с известными месторождениями. При более сложном характере минерализации или при поисках в новых районах, где отсутствуют сведения об эталонных объектах, составляют шкалу содержания лития и водорода, исходя из отношения площадей полос поглощения OH (Al–Li) : OH (Al) и OH (3600) : OH (Al). Результаты заносят в журнал по форме, приведенной в табл. 6.

Процентное содержание кристаллов I типа, характеризующих нижнюю часть рудных тел и образовавшихся в ранние периоды, берут с отрицательным знаком, а количество кристаллов III и IV типов, образовавшихся в поздние периоды, берут с положительным знаком; содержание кристаллов II типа принимается нейтральным и в расчетах не участвует. Процентные содержания кварца ранних и поздних типов алгебраически складывают. Используя эти данные, зональность в характере окраски выражают градиентом изменчивости в баллах. При этом в плоскости кварцевожильных тел строят план изолиний балльности.

При количественной интерпретации данных, учитывающих характер радиационных дефектов в пространстве, проводят прогнозирование глубины залегания и масштаба скрытого оруденения.

В минералообразующих растворах происходит разделение элементов на две группы – элементы с положительным геохимическим градиентом, содержание которых увеличивается снизу вверх (H, Li), и элементы с

Таблица 6. Относительная концентрация водородсодержащих дефектов в кварце

Вмещающая порода	Окраска	Характерное среднее значение отношений площадей полос поглощения		Тип кварца
		OH(Al–Li) OH(Al)	OH(3600) OH(Al)	
Кварциты	Дымчатая	0,1	0,35	I
	Дымчато-цитриновая	0,1	0,30	II
	Цитриновая	0,5	0,20	III
	Без окраски	0,6	0,10	IV

отрицательным геохимическим градиентом, содержание которых уменьшается в этом направлении (Al, Na). Элементы первой группы фиксируются по наличию в ИК-спектрах кварца OH (Al–Li)-полос поглощения, а по данным ЭПР – O^- –Al/Li-дефектов. Исследование закономерности распределения элементов в кварце в вертикальном разрезе хрусталеносных тел позволяет устанавливать вертикальную протяженность слепых и скрытых жил. Изменение относительного содержания элементов с положительной и отрицательной геохимической тенденцией на глубине 0,1 км в вертикальном направлении в пределах одного месторождения (или кулисообразных жил, составляющих единую зону) можно назвать геохимическим градиентом G . Отношение содержания элементов с положительным и отрицательным градиентами можно характеризовать геохимическими коэффициентами полярности (K_1, K_2, K_3):

$$K_1 = \frac{\text{OH(Al–Li)}}{\text{OH(Al)}}; K_2 = \frac{\text{OH(Al–Li)}}{\text{OH(3600)}}; K_3 = \frac{\text{O}^- \text{– Al/Li}}{\text{O}^- \text{– Al}}$$

В числителе указаны показатели, фиксируемые при помощи ИК-спектроскопии (K_1 и K_2) и ЭПР (K_3), характерные для верхних зон месторождений.

Определить уровень среза можно по формуле:

$$H = \frac{a - b}{G} \cdot 100,$$

где H – величина глубины эрозионного среза; a, b – максимальное и минимальное содержания OH (Al–Li)-, O^- – Al/Li-дефектов; G – геохимический градиент. При исследованиях можно заменять a, b на один из коэффициентов полярности K_1, K_2, K_3 .

Для определения уровня эрозионного среза жильных тел или сравнения флангов месторождения с известными зонами можно воспользоваться либо естественными разрезами, либо горными выработками. Определяется градиент G изменения параметров ИК-спектров поглощения кварца с глубиной $h = 100$ м.

Пример. При расчете по градиенту OH (Al–Li) $a = 0,74$ (первая зона), $b = 0,20$ (верхний срез второй зоны). Градиент $G = 0,30$. Глубина эрозионного среза состав-

ляет $\frac{0,74 - 0,20}{0,30} \cdot 100 = 180$ м. Аналогичный расчет $O^- - Al/Li$ -дефектов по данным

ЭПР дает 170 м.

Вычислив градиент изменения площадей полос поглощения кварца на 100 м глубины рудной зоны для конкретного разреза, можно установить вертикальные интервалы, к которым принадлежит анализируемое сечение. Таким образом, определяется протяженность нескрытой или уничтоженной части рудной зоны. Можно также установить вероятный уровень эрозионного среза рудного тела.

Кроме того, при помощи ЭПР и ИК-спектроскопии устанавливают содержание алюминия в кварцевых жилах в зависимости от удаленности зон разломов. При этом можно судить о температуре образования месторождений, положении жил относительно кровли гранитных массивов, различии в относительном положении тектонических блоков.

Практическая перспективность месторождения в значительной мере определяется глубиной его эрозионного среза. Применение ионизирующего излучения и ИК-спектроскопии позволяет с достаточной объективностью получить информацию об уровне эрозионного среза жильных тел. Вертикальная зональность, фиксируемая γ -облучением и ИК-спектроскопией, позволяет проводить оценку рудных тел по степени эрозионного среза и оценивать их по глубине формирования. Особенности ИК-спектров поглощения кварца могут быть использованы для более четкой интерпретации геохимических аномалий и для решения следующих задач: а) для оценки перспектив рудоносности флангов и глубоких зон месторождений; б) для поисков слепых жильных тел; в) для оценки уровня аномалий относительно жильного тела.

Большое практическое значение зональности свойств минералов заключается в том, что с ее помощью удастся решить одну из наиболее важных задач геохимических поисков — определить положения аномалий относительно жильных тел. Весьма перспективно использование γ -облучения для корректировки направления разведочных работ. Данные о содержании алюминия в кварце можно использовать для обоснованных структурных построений.

4.5. ОБЛУЧЕНИЕ И ОЦЕНКА КАЧЕСТВА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Промышленное значение многих месторождений полезных ископаемых зависит от качества минералов. Качество, совершенство и однородность кристаллов определяют пригодность их использования для различных целей. Главными критериями оценки качества кристаллосырья является основной вид полезных компонентов в сырье, процент выхода которого преобладает над остальными. Тип кристаллосырья устанавливают по качеству основного полезного компонента, определяющую роль при этом играют концентрация и разновидность радиационных дефектов в структуре минералов. Дефекты могут фиксироваться по облику и плотности окраски. Однородность монокристаллов зависит от равномерности распределения точечных дефектов в кристаллической решетке. Неравномерное распределение примесных центров проявляется в топографии окраски, вызванной облучением (зональности, секторальности).

Все перечисленные параметры оценки качества кристаллосырья в значительной степени определяются условиями роста и последующего сохранения кристаллов в

природных условиях. В познании процессов разрушения кристаллов значительную роль играет изучение вторичных дефектов, которые могут локализоваться в верхних зонах месторождения. Растворение и искажение минералов может происходить при воздействии грунтовых и поверхностных вод, нередко агрессивных и содержащих углекислоту.

Качество кристаллосырья зависит от типа и числа многомерных дефектов (трещин, двойников, твердых и газовой-жидких включений), которые определяют габаритные допуски, содержание монообластей и их размеры. Вид ведущего (преобладающего по выходу полезного компонента) определяет и основной вид кристаллосырья. Важен и такой параметр качества, как однородность свойств по объему кристалла — показатель стабильности роста. Бездефектные зоны кристаллов соответствуют периоду благоприятного роста, на протяжении которого были стабильны термодинамические и физико-химические параметры. Качество кристаллосырья (его однородность) в большой степени зависит от равновесности системы, в которой происходила кристаллизация минералов.

Эмпирически установлена закономерность улучшения качества сырья в верхних зонах месторождений. Она обусловлена тем, что в верхних частях жильных тел формируется равновесная система по сравнению с зонами глубокого заложения. В самой верхней части месторождений значения температуры и давления минимальные, незначительна степень пересыщения растворов, флуктуации параметров незначительны.

Одним из важных факторов, определяющих формирование кристаллов кварца, является кислотность среды. Водород более подвижен, чем группа ОН. Кислотные компоненты как легколетучие накапливаются в верхних горизонтах месторождений. Повышенная концентрация водорода в верхних зонах способствует формированию радиационно-устойчивых и оптических кристаллов.

Известно, что при увеличении кислотности растворов уменьшается растворимость кремнезема и формируются слабо пересыщенные растворы с более низкой концентрацией алюминия. При небольшом содержании алюминия в системе увеличивается вероятность равномерного распределения его в кварце, а присутствие лития в верхних зонах обуславливает связывание воды (или гидроксила), препятствуя внедрению последней в кварц. Согласно экспериментальным данным при добавлении солей лития в раствор при выращивании кварца в последнем уменьшалось количество алюминия [4, 53].

Комплексное изучение кристаллов кварца с использованием γ -облучения позволяет выделить пять основных типов кристаллосырья главным образом по характеру радиационной окраски: 1) светло-дымчатые кристаллы (иногда радиационно-устойчивые); 2) дымчатые и темно-дымчатые (морионовые); 3) с комбинированной цитриново-дымчатой и дымчато-цитриновой окраской; 4) цитриновые; 5) амethystовые.

Кварц первого типа используют для плавки высококачественных кварцевых стекол, сопутствующим сырьем является пьезокварц с высокой добротностью. Иногда отмечается небольшой процент выхода оптического кварца, в том числе радиационно-устойчивого (равномерная окраска по объему кристаллов, которая иногда не генерируется облучением). Кристаллы этого типа отличаются низким содержанием структурных примесей алюминия, щелочных элементов (главным образом натрия), отсутствием полос поглощения в ИК-спектре, связанных со щелочными элементами; отмечается низкое оптическое поглощение. Типична монохромная дымчатая окраска с небольшими флуктуациями плотности в пирамидах роста основных ромбоздров. Отмечаются зоны с мозаично-блоковым строением.

Кристаллы второго типа, используемые для изготовления пьезоизделий и огранки, характеризуются повышенным общим содержанием примесей (алюминия, натрия, титана), высокими параметрами оптического поглощения в УФ-части спектра и низкими — в ИК-части спектра вследствие небольшой концентрации водорода.

Для третьего типа ведущим полезным компонентом кристаллосырья является пьезокварц; мелкие кристаллы используют для огранки (самоцветы). Кварц характеризуется повышенным содержанием лития и водорода. Коэффициенты поглощения в УФ- и ИК-областях спектра более низкие, чем для кристаллов второго типа. В пирамидах роста основных ромбоздров отмечается монохромная дымчатая окрас-

ка. Кроме преобладающей дымчатой окраски наблюдаются однородные цитриновые участки.

Четвертый тип кристаллосырья характеризуется высоким содержанием водорода и лития, низкой концентрацией алюминия. Оптическое поглощение в УФ- и видимой области несколько выше, чем в кварце первого типа, и очень высокое в ИК-области. Окраска большей частью полизональная, дымчато-цитриновая с преобладанием последней. Иногда отмечается однородная цитриновая окраска. Часто наблюдаются следы растворения и регенерации, вследствие чего кристаллосырье этого типа неоднородно. Характерны полистадийность и неопостоянство условий роста. В зонах со стабильными условиями роста (присутствие алюминиево-водородных дефектов) встречаются кристаллы кварца, используемые как пьезосырье со средней добротностью. Мелкие кристаллы используют для изготовления ограночных цитринов.

Пятый тип сырья используется в ювелирном производстве аметистов.

Изучение качества таких важных для промышленности минералов, как кварц, исландский шпат, флюорит, проводится на стадиях поиска и разведки в известных и неизученных районах. Последовательность исследования имеет два этапа — полевой и лабораторный. На первом этапе проводится отбор проб кристаллов, изучаются их размер, форма, характер граней, окраска, дефекты, скульптура и определяется масса. На втором этапе проводится изучение анатомии кристаллов на полированных пластинах с помощью облучения и травления. Совокупность методов гамма-декорирования и травления пластин в плавиковой кислоте позволяет получить информацию об условиях сохранения кристаллосырья в гнездах (последпродуктивная тектоника). Точечные дефекты и элементы внутреннего строения выявляются с помощью γ -облучения. При сравнительном анализе облученных и протравленных пластин из одного кристалла определяются характер окраски, ее плотность, зональность, секториальность, следы растворения и регенерации, распространенность и частота встречаемости двойников роста, залеченных и сухих трещин, проявления естественного травления. При помощи методов ЭПР, ИК-спектроскопии определяется концентрация структурных примесей и характер развития их по объему кристаллов.

Общим признаком кристаллов их конкретной провинции, месторождения жильного типа является облик радиационной окраски, а также признаки, характеризующие зональность и стадийность роста кристаллов. По этим данным можно осуществлять генерализацию и типизацию условий роста минералов из разномасштабных объектов.

При анализе результатов поисковых работ составляется карта различных типов кварца (по окраске, виду ведущего сырья, зональности, однородности), что позволяет сократить и конкретизировать площади для детальных работ. На известных объектах изучают типоморфные признаки кристаллов высокого качества, которые выделяют в качестве реперных; эти показатели используют для оценки сырья на новых площадях в пределах конкретных провинций. При разведке месторождений анализируется значительно большее количество сырья. При этом изучают особенности размещения кристаллов в пространстве и уровень эрозионного среза жильных зон. Полученные при изучении внутренней анатомии кристаллов выводы по качеству сырья (основному виду и типу) увязывают с результатами опробования и эксплуатации. Качество кварцевого кристаллосырья выражается количественными показателями: выходом (%) полезных компонентов и их сортировкой (пьезокварц, оптический кварц, плавочное сырье, ограночные шетные камни). Качество первых трех типов сырья оценивается путем изучения их физических свойств: добротности, радиационной стойкости, оптического поглощения в различных частях спектра, наличия неструктурных примесей. Доступное и простое фиксирование примесных дефектов в кристаллах кварца методом гамма-декорирования по типу и особенностям изменения радиационной окраски в комплексе с другими методами позволяет выявлять признаки, характерные для высококачественного сырья.

При анализе и обобщении результатов γ -облучения выделяют три группы кристаллосырья, используемые в науке и технике: 1) кварцевое пьезооптическое различных видов [а] оптическое, б) пьезооптическое, в) пьезокварцевое, г) радиационно-устойчивое]; 2) кварцевое плавочное [а] плавочное специальное оптическое, б) пла-

вочное]; 3) ограночное [а] аметистовое, б) цитриновое, в) мориновое]. Обычно кварцевое сырье является комплексным.

Метод облучения помогает устанавливать как достоинства, так и дефекты кристаллов, определять качество и стоимость монокристаллического сырья. При распилке кристаллов можно выделять бездефектные зоны после предварительного изучения строения с помощью облучения. Наибольшей однородностью будут обладать изделия, выполненные только из одной пирамиды нарастания, не включающие поверхности нарастания ребер и линий нарастания вершин. Зональность кристаллов при облучении может проявляться чрезвычайно резко, в результате чего окраска в кристалле значительно меняется.

Фиксация хода процесса во времени в разных частях объекта и при разных условиях среды может дать исследователю важную информацию для управления процессом при выращивании кристаллов.

Интерес к использованию результатов γ -облучения в практике геологических исследований и при оценке качества минерального сырья обусловлен новейшими достижениями в этой области знания и принципиально новым подходом к исследованию связи анатомии с условиями роста. Изучение условий образования и оценка качества кристаллов кварца позволяют установить конкретные районы с оптическим, радиационно-устойчивым кварцем. Для оптического кварца характерны очень близкие значения показателей преломления по объему кристаллов, что обуславливается равномерным и одинаковым распределением в нем структурных примесей. Облучение позволяет выявлять высококачественные оптические кристаллы. Исследования показывают, что для оптического кварца типична однородная, обычно слабодымчатая или цитриновая окраска без зональности, секториальности или пятнистости, что связано с равномерным распределением примесей по объему кристаллов.

Концентрация структурных дефектов определяется термодинамическими параметрами роста, а любое изменение физико-химических характеристик системы во времени имеет своим следствием проявление дефектного строения образующегося минерала (зональная структура).

Для определения условий образования кристаллов кварца высокого качества накоплен огромный эмпирический материал, который до сих пор не был систематизирован и обобщен. В ходе исследования особенностей кристаллов кварца, отобранных из различных объектов (более 1200 образцов), дана обобщенная характеристика их свойств (внутренняя морфология, распределение элементов-примесей). Собрана информация одного уровня для 78 проявлений кварца. Исследуемые объекты были охарактеризованы одной и той же последовательностью признаков, число которых равно 82. Проведены отбор и классификация имеющейся информации; выявлены меры существенности признаков и их упорядочивания по этой мере. Выявлены основные факторы, благоприятствующие формированию кристаллов высокого качества. Для этого применялся метод дискретного анализа массовой логической информации.

Трудности отбора и классификации признаков были связаны с неравномерной изученностью объектов. Поэтому проводился выбор таких признаков, которые являлись общими для всех исследуемых объектов как хорошо, так и слабо изученных. В определенной мере это ограничивало число признаков, участвующих в решении задачи. При отборе исходных данных был использован как собственный, так и известный из литературы материал.

Информация по всем исследуемым объектам была сгруппирована в виде кодовой системы решения. Согласно требованиям метода и выработанному коду все признаки дискретны по значимости и могут принимать значения: 1 — признак выполнен, 0 — признак не выполнен. Признаки, для которых отсутствовало понятие теста, были выведены из таблицы решения. Остальные разделены на три группы, каждая из которых обладала содержательной общностью в рамках геологического (минералогического) описания: 1) геологические (литологический состав пород, метаморфизм, структурные особенности, магматизм); 2) минералогические и кристаллографические (морфология и размеры кристаллов, скульптура граней и цвет); 3) гамма-декорирование кварца. Последовательное упорядочивание значи-

мости признаков позволило выбрать небольшую группу, имеющую высокую диагностическую роль в распознавании кварца высокого качества.

В соответствии с поставленной задачей решение ее осуществлено по этапам, для чего общая таблица разделена на три части. Данные каждого этапа обрабатывались путем построения тупиковых тесторов с помощью ЭВМ. Установлено, что наибольшее значение для выявления кристаллов оптического кварца имеет группа признаков, характерная для коротких тесторов; X_{29} — наличие гнезд средних и крупных размеров (от 20 до 50 и 50–100 м), концентрирующихся в тектонических зонах, трещинах отрыва и скола (этот признак является весьма характерным для образования оптических сортов кварца). Опыт поисковых и разведочных работ свидетельствует о том, что наиболее высокая сортность кристаллов кварца наблюдается в случае их локализации в крупных гнездах, иногда связанных с пологими жильными телами. Для формирования этих гнезд необходима соответствующая тектоническая подготовка. Чем крупнее гнездо, тем большими размерами характеризуются кристаллы кварца. В большинстве случаев это трещинные полости и полости растворения, оторванные во времени от процесса образования кварцевых жил и являющиеся наложенными.

X_8 — региональный метаморфизм пород в фации зеленых сланцев. Породы, претерпевшие прогрессивный региональный метаморфизм с преобладанием зеленосланцевых фаций, являются той средой, в которой обеспечивались благоприятные условия для образования высококачественных кристаллов горного хрусталя.

X_3 — филлиты, кварцево-хлоритовые и кристаллические сланцы. Роль этих пород заключалась в создании застойных условий при хрусталеобразовании, способствующих благоприятному росту кристаллов и обеспечивающих стабилизацию термодинамических и физико-химических параметров при их росте.

$X_6, X_{28}, X_{15}, X_{13}, X_{17}$ — дайки диабазов, амфиболитов, приуроченность гнезд к кварцевым жилам, расположенным в этих породах; предрудная пропилизитизация, околонедровая эпидотизация, актинолитизация; развитие процессов карбонатизации (анкеритизации, доломитизации, кальцитизации, хлоритизации, пиритизации). Все перечисленные признаки исходя из общегеологических представлений благоприятны для образования кристаллов оптического кварца. Сочетание пород бедных (амфиболитов, диабазов) и богатых кремнеземом (сланцев) положительно сказывается на составе хрусталеобразующих растворов. Основные породы, содержащие углекислоту, способствовали снижению пересыщения растворов, что позволяло исключить поглощение неструктурной примеси растущими кристаллами. Наличие пород, обогащенных карбонатами, обеспечивало также осаждение из растворов переходных и халькофильных элементов. При развитии процессов околонедровой хлоритизации и пиритизации создавались благоприятные возможности для очистки растворов, что способствовало образованию кристаллов с незначительным содержанием структурных примесей.

X_{16} — интенсивное проявление гидротермального метаморфизма, а также наличие экранирующих горизонтов сланцев (иногда даек диабазов, мощных кварцевых жил) может обуславливать застойный характер хрусталеобразующих растворов и высокую стабилизацию параметров процесса кристаллизации. В этих условиях наблюдается однородное распределение примесей на протяжении одного кристалла.

Признаками, характеризующимися высокими значениями итоговых весов по всем тупиковым тесторам, являются X_{11}, X_{10}, X_{18} — предрудная и околонедровая альбитизация и окварцевание пород. Эти признаки являются благоприятными для формирования оптических кристаллов кварца. Наличие пород с повышенным содержанием кремнезема и щелочных компонентов (особенно натрия) обеспечивало растворы кремнезема и щелочами — компонентами, необходимыми для роста кристаллов кварца.

При поисках новых месторождений данного типа необходимо выявлять в первую очередь те районы, в которых присутствуют перечисленные признаки. Порядок выявления их должен соответствовать их информационному весу.

Признаки X_{27} — наличие гнезд смешанного типа (полость выходит за пределы кварцевых жил в сторону вмещающих пород); X_5 — наличие углистых сланцев, X_{21} — процессы адулитизации и др. практически не несут информации, следовательно, не имеют значения для оценки качества кристаллов.

Расчет информационных (разделяющих) весов признаков, характеризующих условия образования горного хрусталя, был проведен на основании анализа 11 объектов первого класса (с хорошим качеством сырья) и 14 хрусталепроявлений с плохим качеством. Наиболее высокими значениями информационных весов характеризуются следующие признаки: X_2 — песчаники, кварциты, X_{10} — предрудное окварцевание, X_{13} — хлоритизация (околонедровая), X_8 — региональный метаморфизм пород в фации зеленых сланцев, X_{17} — пиритизация (околонедровая), X_{24} — расположение объектов в эндо- и экзоконтакте гранитов, X_{23} — приуроченность гнезд к кварцевым жилам, расположенным в контакте с дайками диабазов и амфиболитов, X_{18} — включения в кристаллах рутила, анатаза, брукита. Перечисленные признаки характерны в большинстве (кроме двух) для образования оптического кварца. Значение их для образования высококачественных кристаллов кварца значительно.

В процессе поисковых работ важна визуальная оценка кварца по облику кристаллов (их морфологическим особенностям). Было проанализировано 39 признаков, характеризующих облик кристаллов кварца. Выделяются информационные группы, имеющие различный информационный вес. Обработка информации на ЭВМ позволила выделить две группы разделяющих признаков, благоприятных для оптического кварца и неблагоприятных.

Коротко- и среднепризматический облик кристаллов, равномерное развитие граней призмы характерны для оптического кварца. Внешняя морфология кристаллов определяется степенью пересыщения растворов и скоростями роста. При низких пересыщениях растворов (этот фактор является весьма благоприятным для формирования оптического кварца) скорости роста граней ромбоэдров и призмы были относительно одинаковы и кристаллы росли в ширину. В сильно пересыщенных растворах рост кристаллов происходил в основном за счет острейших ромбоэдров [4, 20]. Несимметричное строение головки — резкое преобладание граней одного ромбоэдра над другим — характерно для высококачественных кристаллов и объясняется тем, что они возникли из слабо пересыщенных растворов. Это обуславливало различие скоростей роста граней положительного и отрицательного ромбоэдров. Развитие дополнительных граней (острейших ромбоэдров, тригональных трапецоэдров, тригональной диспиримиды) является благоприятным признаком высококачественных кристаллов. Наличие этих граней свидетельствует о низком пересыщении гидротермальных растворов; при быстром росте эти грани не успевали развиваться [36]. Развитие гемиздрических площадок, притупляющих ребра смежных граней призмы, является благоприятным признаком высококачественных кристаллов в гнездах. Наличие таких дополнительных поверхностей свидетельствует о застойном характере растворов и стабильных условиях роста кристаллов. Для этих кристаллов характерна четкая и резкая штриховка, развивающаяся на гранях призмы и острейшего ромбоэдра.

Для месторождений Бразилии характерны огромные кристаллы, массой в несколько десятков тонн, образованные, видимо, в условиях длительного и спокойного роста на крупной затравке. Оптический кварц обладает высокой однородностью показателя преломления, повышенным пропусканием в УФ и видимой областях спектра. Другие признаки имеют отрицательную роль (широкое развитие в кварце дофинейских двойников). Присутствие в горном хрустале фантомов, прысыпок, следов регенерации наблюдается в низкокачественных кристаллах и свидетельствует о неспокойных условиях кристаллизации.

Разделяющие веса признаков, характеризующиеся наибольшим информационным весом для пьезокварца, следующие (рис. 32): X_{44} — наличие кристаллов гексагональной призмы, положительного и отрицательного ромбоэдров, X_{38} — различия в величине граней малого и большого ромбоэдра незначительны, головка симметричная. Появление внешней гексагональной симметрии в кристалле может быть связано с широким развитием в них дофинейских двойников [36]. Границы дофинейских двойников выделяются в виде ступенек на гранях положительного ромбоэдра, вызывая увеличение скорости роста этих граней, в то время как на скорость роста граней отрицательного ромбоэдра эти границы не влияют. Поэтому скорости роста граней положительного и отрицательного ромбоэдров сближаются, что приводит к одинаковому их развитию.

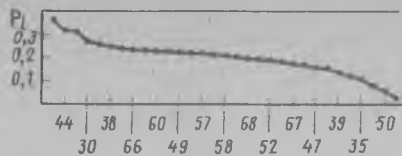


Рис. 32. Разделяющие веса признаков P_i , характеризующие облик кристаллов кварца по информационным показателям (по оси абсцисс указаны номера признаков), рассчитанные с помощью ЭВМ

X_{30} — наличие длиннопризматических кристаллов с неравномерным развитием граней призмы и X_{66} — ступенчатый характер граней призмы. Наличие длиннопризматических (обелисковидных) кристаллов указывает в некоторых случаях на их высокое качество. Обелисковидным обликом обладают кристаллы кварца, в которых наряду с гранями основных ромбоэдров большое развитие получают грани острых ромбоэдров (они образовались, вероятно, за счет роста из точечной затравки). Об этом свидетельствуют результаты экспериментов [4].

Наиболее важными (информоемкими) для характеристики кристаллов оптического кварца являются следующие признаки, основанные на результатах γ -облучения. X_{74} — радиационная дымчато-цитриновая окраска. Этот признак является отрицательным для образования оптического кварца. Ритмично меняющаяся дымчато-цитриновая окраска свидетельствует об изменении состава раствора во времени. Эти факторы оказывают очень важное влияние на качество кристаллов и однородность их химического состава. X_{81} , X_{72} — эти признаки тесно связаны друг с другом (возникновение радиационной окраски в кварце при максимальных дозах γ -облучения и наличие оптически радиационно-устойчивых кристаллов). Кристаллы оптического кварца некоторых объектов обладают высокой радиационной устойчивостью, свидетельствующей о низком содержании в них примесей алюминия. Для оптического кварца характерно однородное распределение примесей в объеме кристалла при отсутствии зональности. Поэтому большими значениями информационных весов обладают признаки X_{70} , X_{71} , характеризующие общий облик радиационной окраски, наличие только дымчатой (чаще) или только однородной цитриновой окраски. Остальные признаки для решения задачи прогноза оптического кварца не являются информативными.

Для прогнозного анализа месторождений в целях выделения конкретных участков, перспективных на оптический кварц, использовались алгоритмы "голосование по туиковым тестерам". Четкость и целенаправленность этих работ определялась: а) выбором "эталонных" объектов (первый класс), характеризующих искомый тип месторождений с оптическим кварцем, б) выбором объектов (второй класс), характеризующихся отсутствием оптического кварца. Для решения поставленных задач было выбрано 6 объектов первого класса и 17 объектов второго класса. Включение в состав "эталонных" наряду с месторождениями объектов, соответствующих по масштабам рудопроявлениям с заведомым отсутствием оптического кварца, обусловлено необходимостью выяснения различия между ними по условиям их формирования, 57 объектов использованы в качестве контрольных.

В результате голосования по первой задаче (геологические условия образования оптического кварца) было получено 3169 туиковых тестеров. К разряду перспективных к первому классу по наибольшему числу голосов относятся 3 объекта Урала и 2 Памира. По результатам голосования по туиковым тестерам, характеризующим облик кристаллов кварца, получено 22 175 туиковых тестеров. По процедуре голосования определена близость новых объектов, не бывших в обучении, к первому и второму классам. При этом к первому классу (с оптическим кварцем), в наибольшей степени аналогичных по комплексу признаков, отнесены 4 объекта. Остальные участки были отнесены к числу неперспективных на оптический кварц. Результаты голосования по третьей задаче (γ -облучение кристаллов кварца) показали, что к перспективным на оптический кварц относятся также 4 объекта. Как по геологическим факторам, так и по облику кристаллов и по результатам γ -облучения результаты голосования совпали только для двух объектов.

По результатам голосования по "туиковым тестерам" для горного хрусталя, учитывающим морфологию кварца, было установлено 16 126 туиковых тестеров. К объектам с вероятным высоким качеством сырья алгоритм отнес один объект.

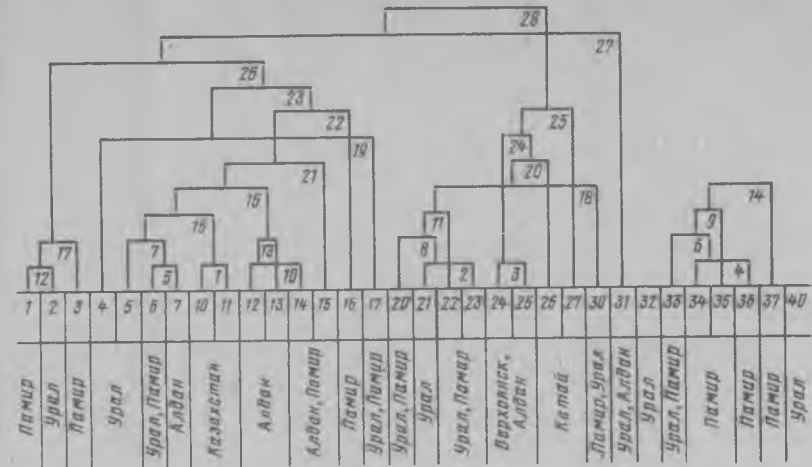


Рис. 33. Автоматическая классификация кристаллов кварца по комплексу признаков (алгоритмы "Спектр" и "Объединение")

В целях выяснения сведений о взаимном расположении групп месторождений по облику кристаллов с учетом всего комплекса признаков были использованы алгоритмы "Спектр" и "Объединение". Произведена классификация 78 объектов по 81 признаку. С помощью алгоритмов изучена общая структура набора объектов в признаковом пространстве.

Первоначально с помощью алгоритма "Спектр" все объекты были разбиты на 7 групп, которые затем объединялись с помощью алгоритма "Объединение" (рис. 33). По указанным группам распределение месторождений следующее: первая группа — 4 (4), вторая группа — 30 (4), третья группа — 23 (10), четвертая группа — 8 (8), пятая группа — 1 (1), шестая группа — 13 (13), седьмая группа — 1 (1) (в скобках указано число объектов с высоким качеством сырья).

Выделенные семь групп месторождений подразделяются главным образом в зависимости от состава вмещающих пород. Первая группа объектов размещается в кварцитах и реже в гранитоидах. Вторая группа объектов также локализуется главным образом в кварцито-песчаниках и кварцитах. Третья группа объектов размещается главным образом в зеленых сланцах, филлитах, эффузивах. Четвертая группа с высоким качеством горного хрусталя локализуется в кварцитах, гнейсах, мраморах. В пятую группу входит месторождение, размещенное в мраморах. Это месторождение попадет в обособленную группу, для которой нет аналогов. В шестую группу входят объекты, локализующиеся в кварцитах, мраморах и амфиболитах. Они не имеют близких аналогов с другими хрусталепроявлениями. В седьмую группу входит одно месторождение. Четвертая группа объектов имеет больше сходства с первой и второй группами месторождений, чем с третьей.

Самостоятельными обособленными группами являются пятая, шестая, седьмая, не имеющие аналогов в других группах объектов. Из них наиболее многочисленная шестая группа, в которую входят 8 объектов. Установлено, что высококачественные кристаллы, в том числе оптические и крупные, образуются: а) в аномальных, резко отличных условиях; б) в кварцитах; в) в тнездах, расположенных в сланцах или амфиболитах.

Таким образом, при оценке объектов по качеству кристаллов необходимо применять методы распознавания образов (алгоритмы голосования по тестерам) и автоматической классификации.

При изучении и оценке месторождений оптического калыцита важно правильно установить качество сырья, зависящее от размеров кристаллов и совершенства их кристаллической структуры. Известно, что идеальных природных кристаллов, ли-

шенных каких-либо дефектов, не бывает. Между тем в зависимости от условий образования некоторые кристаллы могут иметь бездефектные области, пригодные для изготовления оптических препаратов.

Дефекты в минерале вызываются условиями образования месторождения. Наличие их в кристаллах отрицательно влияет на качество оптического материала. Кристаллы оптического кальцита с бездефектными зонами формирования в условиях слабого пересыщения минералообразующих растворов при постоянном режиме (температуре от 100 до 180 °С, концентрации и составе растворов) кристаллизации. Благоприятно медленное движение растворов (диффузное движение частиц), отсутствие тектонических подвижек в период кристаллообразования кальцита. При низкой температуре минералообразования (~50 °С) происходит одновременная кристаллизация различных низкотемпературных минералов (цеолитов), которые образуют в исландском шпате большое число включений, являющихся существенным дефектом оптического материала.

О режиме кристаллизации можно судить по наличию или отсутствию зональности в кристаллах. В тех случаях, когда процесс минералообразования происходил при постоянном режиме, кристаллы характеризуются однородностью и отсутствием зональности, выявляемой γ -облучением. Наоборот, при резко изменчивом режиме кристаллизации в кристаллах появляются различные зоны, создающие в них неоднородности, ухудшающие качество оптического материала.

О динамике растворов в период кристаллизации кальцита можно судить по характеру твердых минеральных включений в кристаллах, наличие которых свидетельствует о неблагоприятных условиях роста и плохом качестве оптического материала. Когда растворы двигаются быстро, они несут во взвешенном состоянии мельчайшие минеральные частицы и загрязняются ими. Проявление на месторождениях тектонических подвижек ухудшает качество кристаллов — возникают механические двойники, присыпки. Последние в кальцитах иногда образуют не одну, а несколько зон, выявляемых облучением. Особенно отчетливо по разной плотности окраски выявляются границы двойниковых швов при γ -облучении. На поверхности кристаллов по зонам, являющимся линиями механических двойников, нередко наблюдается естественное растворение кристалла.

Наличие зон роста двойников, с учетом других признаков, позволяет судить о степени деформированности кристаллов. Кроме того, изучение дефектов позволяет установить генезис кристаллов, что, в свою очередь, дает определенные данные для суждения о качестве оптического сырья месторождения.

Качество кристаллосырья определяется не только условиями их образования, но и дальнейшей сохранностью минералов. В познании процессов разрушения кристаллов большую помощь оказывает изучение их вторичных дефектов, большинство которых локализуется в поверхностных зонах месторождений. Растворение кристаллов может происходить при воздействии грунтовых или поверхностных вод, содержащих углекислоту. Вторичная окраска может обуславливаться в результате окисления сульфидов железа и меди. Изменение окраски может происходить вследствие теплового расширения самого кристалла.

Высококачественные ценные кристаллы исландского шпата свободного роста обычно формировались в остаточных полостях раздувов кальцитовых жил. Характерно, что кристаллы свободного роста имеют сравнительно несложный призматический габитус, в ограничении участвуют гексагональная призма, отрицательный ромбоэдр, скаленоэдр, положительный ромбоэдр. Призматические оптические индивиды являются двойниками прорастания по пинакиду со сложной поверхностью двойниковой границы. Бездефектные области приурочены к двойниковым швам: они слабо окрашены в желтый цвет. Судя по окраске и зональности (при облучении), ранние этапы образования кальцита были кратковременными, в ходе гидротермального процесса пересыщения растворов уменьшалась.

Исландский шпат является материалом для изготовления различных оптических изделий, которые вырезают из бездефектных зон кристаллов. Качество кристаллов определяют после их раскроя на пластины при использовании механического шлифования и полирования плоскостей распила. Обычно в кристаллах содержатся те или иные дефекты. В связи с этим основная часть работы по обработке пластин происходит нерационально. Перед распиловкой и обработкой кристаллов

необходимо проводить γ -облучение кристаллов и использовать химический способ полирования в соляной кислоте [35].

Облучение можно использовать при выявлении анатомии кристаллов. Различные пирамиды неодинаково поглощают примеси, а от их содержания зависит плотность радиационной окраски. Поэтому при γ -облучении происходит разграничение пирамид роста различных простых форм и выявляются зоны с высокой концентрацией дефектов. Так же отчетливо выделяются зоны роста кристаллов, когда в процессе минералообразования количество примесей (включений) менялось.

Облучение обломков (ромбоэдров) и травление поверхностей позволяет экономить сырье, так как отпадает необходимость в обкальвании кристаллов. При травлении снимается лишь верхний дефектный слой с примесями, и поэтому не происходит потери материала [35]. Химический способ полирования (просветление) кристаллов основаны на том, что травители могут использоваться в селективном и полирующем режимах. Селективное травление характеризуется тем, что в связи с анизотропными свойствами кристаллов скорость травления по различным направлениям неодинакова (на поверхности минерала появляются глубокие ямки травления). При работе травителя в полирующем режиме скорости травления по всем направлениям в кристалле одинаковы и изменяются только в связи с изменением химического состава кристалла [35].

Кристаллы исландского шпата, используемые в оптической промышленности, должны быть прозрачными, без зональности, трещин, включений. К дефектам, фиксируемым облучением, относятся зональное строение, двойники. В двойниках роста два или более индивида соединены между собой двойниковыми швами, которые препятствуют правильному расколу кристаллов; в таких случаях при выделении моноблоков требуется специальная распиловка.

Зональность кристаллов, вызванная закономерным распределением и характером окраски, обуславливает неоднородность индивидов, резко сказывающуюся на их качестве. Полосы двойникования и различные трещины — вторичные дефекты, возникшие после образования кристаллов при механических (тектонических) воздействиях, резко снижают качество исландского шпата. Оптимальны для промышленного использования обычно кристаллы с равномерной окраской, выявляемой облучением; наличие граней ромбоэдров и скаленоэдров снижает выход моноблоков.

В промышленности используются бесцветные кристаллы флюорита или их части, не содержащие дефектов. Искаженная форма кристаллов, выражающаяся в удлинении, уплощении вдоль какого-либо кристаллографического направления, приводит к резким нарушениям нормального соотношения ребер, что влечет за собой определенные трудности в выделении кондиционных моноблоков. Отрицательное влияние на качество кристаллов оптического флюорита оказывают характерные для них фигуры роста, ступенчатое строение граней, наличие индукционных поверхностей, проявление процессов растворения. Учет этих особенностей позволяет правильно подойти к оценке качества сырья.

При оценке качества алмазов учитываются габитус, строение граней кристаллов, трещины, включения, величина кристалла и такие свойства, как неравномерность окраски. Так, для изготовления наконечников твердомеров, волоочильных инструментов и накладных камней в хронометрах пригодны крупные и равномерно окрашенные бездефектные изометричные кристаллы октаэдрического габитуса; груболамнарные и грубоскульптурные кристаллы для этих деталей инструментов непригодны. В стеклорезах применяют бездефектные и изометричные плоскогранные октаэдры, а в инструментах для правки шлифовальных кругов используют индивиды, имеющие округлоступенчатые или полицентрически растущие грани; для фасонных инструментов (резцов) применяют удлиненные тонко- или скрытослоистые октаэдры. Алмазы, направляемые на производство бриллиантов, должны быть либо белыми, чистыми, либо обладать нежной и красивой равномерной окраской и не содержать крупных трещин и включений.

Сдвойникованные алмазы, дефектные кристаллы, индивиды с зональным строением, поликристаллические сростки непригодны для производства алмазного инструмента, относятся к низкосортным и идущим на изготовление алмазных порошков (борт).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что γ -облучение кристаллов минералов является эффективным методом изучения их анатомии. Этот метод позволяет выявлять неоднородность распределения элементов в объеме кристалла и устанавливать их качество. Разделом прикладной минералогии должно стать изучение зависимости промышленного качества и технологических свойств минералов от характера и степени их однородности, выявляемых облучением.

4.6. РОЛЬ ОБЛУЧЕНИЯ В ВЫЯВЛЕНИИ РАДИАЦИОННО-УСТОЙЧИВЫХ МИНЕРАЛОВ

Выявление радиационно-стойких образований (мономинералов, горных пород, композиционных образований) осуществляется путем комплексных исследований результатов различных типов радиационных воздействий на эти образования. Радиационную стойкость минералов оценивают по оптическим данным, прочностным показателям, содержанию примесей, значениям энергии активации, работоспособности приборов из них после облучения. Определенные сложности в расшифровке радиационных повреждений существуют при изучении разнофазовых образований (бетонов, керамик), неодинаково устойчивых к облучению. В этом случае проводят дифференцированную характеристику образований, причем определяющее значение имеет область применения материалов и установление типоморфного и главного параметров.

Радиационная стойкость минералов и их агрегатов зависит от вида радиационного воздействия, поэтому она может быть повышена в результате рационального выбора составляющих компонентов (фазово-минералогического состава) искусственных материалов.

Наибольшие нарушения в минералах вызывает нейтронное облучение, приводящее к искажению кристаллической решетки и термодинамической неустойчивости ее. Особенно велико влияние реакторного облучения на физические свойства минералов, на основные свойства оптических материалов, отличающихся высокой прозрачностью в ИК-области спектра. Кристаллы минералов обычно уязвимы при ионизирующих облучениях, вызывающих наведенные полосы поглощения типа F , M , дислокации и полосы скольжения. За потерю кристаллами оптических свойств ответственно γ -излучение, а за изменение структурных и физико-химических свойств — быстрые нейтроны.

Увеличение температуры облученного материала сопровождается возрастанием подвижности атомов, приводящим к стимулированию рекомбинации ранее образованных дефектов. Для восстановления первоначальных оптических свойств облученных кристаллов применяются отжиг (до определенной температуры) и оптическое высвечивание.

Изотропные образования характеризуются повышенной радиационной устойчивостью по сравнению с анизотропными. С увеличением степени совершенства и при наличии неактивных примесей внедрения возрастает радиационная устойчивость кристаллов. Последняя может быть улучшена методом ионного обмена, термохимической обработки, а также путем ионообменной диффузии. Изменение состава минералов зависит от обмена щелочных катионов. С помощью радиационного воздействия осуществляется направленный дрейф свободных носителей в ми-

нералах, при этом радиационные и ионообменные процессы происходят одновременно.

Одним из лучших радиационно-устойчивых материалов, применяемых в инфракрасной технике, является окись магния, характеризующаяся высокой температурой плавления. При облучении наблюдается упрочнение кристаллической решетки окиси магния, а образующиеся слабые полосы поглощения отжигаются при 700°C . В чистых кристаллах MgO экситоны не распадаются на структурные дефекты. К числу радиационно-стойких относят минералы группы шпинели (MgAl_2O_4), которые сохраняют кристаллическую структуру даже после воздействия высоких флюенсов нейтронов ($4 \cdot 10^{20}$ нейтр./ см^2); только в некоторых индивидах отмечается небольшое расширение кристаллической решетки. Радиационная устойчивость шпинели обусловлена плотнейшей упаковкой ионов кислорода, а также ионным характером связей в структуре минерала.

В хромите, алюмохромите и феррохромите магния наблюдается нарушение дифференцированного распределения катионов в плотнейшей упаковке с тенденцией к распределению магния по тетраэдрическим, а хрома по октаэдрическим позициям. Под действием γ -облучения в результате усиления анионной поляризации в хромите и феррохромите магния происходит изменение амплитуды тепловых колебаний атомов, а при нейтронном облучении наблюдается противоположная тенденция [28, 32]. Реакторное облучение приводит к увеличению параметров элементарной ячейки и уменьшению степени катионного распределения (в феррите); сжатие кристаллической решетки отмечается в феррохромитах, алюмохромитах, хромитах магния [28].

Некоторые структурные изменения в минералах группы шпинелей при облучении определяются их химическим составом [28]: а) в группе существенно обращенных шпинелей наблюдается увеличение параметров решетки до 0,9% MgFe_2O_4 , MgGaFeO_4 , Fe_2O_4 , MgGaCrO_4 ; б) отчетливо устанавливается линейное расширение решетки на 30% в MgFe_2O_4 ; в) в смешанных хромитах (MgFeCrO_4 и MgAlCrO_4) наблюдается изменение размещения элементов в структуре, о чем свидетельствуют рентгеноструктурные данные.

Наименьшим изменениям при различных видах облучения подвержены ферриты и минералы группы MgCr_2O_4 , что позволяет относить их к числу радиационно-стойких, обуславливающих их применение для наполнителей защитных бетонов при сооружении ядерных реакторов [28].

Отсутствие полос наведенного поглощения в образцах ортоалюмината иттрия с высокой концентрацией хрома (до 1%), неодима (1,2%) связано с радиационной стабилизацией структуры [28, 54]. В интервале флюенсов нейтронов 10^{18} – 10^{20} нейтр./ см^2 феррит-гранат иттрия более радиационно-устойчив, чем феррит-шпинель. Стабилизация структур алюмоиттриевых гранатов может осуществляться путем введения ионов Tb^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} в оптимальных концентрациях.

В работе [1] показано, что монокристаллы фтористого лантана являются радиационно-устойчивыми, некоторые изменения спектроскопических свойств образцов начинают проявляться лишь при мощности экспо-

зиционной дозы γ -облучения более 0,7 А/кг. Сопоставление поведения SrSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaSO_4 с введенным в них радиоактивным нуклидом ^{35}S (γ -излучатель) указывает, что BaSO_4 значительно более радиационно-устойчив, чем SrSO_4 [21]. Поэтому барит используется как защитный материал в атомных реакторах.

Показателем радиационной устойчивости биотитов является характер распределения в них октаэдрических катионов. В кальцитах наблюдается понижение радиационной стойкости при замещении ионов Ca^{2+} на меньшие по размеру и более электроотрицательные ионы Mg^{2+} [28, 32]. В этом минерале, не содержащем магния, при нейтронном облучении вплоть до флюенса $3,6 \cdot 10^{20}$ нейтр./см² структурных нарушений, обусловленных атомными смещениями, не наблюдается [28, 32].

Физико-химический аспект кристаллизации, учитывающий состояние и взаимодействие минералов с окружающей средой, играет важную роль при синтезе кристаллов. Одним из основных факторов, оказывающих влияние на радиационную стойкость кристаллов, считают качество исходного сырья, используемого для выращивания минералов.

Радиационная устойчивость кварца определяется количественным соотношением ионов-заместителей и компенсаторов; легирование кварца водородом, литием повышает радиационную стойкость наплавленного из него стекла. В работе [66] показана возможность повышения радиационной устойчивости кварца путем обработки их слабоконцентрированным водным раствором HCl в гидротермальных условиях. Обработанные таким образом кристаллы теряют способность окрашиваться в дымчатый или цитриновый цвет при облучении. При этом наблюдается диффузия ионов водорода в кварц с формированием вместо исходных алюмоселочных (потенциальных центров окраски) алюмоводородных дефектов, которые в отличие от первых не создают центры окраски при облучении [66]. "Нейтрализация" центров окраски при термохимической обработке (скорость, глубина неокрашиваемой зоны) пропорциональна температуре опыта, времени обработки и обратно пропорциональна исходной концентрации центров дымчатой окраски. При наличии в кварце в качестве компенсатора водорода при облучении наблюдается рекомбинация генерируемых стационарных дырок с выбитыми электронами, и центры окраски не образуются.

Явления диффузии весьма часто происходят в природных условиях, так как минералы обычно подвергаются воздействию поздних наложенных процессов. Возникновение радиационно-стимулированной диффузии в гетерогенных системах определяется наличием поверхностей раздела (градиента концентраций в диффузной зоне). Радиационно-стимулированная диффузия наблюдается вследствие микродиффузионных перемещений атомов в результате теплового воздействия, а также при прямом взаимодействии атомов кристаллической решетки с излучением.

При реактором облучении ($5 \cdot 10^{17}$ нейтр./см²) термохимически обработанного кварца алюмоводородные центры вновь преобразуются в алюмоселочные [9]. Этот эффект обусловлен тем, что при взаимодействии с нейтронами ионы водорода отрываются от алюминиевых дефектов, а щелочные элементы возвращаются в первоначальное положение

[53]. При процессах электролиза кварца могут формироваться радиационно-устойчивые зоны вследствие удаления или смещения алюминия и щелочных ионов из узлов кристаллической решетки. При этом алюмоселочные центры могут преобразовываться в алюмоводородные.

Согласно данным работ [53, 54] стекла, полученные спеканием в водороде, содержат по сравнению с образованными на воздухе и в вакууме максимальное число ОН-групп и имеют наименьшее увеличение оптической плотности после γ -облучения. Увеличение радиационной стойкости стекол наблюдается при добавке церия в состав шихты при варке, а также при повышенном содержании свободного водорода и ОН-групп в стекле [54]. Введение в восстановительных условиях в шихту TiO_2 приводит к повышению радиационно-оптической стойкости стекол с железом; ионы титана выполняют роль эффективных электронных ловушек, что препятствует образованию окраски [53]. Радиационно-стойкие стекла, характеризующиеся слабым взаимодействием с излучением, обогащены водородом, который под действием γ -облучения разрушает электронные и дырочные центры окраски. В зависимости от типа и концентрации других компонентов в стеклах после реакторного облучения ($10^{16} - 10^{19}$ нейтр./см²) в них образуются трещины и на поверхности появляются кристаллиты [53].

В зависимости от дозы и продолжительности облучения выделены пять групп природных кристаллов кварца, характеризующихся различной плотностью дымчатой и дымчато-цитриновой окраски. В первой группе дымчатая окраска появляется при минимальной мощности экспозиционной дозы облучения 0,07 А/кг, интенсивность ее наивысшая (5 баллов), насыщение наступает при 0,2 А/кг и последующее облучение не приводит к увеличению ее интенсивности. Ко второй группе относят кристаллы с интенсивной дымчатой и дымчато-цитриновой окраской (4 балла). Зонально-секториальная окраска появляется при мощности экспозиционной дозы 1,5–0,2 А/кг, насыщение — при 0,3 А/кг. В третьей группе преобладают кристаллы, окраска в которых возникает при мощности экспозиционной дозы 0,2 А/кг, а насыщение при 0,7 А/кг. Интенсивность ее средняя (3 балла). К четвертой группе относят кристаллы с очень слабой интенсивностью бледно-дымчатой, бледно-цитриновой окраски (1–2 балла). При 0,7 А/кг появляется слабая окраска, которая усиливается и достигает насыщения при 1,8 А/кг. Характер распределения окраски секториальный с большей интенсивностью в центральных зонах кристаллов.

Оптически радиационно-устойчивыми (0,07–1,8 А/кг) являются кристаллы с интенсивностью окраски 1 балл. Встречаются кварцы, в центральной части которых фиксируются зоны конусовидной формы, имеющие интенсивную зональную дымчато-цитриновую окраску. В краевых частях кварца образуются бесцветные участки. Появление таких зон обусловлено природной термохимической обработкой кристаллов и является следствием "нейтрализации" центров окраски. Вероятно, после образования кристаллы подверглись термообработке и воздействию растворов с высокой концентрацией водородных ионов. Приведенные результаты согласуются с экспериментальными результатами [66] по обработке природ-

ных и синтетических кристаллов слабоконцентрированным (до 5%) раствором соляной кислоты в гидротермальных условиях.

Одной из актуальных задач является выявление хрусталеносных зон, перспективных на оптический кварц. Известно, что в кварце обычно наблюдаются заметные вариации светопреломления в разных частях одного и того же кристалла. Для оптического кварца характерны одинаковые или очень близкие значения показателей преломления на всем протяжении кристаллов, что обусловливается равномерным и одинаковым распределением в нем структурных примесей.

Облучение помогает выявлять высококачественные оптические кристаллы, для которых характерна равномерная окраска. Последняя наблюдается в природных кристаллах довольно редко. В большинстве разновидностей устанавливается неоднородное распределение структурных примесей, обусловленное изменением термодинамических параметров в процессе роста кристаллов во времени. Этому содействовали и внутри-минерализационные тектонические подвижки.

Для большинства месторождений в результате γ -облучения устанавливаются различные оптические неоднородности — зональность, секториальность, следы растворения и регенерации, что указывает на формирование кристаллов в неспокойных условиях. В пределах природных объектов наблюдаются отдельные гнезда, в которых происходило образование кристаллов в стабильных условиях. Об этом свидетельствует однородное, равномерное и плавное распределение дымчатой или цитриновой окраски по объему кристаллов. Гнезда с кристаллами такого типа локализируются обычно в зонах развития мощных кварцевых жил и экранящих горизонтов сланцев.

В ряде месторождений наблюдаются кварцы с однородной и постоянной дымчатой окраской на протяжении кристалла. Для последних в ряде случаев характерно очень низкое содержание алюминия. Известно, что при низком содержании алюминия в растворе возрастает вероятность более равномерного распределения примесей в кварце [4, 9]. Кристаллы этого типа обладают повышенным пропусканием в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, а также высокой радиационной устойчивостью.

Эмпирически установлена закономерность размещения кварцевых жил с оптическими кристаллами в вулканогенных породах, сланцах и амфиболитах. Обычно вокруг кварцевых жил развиты зоны хлоритизации и карбонатизации. Эти образования обеспечивали максимально возможную очистку исходных компонентов растворов от примесей алюминия (последний расходовался на образование хлорита). Присутствие карбонатов (CO_2) приводило к снижению пересыщения растворов, что способствовало плавному росту граней. Высокая стабилизация параметров процессов роста обеспечивалась наличием экранов сланцев, благоприятствующих созданию застойных растворов.

Для изучения оптической однородности природных кристаллов кварца применялся метод высокотемпературного отжига и последующего γ -облучения [4, 9]. При термическом отжиге (до 750°C) ранее облученные пластины кварца полностью обесцвечивались и большая часть их оставалась прозрачной и чистой. Лишь в некоторых образцах обнаружена слабая

замутненность серовато-голубого и молочно-белого цвета, связанная с коллоидально-дисперсными включениями. Линейные, параллельно расположенные замутненные полосы (неструктурной примеси) приурочиваются к основанию кристаллов. Прозрачные кристаллы, полностью лишенные замутненности, обычно имеют слабо-дымчатую равномерную окраску.

Кристаллы с радиационной дымчато-цитриновой окраской до отжига в результате повторного γ -облучения в большинстве случаев приобрели более интенсивную окраску, причем цитриновые зоны сменяются дымчатыми. При однородной цитриновой окраске после отжига пластин кварца и последующего γ -облучения интенсивность окраски увеличивается незначительно. Наличие после отжига и облучения в большинстве случаев (90%) прозрачных и бесцветных кристаллов свидетельствует об отсутствии в них неструктурных примесей. Возникновение более интенсивной дымчатой и дымчато-цитриновой окраски в некоторых природных кристаллах после отжига и последующего облучения связано с переходом неструктурного алюминия в структуру кварца, а также замещением водородных ионов литием или натрием [9]. Таким образом, применение γ -облучения в комплексе с отжигом при изучении природных кристаллов позволяет устанавливать характер распределения примесей непосредственно в местах их локализации.

4.7. ПРИМЕНЕНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ МИНЕРАЛОВ

Интенсивное развитие разнообразных областей современной промышленности выявило большую потребность в принципиально новых материалах, обладающих уникальными свойствами, использование которых способствует повышению эффективности производства.

Применение облучения для модификации структуры минеральных фаз позволяет получать минералы с улучшенными показателями (высокой прочностью, стабильностью, радиационной стойкостью). Высокая прочность материалов достигается введением в минералы элементов переменной валентности, ингибирующих процессы деструкции. В зависимости от мощности и вида предварительного облучения в фазах могут меняться соотношения активных центров и дефектов. При электронном облучении материалов из-за более быстрой генерации дефектов окислительные процессы не развиваются (не успевает проходить диффузия кислорода). Так как экспозиционные дозы при γ -облучении обычно меньше, те же нарушения структуры в минералах происходят в течение более длительного времени. При повторном облучении может происходить как гибель части активных центров, так и возникновение новых. Сочетание термического отжига с радиационным воздействием позволяет уменьшать дозы облучения.

Использование облучения в технологической минералогии дает возможность решать разнообразные прикладные вопросы: *целенаправленный синтез новых веществ; модификацию свойств минеральных фаз; радиационно-химическую защиту; получение устойчивых к облучению материалов; радиационное легирование.*

Синтез минералов в условиях воздействия ионизирующих излучений имеет определенные преимущества перед обычными методами получения минералов. Кристаллизацию можно проводить при относительно низкой температуре на основе сырья, обеспечивающего стабильность и чистоту кристаллов; γ -облучение помогает устанавливать природу вводимых и неконтролируемых примесей в синтезированных минералах, улучшает методы контроля параметров синтезированных соединений.

Значительны возможности метода γ -облучения в исследовании диффузии ионов в минералах, которую можно осуществлять с помощью меченых атомов (определение массы и дефектной структуры соединений). С помощью меченых атомов ($^{22}\text{Na}/^{24}\text{Na}$) предпринята попытка установить механизм ионного транспорта натрия в смешанных Na—K силикатных стеклах [73]. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о вакансионном механизме транспорта ионов натрия; при низкой температуре преобладают двухатомные интерстиционные скачки, а с повышением температуры возрастает фактор ионной диффузии по вакансионному механизму [73].

Применение облучения при синтезе минералов интенсифицирует химические реакции вследствие индуцирования радикалов в шихте, оказывает влияние на окислительно-восстановительное равновесие разновалентных примесей. В результате этих процессов меняются соотношение и концентрация примесей и характер их распределения в гетерогенных системах.

Для получения достоверной и точной информации о процессах, происходящих при экспериментальных работах и синтезе минералов, используется метод радиоактивных индикаторов. Он упрощает наблюдение за растворением и кристаллизацией вещества и повышает информативность экспериментов, проводимых в автоклавах [30].

Исследования роста кристаллов показали перспективность использования метода облучения для изучения истории роста кристаллов. В комплексе с голографическим методом изучают распределение поля концентрации раствора, окружающего кристалл в микрообъеме кристаллизатора. Основное преимущество совместного использования этих методов заключается в возможности сравнения состояний исследуемого объекта в различные моменты времени по отношению к первоначальному состоянию. Голограмма записывается по двулучевой схеме на установке УИГ-2М с заданной частотой интерференционных полос [13].

Изменение оптической однородности, вызванной концентрационными колебаниями в процессе роста, оценивается относительно интерферограммы раствора при температуре насыщения. После внесения затравки в раствор фотоаппаратом, наведенным на область кристалла, регистрируют интерференционные картины. Рост кристаллов приводит к уменьшению концентрации интерференционных полос; размер области, в которой происходит изменение формы полос, легко определить экспериментально по интерферограмме. Сравнение размера данной области с теоретическим значением позволяет судить о характере процесса роста кристалла [13]. Резкие изменения температуры раствора в процессе роста приводят к ступенчатому распределению концентрации по вертикали, что влияет на однородность выращиваемого минерала.

Метод радиоактивных индикаторов по сравнению с известными способами пробоотбора, закалки и потери массы позволяет получать несоизмеримо более высокую точность и значительно большую информативность характеристик гидротермальных процессов. Этот метод может быть использован также для контроля технологических процессов при синтезе кристаллов. Суть метода в том, что в качестве шихты используют минералы, предварительно активированные тепловыми нейтронами ядерного реактора. Исходная шихта с атомами радиоактивных нуклидов, активированных в атомном реакторе, растворяется и в результате диффузии и конвекции распространяется по всему объему автоклава. Число радиоактивных атомов в единице объема пропорционально концентрации растворимого вещества; интенсивность радиоактивного излучения пропорциональна этой концентрации. Путем фиксации изменения радиоактивности в объеме автоклава через определенные промежутки времени можно судить о динамике протекания процесса.

В качестве детекторов γ -квантов используют иодистый натрий, активированный таллием. Для регистрации γ -излучения применяют многоканальные амплитудные анализаторы (АИ-100). Внутренняя полость автоклава с радиоактивным раствором, радиоактивная шихта, нарощенный на затравку радиоактивный слой представляют собой протяженный источник γ -излучения с конкретной по высоте автоклава активностью. Зависимость регистрируемой интенсивности γ -излучения от положения источника в автоклаве определяется экспериментально. И.Р. Копятевич [30] сконструировал лабораторную установку для непрерывного наблюдения за гидротермальными процессами; определены рабочие характеристики установки. В опытах по контролю за кинетикой кристаллизации касситерита затравочный кристалл помещался в зоне видимости детектора; интенсивность γ -излучения олова сначала возрастала, а через 30 ч становилась равной нулю (порог между насыщением и кристаллизацией); через 70 ч интенсивность регистрируемого γ -излучения снова начинала возрастать, несмотря на то, что температурный режим автоклава не изменялся. С процессом роста затравки связывается вторичное увеличение интенсивности γ -излучения, наблюдавшееся в опыте.

Примененный метод позволяет изучать процессы растворения и кристаллизации минералов, определять условия и параметры, при которых наблюдаются насыщение растворов, начало кристаллизации и окончание роста кристалла. При этом можно фиксировать концентрацию растворов в области затравки и количество отложившегося вещества в ходе эксперимента.

Известно, что во многих технологических схемах растворение является одним из важных показателей. При синтезе минералов (процесс, обратный растворению) проводят эксперименты по растворению минеральных фаз. Ионизирующее излучение, как правило, интенсифицирует растворение твердых тел. Радиационно-кинетические явления при растворении более эффективны и обусловлены образованием радиационных нарушений; они сопровождаются ослаблением связей, изменением структуры поверхности и зарядением облученных минералов.

На характер растворения оказывает влияние вид облучения. Реакторное облучение, генерируя в минералах значительные нарушения структуры

ры, способствует растворению, а облучение в более мягких условиях (электроионами, γ -квантами), наоборот, может замедлять растворение. Природа конкретного состояния также оказывает существенное влияние на эти процессы. В одинаковых условиях наибольшее увеличение скорости растворения наблюдается у кристаллов с большей энергией кристаллической решетки [62]. Естественно, что чувствительность скорости растворения от облучения зависит от характера внутренней анатомии кристаллов и обусловлена различием в плотностях упаковки.

Методом меченных атомов изучалась растворимость сульфата бария при 25 °С. Установлено, что присутствие ^{35}S увеличивает растворимость этого образования на 5–10%, что обусловлено формированием структурных дефектов при облучении в ходе роста кристаллов, меченных ^{35}S [87]. Наблюдаемые изменения активности облученных катализаторов связаны с изменением селективности последних и возникновением в них структурных дефектов. Особенно интенсивно каталитическую активность повышает нейтронное облучение таких соединений, как двуокись титана, окись тория, окись алюминия. Реакторное облучение и отжиг (при 400 °С) увеличивают каталитическую активность окиси алюминия в семь раз.

Нейтронное облучение также оказывает наиболее сильное влияние на растворение минеральных фаз, вызывая в них глубокие длительно существующие структурные изменения кристаллической решетки. Особенно большую роль при растворении играют макронарушения поверхности подвергнутых облучению минералов (радиационное растрескивание, оплавление поверхностей). В частности, облучение Fe_2O_3 потоком ускоренных протонов (с энергией 260 МэВ) показало, что облученные образцы растворяются быстрее необлученных [21]. Скорость перехода хлористого натрия в раствор после облучения является структурно-чувствительным фактором и зависит от природы и концентрации радиационных дефектов [21]. При большом пересыщении раствора процесс растворения минералов начинается с ребер и крупных макродефектов. В условиях недосыщенных растворов скорость растворения зависит от плотности дислокаций. Дефекты типа смещенных атомов, зон дислокаций, атомов внедрения в минеральных фазах при нейтронном облучении способствуют растворению облученных соединений.

Весьма важным направлением радиационной минералогии является использование облучения для модификации минеральных веществ. Путем радиационной прививки полимерных цепей на твердые фазы можно осуществлять улучшение свойств стеклопластиков, полупроводников, ионообменных волокон. Радиационная привитая полимеризация, являющаяся эффективным способом синтеза комбинированных материалов, позволяет получать дешевые волокна с высокой механической прочностью.

Асбестовые волокна, подвергнутые γ -облучению в атмосфере тетрафторэтилена, модифицируются и характеризуются высокой химической устойчивостью по отношению к водным растворам. При этом наблюдается исчезающе малая степень набухания. Названные свойства модифицированных волокон позволяют использовать их для электролизных диа-

фрагм. Радиационно-обработанный асбест применяют также в лакокрасочной промышленности.

Исследования показывают, что минералы (силикаты), выполняющие роль подложек, интенсифицируют процессы полимеризации вследствие образования под действием ионизирующих излучений иона-радикала кислорода O^\cdot . Формирование активных центров вследствие облучения обусловлено отрывом водорода от гидроксильных групп на поверхности минералов. Каталитическое действие твердых добавок объясняется образованием радиационных дефектов на поверхности минералов при их облучении.

Определенный интерес представляет получение ионообменников, сочетающих в себе свойства ионообменных материалов минеральной и органической природы. Путем комбинирования минерально-полимерных продуктов и радиационно-привитой газофазной полимеризации можно получить радиационно-стойкие ионообменники. При использовании целлюлозы необходимо учитывать ее весьма высокую чувствительность к облучению. Она притерпевает глубокие изменения при γ -облучении (0,01 А/кг). Целлюлоза (60% массы древесины) при облучении (мощность экспозиционной дозы 7,17 А/кг) становится полностью растворимой в воде. Введение металлоорганических соединений в пластмассовые сцинтилляторы увеличивает поглощение длинноволнового γ -облучения в результате фотоэффекта.

Радиационное воздействие на минеральные фазы в ряде случаев обуславливает образование специфических дефектов, которые способствуют изменению свойств материалов. Установлено, что структурные превращения в хлорите, тальке, мусковите под действием облучения электронами возникают как следствие ионизационных процессов. Из хлорита под действием электронной бомбардировки получены крупные кристаллы оливина [69].

Специальные задачи квантовой электроники требуют создания новых типов стекол, в которых под действием облучения изменяется валентность ионов. В работах [53, 54] показано, что ионы переходных элементов наиболее легко изменяют свою валентность под действием облучения, что позволяет использовать их в ИК-области спектра; наибольшее наведенное поглощение наблюдалось во флюоритах, активированных редкоземельными ионами. Рекомендованы технологические схемы варки кварцевых и оксидных стекол в поле γ -источника [53, 54].

Модифицирование природных минералов — перспективное направление технологической и радиационной минералогии. Оно предусматривает радиационную и термохимическую обработку минерала, которая придает ему новые свойства и увеличивает ценность его как вида сырья или материала.

Парамагнитные центры в стеклах иногда образуются непосредственно при перетяжке кварцевого материала в трубы и механико-термической активизации. Ионизирующее излучение может увеличивать скорость реакции взаимодействия паров германия с двуокисью кремния [53].

Радиационная стойкость керамики (оптические свойства, электрическая и механическая прочность) определяется устойчивостью ее компо-

нентов. В фарфоре, содержащем кварц и муллит, при флюенсе $6 \cdot 10^{20}$ нейтр./см² наблюдается аморфизация кристаллической фазы, а в ультрафарфоре (основная фаза — корунд) существенных изменений в структуре не наблюдается даже при 10^{21} нейтр./см² [53, 54].

Повышение радиационной стойкости многофазных керамических диэлектриков происходит в результате компенсационного эффекта. В разных фазах керамики объемные изменения происходят в противоположных направлениях и взаимно компенсируют друг друга [53, 54]. Ионное легирование при нейтронном облучении сопровождается внедрением новых химических элементов в минералы, может осуществляться при наличии в минералах атомов, сечение захвата нейтронов для которых достаточно велико. При реакторном воздействии реакции сопровождаются захватом нейтрона ядром с последующим испусканием γ -квантов, протонов и β -частиц. Легирование возможно также в результате облучения кристаллов тяжелыми заряженными частицами (ионами). При этом легирующие ионы ускоряются до энергии порядка 10–100 кэВ, а характерные флюенсы могут достигать 10^{13} – 10^{15} ион/см² [6]. Этот способ обладает определенными преимуществами по сравнению с термодиффузионным легированием, обусловленным реакциями при низкой температуре. Для ионного легирования можно использовать широкий набор примесей, среди которых наиболее эффективными являются литий и бор.

При облучении минеральных фаз нейтронами можно внедрить ^{10}B в Ge и Si; при этом реакция $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$ имеет большое сечение [6]. Экспериментально установлено значительное увеличение скорости образования компенсирующих радиационных дефектов в образцах, легированных литием. Наблюдается взаимодействие атомов лития с созданными облучением дивакансиями, что позволяет внедрять в кристаллы комплексы акцепторного типа [6]. В этом случае при облучении наблюдается радиационное "разбухание" металлических минералов. В результате легирования образцов Ni, Nb, Ti, Zr можно изменить структуру материала.

Сочетая облучение с пластической деформацией, можно осуществлять перераспределение структурных дефектов. При деформации ~20% в оттоженных металлических минералах происходит образование новых дислокаций вследствие отрыва их от закрепляющих примесей. Облучение нейтронами тонкозернистых порошков кварца, окиси алюминия и алмазов вызывает их спекание. При радиационном спекании возможны следующие механизмы: а) поверхностное плавление в зонах контакта зерен; б) химическое взаимодействие зерен вследствие очистки их поверхности при облучении; в) усиленная диффузия вакансий; г) движение к поверхности атомов из межузлий. Движение атомов к поверхности при облучении определяется диффузией их в кристаллической решетке, выбиванием их из узлов решеток, а также безактивационным перемещением по структурным каналам.

При ионном легировании контроль глубины проникновения и концентрации внедряющих ионов осуществляется путем экспериментального подбора условий облучения (температуры, интенсивности и дозы, энергии частиц). Управление ионным пучком, а также использование масок различного профиля позволяют осуществлять локальное легирова-

ние кристалла, не подвергая воздействию соседние зоны. Распределение примесей при ионном легировании обычно немонотонно, оно определяется характером пробега ионов (механизмом энергетических потерь в минералах). Существенную роль играет каналирование ионов при легировании монокристаллических образцов. Скорость потери энергии относительно направления пучка резко падает, а глубина проникновения ионов возрастает в десятки раз [6]. Метод ионного легирования может широко применяться в технологической минералогии, являться способом управления свойствами поверхностного слоя минералов, техническим средством изготовления кристаллов с заданными параметрами.

4.8. ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ И ИЗВЛЕЧЕНИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

На технологию обогащения полезных ископаемых существенное влияние может оказывать радиационное воздействие: на степень раскрытия минералов при дроблении горной массы, а также на поверхностные свойства. Это особенно важно для процессов флотационного обогащения. Физико-химические свойства минералов изменяются при облучении: растет концентрация электронных вакансий, увеличиваются энергетические неоднородности, обуславливающие рост адсорбционной активности поверхности к компонентам реагента. В частности, наблюдается отрыв гидроксильной группы от поверхности кремниевого каркаса силикагеля, обуславливая генерацию на ней атомов со свободными валентными связями, играющими роль активных центров адсорбции [15]. При облучении пульпы суспензий и самих минералов поверхность последних подвергается двойному воздействию химически активных продуктов радиолиза водной фазы и прямому воздействию γ -квантов.

Важной характеристикой, которая оказывает влияние при флотации, является значение электродного потенциала, изменение которого отражается на величине краевого угла смачивания минералов. После γ -облучения поверхность минеральных фаз приобретает положительный заряд вследствие увеличения адсорбции анионов собирателя [15]. Это, в свою очередь, приводит к увеличению флотационного выхода минералов. Улучшение флотационных свойств после γ -облучения наблюдается у апатита, фосфорита, антимонита, пирохлора; после нейтронного облучения — у датолита, апатита, фосфорита [65].

Метод облучения минералов и пульп позволяет увеличить качество селекции минералов, близких по флотационным свойствам (пирохлор—циркон; апатит—кальцит; фосфорит—кварц; датолит—кальцит; антимонит—флюорит), а также интенсифицировать процесс флотации, улучшать разделение неоднородных руд. Радиационное воздействие на пульпы может использоваться для регулирования процесса флотации на горно-обогажительных предприятиях. При флотации труднообогатимого продукта медно-свинцовых руд одного из месторождений предварительное облучение повысило извлечение свинца и меди от 4 до 10%. Предварительная радиационная обработка хвостов основной флотации увели-

чивает выход халькопирита на 5%, борнита на 8,5%, сфалерита на 1,3%, пирита на 0,5% [65].

Показательно, что γ -облучение оказывает активирующее влияние на последующую флотацию и восстанавливает поверхностные свойства труднофлотируемых окисленных минералов. Облучение окисленных ильменита, ильменорутила, перовскита улучшает их флотацию. Отметим, что флотационные свойства минералов, облученных в сухом состоянии и в водных растворах, различаются. Предварительное облучение минералов в сухих условиях при мощности экспозиционной дозы 0,7 А/кг улучшает флотацию рутила, ильменита, перовскита, но наблюдается ухудшение флотации у циркона, кварца, ильменорутила. Совместное радиационное воздействие на минералы и реагенты приводит к наиболее эффективному извлечению рудного концентрата. Нейтронное облучение в целом оказывает такое же влияние на флотацию, как и γ -облучение.

Воздействие ионизирующих излучений на процесс флотации позволяет улучшить технологию извлечения минералов в пенный продукт без существенного изменения схемы обогащения.

Перспективно использование облучения для уменьшения расхода дорогостоящих реагентов. γ -Облучение вызывает улучшение собираемых свойств реагента. При флотации облученной (мощность экспозиционной дозы 0,7 А/кг) олеиновой кислоты увеличивается извлечение рутила на 20% [65]. Изменение свойств олеиновой кислоты связано с образованием по месту разрыва связей группы перекисных соединений, образующих гидрофобные комплексы на поверхности минералов. При γ -облучении триполифосфата $\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$, применяющегося при флотации бериллиевых руд, содержание BeO в продукте возрастает с увеличением дозы облучения (на 10% при экспозиционной мощности дозы 0,7 А/кг) [15, 65].

На вынос элементов с переменной валентностью большое значение оказывают окислительно-восстановительные процессы, происходящие при радиолизе воды в зоне водно-минерального контакта [11]. Вынос железа из минералов в воду при переходе от фракции 0,50 мм к фракции 0,25 мм в необлученных пробах остается без изменения, а в облученных возрастает в 5–92 раза [11]. При гидрометаллургической переработке урановых руд в жидкую фазу добавляют окислители (H_2O_2 , O_2 , MnO_2), что способствует переводу $\text{U}(\text{IV})$ в $\text{U}(\text{VI})$ [11]. Большая скорость растворения окислов шестивалентного урана по сравнению с четырехвалентным приводит к более эффективному извлечению урана из руд. Одним из основных факторов, способствующих переходу урана в жидкую фазу, является взаимодействие растворяющего окисла с продуктами радиолиза воды, концентрация которых зависит от интенсивности облучения [11, 15].

При обогащении минералов с одноптипной кристаллической решеткой целесообразно изменять их свойства путем перестройки структуры путем нейтронного облучения. Экспериментально определяют оптимальные дозы радиационного воздействия, которые приводят к изменению физических свойств минералов в результате генерации дефектов. Осо-

бенно важно учитывать взаимосвязь структурных особенностей и дефектов решетки минералов с их обогатимостью. Даже небольшие изменения свойств минералов благоприятствуют разделению их при обогащении.

Высокую избирательную способность обеспечивает облучение минералов γ -квантами, электронами, нейтронами, протонами, которые вызывают изменение концентрации дефектов и приводят к изменению свойств минералов (оптического поглощения, сорбционных свойств поверхности, магнитных и люминесцентных показателей). Созданные в результате облучения различия в структурно-чувствительных свойствах позволяют осуществлять разделение минералов известными методами обогащения. Нередко эффективно комплексное воздействие облучения и отжига, приводящее к появлению нескольких типов электронно-дырочных дефектов.

Радиационную окраску, возникающую в кварце при облучении, можно использовать при сортировке кварца с различным содержанием структурных примесей. Этот способ может использоваться при обогащении кварца и получении сырья с нормированным содержанием примесей: Al ($\leq 1,5 \cdot 10^{-3}\%$), Fe ($\leq 5 \cdot 10^{-5}\%$), Ti ($\leq 2 \cdot 10^{-5}\%$). Диагностический браковочный критерий варьирует в пределах приведенных колебаний содержания элементов в кварце. При обогащении из общей массы кристаллов кварца (не имеющих различий по внешнему виду) выделяют те, в которых содержание примеси выше допустимой нормы.

До последнего времени для производства прозрачного кварцевого стекла использовался дефицитный горный хрусталь. В связи с резким увеличением потребности в сырье для спецлавки целесообразно научиться получать из недефицитных кварцевых жил концентрат, не уступающий по чистоте горному хрусталу. Схема обогащения кварца основывается на использовании метода γ -облучения — способа фотометрической сортировки [57]: дробленный и промытый кварц в виде кусочков подвергается γ -облучению внутри специальной экранированной камеры, в которой движется конвейер с сырьем, уложенным в один слой. При облучении (0,07 А/кг) кварц приобретает дымчатую окраску, плотность которой пропорциональна количеству структурной примеси алюминия.

Сортировка по интенсивности окраски осуществляется с помощью фотометрического сепаратора [57]. Обломки кварца со скоростью 300 кусков в секунду по одному проходят через фотометрическую головку, в которой фотометры, установленные с трех сторон, сравнивают плотность окраски с табулированными значениями. Окраска "эталонного" образца соответствует браковочному пределу содержания примесей. Когда интенсивность окраски кварца выше предельного значения, электронное устройство передает сигнал на исполнительный механизм, который и выделяет образец из общей массы.

Технологический процесс наплавления конкретных сортов оптических стекол предусматривает строгий отбор сырья. Поэтому необходимо уделять большое внимание первичной сортировке кристаллосырья на месторождениях и в цехах обогащения. Нельзя смешивать неодинаковое по своей однородности и окраске сырье. Смешение разнородного по качест-

ву сырья приводит к ухудшению показателей наплавленного стекла. При визуальной диагностике не всегда удается правильно дифференцировать плавку. Характер и интенсивность окраски при облучении кварца косвенно указывают на содержание структурных примесей. Метод γ -облучения можно использовать для оценки качества кварца, выделять зоны, не окрашивающиеся при облучении.

Традиционное применение люминесценции в рудоразборке, сортировке и обогащении основано на изменении цвета и яркости люминесцентного свечения минералов. Установленная связь между люминесцентными параметрами и флотуемостью минералов позволяет проводить экспрессное определение минеральных разновидностей, различающихся поведением в процессе обогащения. Установлена возможность применения гамма-адсорбционного метода для сортировки хромитовых руд (пустые породы поглощают γ -кванты вдвое слабее, чем рудные куски) [27].

При разведке алмазных месторождений и извлечении кристаллов из концентрата используется свойство алмазов люминесцировать при γ -облучении. Иногда алмазы при обычных режимах работы рентгеновских аппаратов не люминесцируют и попадают в хвосты. Это — зональные грязно-желтые октаэдрические индивиды, а также черные сегрегации, состоящие из мелких кристалликов. Предварительное облучение таких индивидов позволяет при обогащении наиболее полно извлекать их из основной массы концентрата и избежать потерь при извлечении алмазов. Центры люминесценции сами являются флотационными центрами, на которых осуществляются процессы адсорбции-десорбции реагентов, собирателей и активаторов различных солей и газов в пульпе [15, 27].

В процессе предварительной подготовки руд (дробления, истирания) на поверхности сколов происходит частичное разрушение оптических центров. В реальных условиях обогащения вакансии с положительными зарядами компенсируются за счет адсорбции ионов кислорода, гидроксила, радикалов, обуславливая реконструкцию координационного окружения в оптических центрах и изменения спектроскопических параметров люминесценции [15, 27]. Все эти данные используются для рационального анализа и прогноза качества руд, управления технологическими свойствами минералов, оптимизации процессов обогащения.

4.9. ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ОБЛУЧЕНИЕМ ОГРАНОЧНЫХ И ПОДЕЛОЧНЫХ КАМНЕЙ

К камнесамоцветному сырью относится большая группа минералов и горных пород различного происхождения. По своим свойствам и способу применения камнесамоцветное сырье подразделяется на цветные (самоцветы) и технические камни. Драгоценные камни в природе встречаются редко и разделяются на три класса: I — алмаз, сапфир, изумруд, александрит, благородная шпинель, эвклаз; II — аквамарин, берилл, топаз, турмалин, пироп, демантоид, фенакит, циркон, опал, бирюза, альмандин, хризолит, аметист; III — горный хрусталь, раухтопаз, цитрин, морион, кварц-волосатик. К поделочным камням относят минеральные образования, обладающие декоративными свойствами и различной окраской: нефрит, лазурит, амазонит, родонит, халцедон, агат, сердолик, хризопраз, гелиотроп, моховой агат, пестрые яшмы, везувиан, розовый кварц, мраморный оникс, гипс (волокнистый), обсидиан, флюорит и др.

Добыча большинства драгоценных камней является нерегулярной и весьма чувствительной к общим экономическим условиям. В последние годы резко увеличилась потребность в цветных камнях на внутреннем и внешнем рынках. Этот фактор обусловлен возросшими эстетическими потребностями населения и соображениями коммерческой конъюнктуры. Наиболее важными свойствами природных самоцветов, определяющих их ювелирную ценность, является окраска и характер рисунка. Самоцветы обладают самой разнообразной окраской, усилить которую можно с помощью облучения (γ -квантами, нейтронами), отжига и повторного облучения.

Проведено исследование влияния радиационной обработки минералов на ювелирные качества самоцветного сырья. Облучение проводилось в ядерных реакторах (в условиях совместного нейтронного и γ -облучения), от постоянного источника γ -квантов ^{60}Co и на электронном ускорителе.

Исследованию подвергся широкий диапазон самоцветов, используемых в ювелирной промышленности и камнерезном деле. В первую очередь изучались некондиционные камни I класса — плохого качества, мутные и трещиноватые образцы рубина, сапфира, изумруда (изумрудной зелени) — в целях повышения прозрачности, изменения окраски, усиления необходимых оттенков.

Кроме того, была произведена обработка некондиционных камней II класса — слабоокрашенных или слишком густоокрашенных — бериллов, топазов, гранатов, хромдиоксида, турмалина в целях изменения густоты окраски. Для каждого минерала существует наиболее ценная строго определенная окраска и густота ее. Отклонение заданных параметров очень резко снижает рыночную цену самоцветов.

В последнюю очередь произведена обработка ряда ювелирно-поделочных камней — нефрита, жадеита, агата.

Алмаз. До недавнего времени облучение в целях изменения цвета драгоценных камней использовалось только в отношении алмазов. В результате воздействия различных видов облучения окраска алмазов меняется, что сопровождается вариацией спектра абсорбции и ЭПР. Вследствие образования смешанных атомов и вакансий первоначально прозрачные бесцветные или желтые алмазы приобретают густой темно-зеленый, а окрашенные индивиды — черный цвет. Серые разновидности при γ -облучении преобразуются в голубые. Одним из оттенков цветовой гаммы алмазов (и довольно редким) является зеленовато-голубой (изумрудный), вызываемый γ -облучением.

Бесцветные алмазы, содержащие азот в агрегатной форме, при облучении приобретают золотистую окраску. В желтых алмазах устанавливается прямая корреляция интенсивностей полосы N_3 оптического поглощения и сигнала ЭПР. Голубая и зеленая окраска алмазов после облучения вызвана линией нульфонового перехода при 741 нм [73]. Отжиг при 700–800 °С разрушает эту окраску и приводит к формированию новых центров с полосами поглощения 503 и 496 нм. Изменение окраски при облучении обуславливается смещением атомов углерода из узлов кристаллической решетки, перестройкой или образованием дефектных центров при участии точечных дефектов решетки. При отжиге облученных алмазов при 550–600 °С они светлеют, становятся светло-зелеными.

Алмазы размером от 3 до 10 мкм могут быть огранены в виде октаэдров, ромбододекаэдров и кубооктаэдров. Для обработки алмазов рекомендуются следующие этапы термического воздействия [99]: а) постепенное повышение температуры от 20 до 785 °С в течение 5 ч; б) выдержка при достигнутой температуре в течение 20 ч; в) постепенное снижение температуры до 530 °С в течение 7 ч; г) повторное небольшое повышение температуры до 635 °С в течение 1 ч; д) постепенное понижение температуры до 210 °С в течение 14 ч; е) понижение температуры до комнатной. При термической обработке и воздействии ионизирующего излучения изменяются свойства камня, что позволяет улучшать его обработку. Таким образом, главным эффектом облучения алмазов является превращение бесцветных кристаллов в зеленые, синие и коричневые разновидности.

Корууд. Наибольшую ценность в ювелирной промышленности имеют сапфиры (камни I класса), окрашенные в синий, желтый и зеленый цвет. Некоторые индивиды, обычно крупного размера (до 15 карат), бесцветны и их можно облагородить путем облучения. При воздействии нейтронного и γ -облучения первично бесцветные разновидности приобретают темно-желтый и янтарный цвет, а в первично окрашен-

ных бледно-желтых индивидах окраска усиливается. Бледно-голубые кристаллы при облучении (мощность экспозиционной дозы 1 А/кг) становятся серо-зелеными, а бледно-розовые — оранжевыми. Природные рубины обычно имеют сочную ярко-красную окраску. Наведенная γ -облучением окраска обычно не остается постоянной и на солнечном свете происходит ее обесцвечивание. Устойчивую и стабильную окраску приобретают корунды при реакторном облучении. Синие сапфиры под действием ионизирующего облучения (0,7 А/кг) и отжига до 600 °С почти не меняют окраски.

Возможность облагораживания корундов обуславливается наличием (правда, в небольшой концентрации) анионных (O_2^-) и катионных (Al^{3+}) вакансий. Радиационные дефекты решетки генерируются при облучении электронами с энергией 0,37 МэВ и быстрыми нейтронами. Облучение корундов приводит к генерации пар электрон — дырка. Последние захватываются анионами, смежными катионами и вакансиями и недостающим зарядом или катионами. Главную роль в образовании центров окраски играют обменно-связанные пары ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Разнообразие окраски сапфира определяется различием энергетических уровней пар $Fe^{2+} - Fe^{2+}$ и $Fe^{3+} - Fe^{3+}$, а также отношением Fe^{2+}/Fe^{3+} , концентрации и числа пар этих ионов [19].

Различные цветовые оттенки сапфиров по данным исследований с помощью электронного микроскопа зависят от степени окисления железа. Окраска желтых сапфиров имеет радиационный характер. При отжиге она обесцвечивается, а при последующем ионизирующем облучении восстанавливается, что обусловлено небольшой концентрацией железа (0,01%) [19]. В фиолетовых индивидах наблюдаются полосы поглощения в диапазоне 370–390 и 450–470 нм (слабое поглощение), а также в области 660 нм, связанное с присутствием небольшой концентрации Cr^{3+} . Примесь титана прямого отношения к окраске не имеет и выполняет вспомогательную роль [19]. Главной характеристикой оттенка сапфира от синего до зеленого является интенсивность полосы поглощения в области 580 нм. В зеленых индивидах интенсивность этой полосы небольшая. Сапфир окрашен в синий цвет, интенсивность полосы поглощения 580 нм (низкая концентрация Fe^{2+}) больше или равна интенсивности полосы поглощения 450 нм, а отношение Fe^{2+}/Fe^{3+} равно 0,1 [88], содержание же Fe^{3+} колеблется от 0,1 до 0,4%. Наличие обменно-связанных пар трехвалентного железа — характерная особенность синих сапфиров.

Интенсивность окраски рубинов обусловлена хромом, а различные красные оттенки вызываются железом. Наиболее привлекательная окраска в рубинах наблюдается при содержании в них хрома до 0,2%. Высокое содержание железа (0,3%) придает рубину красно-коричневый оттенок, а фиолетовые тона обуславливаются примесью ванадия (0,02%) [84]. Исследования показывают, что в рубинах наиболее интенсивные полосы поглощения связаны с видимой областью спектра; одна из полос лежит в зеленой области спектра (400 нм).

Шпинель. Среди ювелирных шпинелей выделяются рубиновая (крово-красная), балэ (розовая), алмандиновая (фиолетово-красная или фиолетово-розовая), синяя, голубая, зеленая шпинель. При γ -облучении (мощность экспозиционной дозы 1,5 А/кг) окраска усиливается от бледно-розовой до темно-малиновой. При облучении бесцветных кристаллов электронами они приобретают коричневый цвет, но окраска их неустойчива на свету. В красной природной шпинели часть Al^{3+} замещается ионами Cr^{3+} (концентрация хрома обычно небольшая). Окраска бледно-розовой шпинели обусловлена широкими полосами поглощения в инфракрасной области спектра 18 700 и 25 600 cm^{-1} [51, 61]. Элементом, определяющим окраску алмандиновой шпинели, кроме хрома являются ионы Fe^{2+} (полосы поглощения в области 18 200 — 18 700 cm^{-1} , 21 000 — 21 800 и 26 000 cm^{-1}). Зеленая окраска в кристаллах (плеонасте) обусловлена совместным влиянием ионов Fe^{3+} и переносом заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, а ярко-синяя окраска определяется Fe^{3+} и Co^{2+} [51]. Наложение полос, связанное с электронными переходами в Fe^{2+} (18 200 cm^{-1}) и Cr^{3+} (~18 700 cm^{-1}), обуславливает разновидности оттенков окраски шпинели. Розовая компонента окраски вызвана примесью хрома, а розово-фиолетовая — железа и хрома.

Гранаты. Разновидности гранатов разделяют на алмандиновую (альмандин, пироп, спессартин) и андрадитовую (андрадит, демантоид, уваровит, гроссуляр) под-

группы. Сложность состава гранатов связана с широким проявлением изоморфизма в них, однако при γ -облучении окраска минералов обычно не изменяется. Демантоиды, широко используемые как драгоценные камни, в спектре оптического поглощения содержат полосы в области 10 200 и 22 800 cm^{-1} (Cr^{3+} в структуре), обуславливая изумрудно-зеленый цвет. Появление желтых тонов в окраске вызывается увеличением интенсивности коротковолнового края поглощения и связано с примесью Fe^{2+} (полоса переноса заряда $O^{2-} - Fe^{3+}$) [61].

Окраска ювелирных пиропов определяется ионами Cr^{3+} и лишь в незначительной степени Ca^{2+} и Fe^{2+} . Относительное содержание названных элементов обуславливает оранжевый, красный, лиловый, фиолетовый и зеленый оттенки пиропов. Оранжевые железистые пиропы содержат интенсивную широкую полосу поглощения ~24 100 cm^{-1} (перенос заряда $Fe^{2+} - Ti^{4+}$), окраска красных индивидов вызывается присутствием в них Cr^{3+} и Fe^{3+} (перенос заряда $O^{2-} - Fe^{3+}$), в фиолетовых кристаллах наблюдается усиление длинноволновой полосы поглощения ионов Cr^{3+} [61]. В пироплах с александритовой окраской (Cr — 4%, Ca — 7,5%) наблюдается смешение зеленого и красного цвета.

В оптических спектрах уваровитов наблюдаются широкие полосы поглощения, обусловленные Cr^{3+} (16 250 и 22 500 cm^{-1}). Красную окраску алмандинов вызывает Fe^{2+} , о чем свидетельствуют узкие полосы оптического поглощения. Розовая окраска (андрадита) объясняется расщеплением энергетических уровней Ti^{3+} в результате эффектов кристаллического поля [61]. Окраска бледно-зеленых гроссуляров вызвана слабыми полосами поглощения в видимой части спектра ($d-d$ -переходы в ионах Fe^{3+}).

Циркон. В цирконе возможны различные центры окраски в связи с разнообразием примесей в этом минерале (Nb, Hf, Ti, Mn, Y, Gd, Er, Dy, Tb, Tm, Al, P). Центры образуются на примесных ионах и в их окружении.

Выделяют следующие модели центров в цирконе [40].

1. Замещение $M^{5+} \rightarrow Zr^{4+}$ и $M^{4+} \rightarrow Zr^{4+}$ приводит к образованию электронных центров $M^{5+} + e^- \rightarrow (Nb^{4+})$ и $M^{4+} + e^- \rightarrow (Hf^{3+}, Ti^{3+})$.
2. Замещение типа $M^3 \rightarrow Zr^{4+}$ приводит к формированию дырочных центров на самом примесном ионе ($Tb^{3+} + e^- \rightarrow Tb^{4+}$), при замещении $V^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$ образуется O^- .
3. При возникновении пар $Y^{3+} - Y^{3+}$ может образовываться центр O^- (взаимодействует с двумя Y^{3+}) или комплекс двух SiO_4 -тетраэдров.
4. Разновидности центра $Zr^{3+} \rightarrow (Zr^{4+} + e^-)$ могут быть обусловлены вакансиями кислорода, ионом щелочного элемента M^+ .
5. При замещении $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ образуется центр $O^- - Al$.
6. Примеси фосфора приводят к возникновению центра PO_4^{3-} в положении SiO_4^{4-} .
7. При облучении цирконов вакансии кислорода обуславливают центры SiO_3^{3-} и SiO_2^- .

Желто-коричневые разновидности цирконов (с ионами U^{4+}) при отжиге до 1000 °С становятся бесцветными. Первоначально слабо окрашенные в желтый, бурый, красный и зеленый цвета природные цирконы при γ -облучении усиливают свою окраску. Путем γ -облучения (1,5 А/кг) и последующего отжига наиболее распространенного в природе бурого циркона получают индивиды с голубой и золотистой окраской.

Бериллы. Известны следующие разновидности: в) изумруд, окрашенный в зеленый цвет хромом или ванадием; б) обыкновенный берилл, желто-зеленая окраска которого вызвана двухвалентным железом; в) гелиодоры желтые, оранжево-желтые, окраска которых обусловлена трехвалентным железом; г) морганит розового цвета, окраска которого связана с марганцем; д) красный берилл с очень высоким содержанием марганца; е) Максис-берилл — редкая разновидность с густо-синей окраской.

Бесцветные прозрачные кристаллы при γ -облучении (0,02 А/кг) приобретают светло-зеленую, а при увеличении дозы в 10 раз — насыщенную голубовато-зеленую окраску, с одновременным увеличением блеска. Образцы становятся весьма привлекательными по внешнему виду. В случае первоначально желтого или зеленого цвета при облучении возникает голубовато-зеленая или зеленая окраска бериллов. Центры темно-синей окраски (типа Максис) могут возникать в некоторых бериллах при об-

лучении как γ -квантами, так и нейтронами. Облучение слабо окрашенных разновидностей бериллов только у небольшой части кристаллов вызывает темно-голубую окраску, отличающуюся красотой и привлекательностью. Со временем интенсивность окраски бериллов типа Максис уменьшается (до аквамариновой). Аквамариновые, а также темно-желтые индивиды окраску не изменяют. Бериллы типа Максис имеют зеленоватую флюоресценцию при облучении ультрафиолетовыми лучами. Характерная особенность бериллов с голубой окраской — это дихроизм с отчетливым оптическим поглощением. В бериллах этого типа отмечаются полосы поглощения в области 0,5–0,7 мкм. Некоторые бледные мorganиты под действием γ -облучения окраску не меняют (это обусловлено тем, что окрашиванию и облагораживанию подвергаются образцы с определенными дефектами). Бледно-розовая окраска генерируется при отжиге (100–480 °С) голубых бериллов.

Изменение окраски берилла при отжиге связано с восстановлением ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} в различных позициях кристаллической структуры вследствие влияния водорода, локализуемого в каналах структуры в виде изолированных ионов или молекул.

Наибольшая изменчивость окраски характерна для аквамарин, окраску которых можно закрепить или сделать более интенсивной с помощью γ -облучения или отжига. В последнем случае для облагораживания бериллов целесообразно применять гидротермальную обработку минералов в автоклавах. В последнем при постепенном нагреве (при определенном давлении) зеленые бериллы превращаются в ярко-голубые. Первоначально слабо окрашенные голубые бериллы можно подвергнуть γ -облучению (0,7 А/кг), а затем подвергнуть нагреву в автоклавах, заполненных раствором. При первой процедуре в бериллах появляется зеленая окраска, а при отжиге гидротермальным способом в них генерируется яркая аквамариновая окраска. Потенциальные центры голубой окраски можно индуцировать при нейтронном облучении [флюенс 1013 нейтр./ $(см^2 \cdot с)$] бесцветных или слабо окрашенных бериллов. Отличительной чертой зеленовато-желтых разновидностей является обогащенность их железом [92].

При облучении изумрудов, содержащих до 0,1% Cr, интенсивность зеленой окраски увеличивается, что сопровождается появлением сложных полос поглощения в области 370, 460, 570 и 600 нм [53, 54] (в этих изумрудах увеличивается блеск). В том случае, когда в минерале содержится хром в количестве 0,3%, окраска и спектры облученного и необлученного изумруда идентичны.

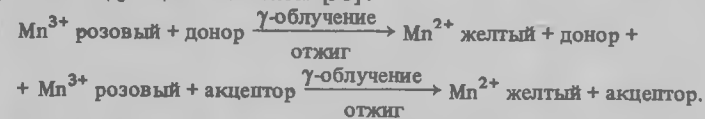
При определении коммерческой ценности изумрудов весьма важны данные, характеризующие яркость и оттенки цвета. Голубой оттенок окраски изумрудов обусловлен высокой интенсивностью полосы 12 100–10 500 $см^{-1}$, а желтоватый оттенок — усилением коротковолнового поглощения ($O^2 \rightarrow Fe_6^3$). Голубой цвет аквамарина можно объяснить большей прозрачностью в синей части спектра по сравнению с желтыми индивидами. В спектрах некоторых аквамарин проявляются поляризованная полоса поглощения в области $\sim 14 300 см^{-1}$, ответственная за перенос заряда между ионами Fe_6^{2+} и ионами трехвалентного железа, локализованными между алюминиевыми тетраэдрами структуры, а также полоса поглощения $\sim 16 100 см^{-1}$, обусловленная переносом заряда $Fe_6^{2+} \rightarrow Fe_6^{3+}$ [97].

Цветовые оттенки аквамарин и гелиодоров определяются примесью Fe^{2+} ($\sim 0,5\%$). При определенных соотношениях Fe^{3+} и Fe^{2+} в тетраэдрической и октаэдрической позициях наблюдается компенсация ионов (бесцветные бериллы). При отжиге желтая окраска исчезает, что связано с восстановлением ионов Fe^{3+} в тетраэдрических позициях на месте Be^{2+} . Превращение зеленого берилла в голубой путем отжига образцов сопровождается смещением края полосы ИК-спектра поглощения. Голубая окраска у бериллов наблюдается при облучении розовых разновидностей. Обесцвечивание образцов берилла темно-голубого цвета под действием солнечных лучей происходит в течение одной недели, без прямого воздействия солнечных лучей этот процесс растягивается на несколько месяцев. При отжиге некоторых гелиодоров окраска изменяется от оранжевой до синей в результате восстановления $Fe_6^{3+} \rightarrow Fe_6^{2+}$.

Турмалины. Известно несколько цветовых разновидностей турмалинов: черные шерлы, розовые до малиновых рубеллиты, темно-синие индиголиты, зеленые турмалины — верделиты различных оттенков (желтовато-зеленые или голубовато-зеле-

ные), бурые и коричневые дравиты, полихромные турмалины, темно-зеленые хром-турмалины.

Первично бесцветные или бледно-розовые турмалины при γ -облучении (0,7 А/кг) становятся розовыми, темно-красными, а розовые индивиды темнеют. Некоторые бледно-зеленые и желтые разновидности при облучении приобретают голубую окраску. Отметим, что названные изменения в окраске при γ -облучении наблюдались в 65% из 120 облученных кристаллов, принадлежащих разным районам добычи. При отжиге кристаллов до 250–400 °С и световой экспозиции турмалины восстанавливали исходный цвет. Изменение окраски турмалинов при облучении происходит в результате следующего механизма [90]:



Указанный механизм изменения окраски природных турмалинов (желтые — розовые, в сочетании с зонами и секторами зеленоватых, голубых и коричневых тонов) можно привлекать для объяснения природы окраски. Учитывая довольно широкую распространенность турмалина в природных условиях, можно облагораживать некондиционные образцы путем γ -облучения.

Облученные и отожженные темно-красные турмалины не выцветают. Окраска черных турмалинов обусловлена в основном трехвалентным железом. Спектры поглощения черных и коричневых турмалинов характеризуются интенсивным поглощением в ультрафиолетовой области (полосы 18 350, 20 100, 23 200 $см^{-1}$) с перегибами в областях 25 800, 27 000 $см^{-1}$; в красной и ближней инфракрасной областях расположены широкие интенсивные полосы поглощения 8 900, 14 000 $см^{-1}$ и узкие полосы в области 7000–7500 $см^{-1}$, обусловленные колебаниями группы ОН. Полосы 8900 и 14 000 $см^{-1}$ в коричневых турмалинах связывают с ионами Fe^{3+} в магневых октаэдрах, а точнее, с электронными переходами из основного состояния [7].

Интенсивное поглощение в ультрафиолетовой области черных индивидов объясняется переносом заряда лиганд-металла в октаэдрах Fe^{3+} , замещающего Al^{3+} в структуре.

Узкие и слабые перегибы (23 950, 24 200, 24 330 $см^{-1}$) ответственны за положение ионов двухвалентного марганца в Mg-октаэдрах. В коричневых турмалинах отмечается образование обменно-связанных пар и триад двухвалентного железа (полосы поглощения 18 350, 19 600, 20 100, 21 500, 23 300 $см^{-1}$) [7].

Переходы с переносом заряда $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$ (полоса поглощения $\sim 22 000 см^{-1}$) ответственны за окраску коричневых дравитов. В шерлах, имеющих синюю окраску в тонких пластинках, отмечена полоса 17 500 $см^{-1}$, которая исчезает при отжиге (400 °С). Эта полоса обусловлена электронными переходами ионов Ti^{3+} , изоморфно замещающих алюминий в структуре минерала.

Окраска розовых турмалинов (рубеллиты) вызывается ионами марганца. В оптических спектрах поглощения рубеллита наблюдаются полосы поглощения в области 20 000 (интенсивные и широкие) и 15 000 $см^{-1}$ (слабые, но широкие). Первая полоса поглощения приписывается ионам Mn^{3+} , находящимся в октаэдрических позициях структуры минерала, замещающим Al^{3+} или связанным с электронными переходами с основного уровня 5E на уровень 5T_2 [95]. Содержание 0,1% Mn^{3+} вызывает яркую розовую или малиновую окраску рубеллита. Слабая широкая полоса поглощения 15 000 $см^{-1}$ имеет электронно-дырочную природу (центры O^{\cdot}) и отличается слабой термической устойчивостью, узкие слабые полосы поглощения 21 090, 22 220, 25 300, 27 000 $см^{-1}$ связывают с ионами Fe^{3+} в Al-октаэдрах [7].

Структура зеленых турмалинов благоприятна для формирования обменно-связанных пар и триад парамагнитных ионов Mn^{2+} . Полосами оптических спектров поглощения являются 8 500, 14 000, 25 000 $см^{-1}$, в ближней ИК-области спектра отмечаются узкие полосы, связанные с колебаниями групп ОН. Глубина окраски турмалинов увеличивается в участках, обогащенных хромом и марганцем (до 6,3%).

В дравите хром может замещать алюминий и магний. Наиболее типичной является широкая полоса поглощения в области 25 000 $см^{-1}$, обусловленная электронными переходами ионов Mn^{2+} , изоморфно замещающих магний в октаэдрах [7].

Широкие полосы поглощения 8500 и 14 000 см^{-1} связывают с ионами Fe^{2+} в октаэдрической координации и электронными переходами ионов Fe^{2+} .

Зеленая окраска турмалинов обусловлена совокупным влиянием двухвалентного железа и марганца (соответственно полосы поглощения 25 000 и 14 000 см^{-1}). Различные соотношения концентраций этих ионов в структуре приводят к формированию оттенков окраски. Увеличение концентрации двухвалентного железа и уменьшение содержания марганца в турмалинах приводит к появлению синих оттенков, а при обратных соотношениях появляются желтые оттенки. Оптические спектры синих турмалинов являются наиболее сложными, в них обнаруживаются полосы поглощения ионов Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{3+} . Образование синей окраски различных оттенков в турмалинах связано с определенным соотношением концентраций этих элементов в структуре минерала. Отжиг образцов при 400 °С в течение 1 ч приводит к исчезновению полос Mn^{3+} (18 000, 21 500 см^{-1}) и Ti^{3+} (17 500 см^{-1}). Кривые поглощения турмалинов характеризуются наличием интенсивных широких полос, связанных с ионами Fe^{2+} в магнелиевых октаэдрах (9 000, 14 000 см^{-1}), а также сильным поглощением в ультрафиолетовой области вследствие переноса заряда лиганд-металла в октаэдрах, содержащих трехвалентное железо [7]. Кроме того, в спектре синих турмалинов устанавливается присутствие ионов Mn^{2+} (полосы 23 920, 24 100, 24 215, 24 270 см^{-1}), Cr^{3+} (в области 16 500 см^{-1}) [10].

Окраска индиголита обусловлена $d-d$ -переходом Fe^{2+} , а также механизмом переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, цвет верделита вызывается титаном и переносом заряда железо-кислород. Турмалины отличаются значительным плеохроизмом, поэтому при изготовлении из них граничных изделий необходимо учитывать ориентировку камня.

Топаз. Кристаллы топаза относятся к ценным ограночным разновидностям, отличающимся высокой прозрачностью, твердостью и большим коэффициентом преломления. При добыче топаза обычно более 90% кристаллов (по массе) бесцветны или имеют слабую окраску. В связи с этим на объектах скапливается большое количество несортового материала, не пользующегося спросом.

Вместе с тем при различных видах облучения топазы можно облагородить и придать им устойчивую приятную окраску. Стойкость топазов после облучения возрастает примерно в 4 раза. Наибольшим спросом пользуются топазы густо-голубого, чайного, вишневого и винного цветов. Меньше ценится бесцветный топаз, который сложно обрабатывать из-за хрупкости и спайности кристаллов.

Топазы в зависимости от типа и режима облучения могут быть окрашены в различные оттенки коричневого и голубого цвета. Однако при γ -облучении приобретенная окраска оказывается неустойчивой и при воздействии солнечного света в течение нескольких месяцев значительно ослабевает. Так, быстро сформированный при γ -облучении (мощность экспозиционной дозы 0,01 А/кг) светло-коричневый цвет выцветает в течение 1–2 сут, а при более длительном воздействии облучения темно-коричневый цвет ослабевает при выдержке образцов на солнечном свете в течение нескольких недель.

Первоначально желтые индивиды при облучении приобретают коричневый цвет, который также быстро выцветает. В то же время некоторые бесцветные топазы Бразилии и Мексики при облучении приобрели устойчивую коричневую окраску [91]. Некоторые облученные темно-коричневые топазы при частичном обесцвечивании на свету приобрели дымчатый цвет.

Генерированная γ -облучением окраска исчезает при отжиге образцов при 200 °С. Устойчивая голубая окраска иногда возникает при отжиге (250 °С) окрашенных в оливковый или зеленовато-коричневый цвет топазов. Отжиг до 250 °С (в течение 1 сут) не оказывает влияния на голубую окраску, обесцвечивание природных и облученных голубых топазов происходит при 500 °С. Естественный голубой топаз, выцветший на свету, не восстанавливает первоначальную окраску. Мощность экспозиционной дозы насыщения голубой и коричневой окраски составляет 0,8 А/кг.

Обычно окраска варьирует в пределах зон месторождения и даже одного кристалла. Наиболее характерно голубое окрашивание центральных зон кристаллов и розовое в периферических участках, иногда проявляется очень тонкая зональность. При

облучении топазов потоком электронов кристаллы приобретают зональную коричневую или менее интенсивную голубую окраску. При этом последняя затухает в коричневый оттенок. Наиболее эффективным способом облагораживания топазов является реакторное облучение, когда в минерале генерируется голубая и темно-синяя окраска [91]. Недостатком этого способа является длительность выдержки образцов после облучения.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что топаз можно окрасить в результате облучения в различные оттенки коричневого и голубого тонов, интенсивность которых зависит от технологии облучения. Облучение γ -квантами и последующий отжиг топазов из некоторых месторождений позволяют получать кристаллы с голубой окраской. Устойчивость ее к воздействию света можно определить с помощью термолюминесценции. Наличие пиков термолюминесценции при 320 и 350 °С свидетельствует о значительной глубине ловушек и устойчивости центров окраски. Наиболее эффективным способом облагораживания топазов является облучение их электронами с одновременным нагревом, а также реакторное облучение.

Окраска топазов имеет радиационную природу и обусловлена различными типами центров [51, 59]: 1) дюрочными центрами O^- , обуславливающими коричневую и дымчатую окраску (а также оранжевый и винно-желтый оттенки); 2) электронными центрами Ti^{3+} ($\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$), ответственными за розовую окраску. Окраска голубых топазов обусловлена ионами Fe^{4+} , замещившими Al^{3+} , и может быть генерирована облучением. Характерными полосами оптического поглощения красно-коричневых топазов являются 22 500 и 24 200 см^{-1} , спектр поглощения фиолетового топаза состоит из двух групп, каждая из которых содержит три полосы поглощения [59]: 17 000, 18 500, 19 000 для первой и 23 500, 26 000, 26 500 см^{-1} для второй группы, которые коррелируют с содержанием Cr^{3+} , занимающим позицию Al^{3+} в структуре. В голубых топазах отмечается полоса поглощения в области 15 200 см^{-1} .

Хризолит. Используется в ювелирной промышленности при попутном извлечении из кимберлитов и россыпей. Октаэдры в минерале располагаются в плоскости, перпендикулярной к оптической оси, а тетраэдры – в прямолинейных зонах. Тетраэдры заселены ионами Si^{4+} , октаэдры – ионами Mg^{2+} .

Окраска хризолитов варьирует от бледно-зеленой, желтой до густо-зеленой. Полосы в спектрах оптического поглощения установлены в областях 460, 500, 640, 1080 нм. Максимумы пропускания расположены в зеленой области спектра, что и определяет окраску оливины. Основными факторами, влияющими на окраску хризолитов, являются общее содержание железа, характер упорядочения ионов Fe^{2+} в структуре, относительное содержание Fe^{3+} (коротковолновой край поглощения, обусловленный переносом заряда $\text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$) [51].

При воздействии ионизирующего излучения (мощность экспозиционной дозы 0,7 А/кг) зеленая окраска оливины не меняется.

Александрит – окрашенная хромом разновидность хризоберилла, имеет при дневном свете зеленую и голубую, а при искусственном свете (лампы накаливания) красную окраску (с малиновым или пурпурным оттенками). Структура хризоберилла аналогична оливину, но места Si в тетраэдрах хризоберилла заполнены ионами Be, а Mg^{2+} в октаэдрах замещается ионами Al^{3+} . Последний может замещаться ионами трехвалентного хрома или железа. Распределение Cr^{3+} в александрите неравномерное.

Александрит обычно характеризуется яркой окраской, контрастностью цветовых переходов. Воздействие на него ионизирующего излучения не изменяет характер окраски. Типичными полосами оптического поглощения александрита являются 410, 590 нм, соответствующие линиям Cr^{3+} . Александритовая окраска – следствие закономерного расположения хрома в разных структурных позициях минерала; цветовая тональность зависит от соотношения Cr в этих позициях. Окраска обуславливается Cr^{3+} и образуется в результате наложения пропускаемых частей спектра (зеленых и красных лучей).

Дневной свет обесцвечивает одинаковую их интенсивность, но человеческий глаз более чувствителен к зеленому цвету; характерная для ламп накаливания высокая интенсивность длинноволнового излучения (желтых и красных цветов) обуславливает преобладание красной составляющей над зеленой [51]. Этим же объясняется вариация окраски александритов: на солнечном свете они кажутся нам зеленоватыми.

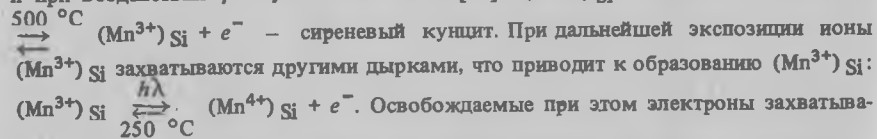
дымчатыми, а при искусственном освещении (от ламп накаливания) они становятся фиолетово-красными.

Фенакит. В минерале наблюдаются изоморфные примеси различных элементов (Cr, Fe, Ti, V). В γ -облученных фенакитах установлены центры, обусловленные хромом, ванадием, которые замещают Si^{4+} (Cr^{5+} и V^{4+}) и Ve^{2+} (V^{4+}), а также радикал SiO_4^{3-} [53, 54]. При воздействии ионизирующего облучения в них одновременно происходит захват электронов (локализация e^- на O^{2-} нейтральных комплексов CrO_4^{2-} , SiO_4^{2-} , $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ и образование дырочных центров). Захват электронов ионами Cr^{6+} и V^{5+} приводит к образованию различных центров захвата ($e^- + \text{Cr}^{6+}$).

Сподумены. В природе встречаются бесцветные и зеленые разновидности сподумена. Прозрачные красиво окрашенные разновидности сподумена (кунцит) употребляются в качестве драгоценных камней.

Бесцветные индивиды под действием γ -облучения 0,2 А/кг окрашиваются в сиреневый, голубовато-зеленый и зеленый цвет. При меньших дозах облучения в первоначально слабо окрашенных сподуменах наблюдается смешивание окрасок — при облученной при облучении и первичной. При γ -облучении кунцит окрашивается в зеленый цвет (напоминает изумруд). При экспозиции минерала на свету окраска выцветает.

Окрашивание сподумена в сиреневый цвет происходит в естественных условиях и при воздействии γ -облучения по схеме [85]: $(\text{Mn}^{2+})\text{Si}$ — бесцветный сподумен



ионами Fe^{3+} , обуславливая образование центров $(\text{Fe}^{2+})\text{Al}$ и $(\text{Fe}^{2+})\text{Si}$ по

схеме: $(\text{Fe}^{3+})\text{Si} + e^- \xrightarrow{h\nu} (\text{Fe}^{2+})\text{Al}$. Наведенная облучением окраска является нестабильной: нагревание сподумена до 500°C приводит к разрушению электронных и дырочных центров и к обесцвечиванию кунцита. В некоторых индивидах при длительном γ -облучении природная розовая окраска изменяется на зеленую. Последняя обусловлена ионами Mn^{4+} [51].

Клиногумит. Этот минерал, обладающий ярко-оранжевой, желтой и коричневой окраской и прозрачностью, используется в ювелирном производстве. При γ -облучении окраска почти не изменяется, но несколько увеличивается блеск. В оптических спектрах кристаллов наблюдается интенсивная полоса поглощения $\sim 23\,500\text{ см}^{-1}$, обусловленная переносом заряда $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ между ионами титана [61]. В спектрах высокожелезистых красных клиногумитов отмечается полоса поглощения в области $25\,000\text{ см}^{-1}$, связанная с Fe^{2+} .

Данбури. Призматические прозрачные кристаллы данбурита длиной до 25–30 см обычно белого цвета ввиду большой твердости (7,0–7,5) используются в качестве драгоценных камней. При γ -облучении (экспозиционная мощность дозы 0,7 А/кг) бесцветные индивиды приобретают вино-желтый, светло-коричневый и желто-бурый цвет. Методом ЭПР в данбурите установлены парамагнитные центры В–O⁻–В, которые в оптических спектрах соответствуют полосе в области 270 нм. При облучении полосы оптического поглощения смещаются в видимую и инфракрасную области.

Скаполит. Анионные позиции в скаполите определяются 12 кислородными атомами, образующими решетку, по краям которой располагаются катионы Na, Ca, K. Расстояние катион — анион составляет 0,003 мкм для хлора и несколько больше для S и B в CO_3^{2-} и SO_4^{2-} . Для позиции, преимущественно занятой Cl⁻, характерен дефицит натрия. В скаполитах наблюдается ряд сульфатных (SO_3^{2-} , SO_2^{2-} , $\text{SO}_2^{\cdot-}$), карбонатных (CO_3^{2-} , $\text{CO}_2^{\cdot-}$) и F-центров на вакансиях хлора.

В естественных условиях установлены крупные (до 30 см по длинной оси) ограниченные прозрачные бесцветные скаполиты. Комбинацией γ -облучения (0,7 А/кг) с отжигом можно облагораживать скаполиты с получением в последних синей, сиреневой, фиолетовой и коричневой окраски. В оптических спектрах наблюдается широ-

кая полоса поглощения с максимумом 600 нм, определяющая голубую и синюю окраску образцов, зависящая от концентрации SO_3^{2-} -центров (интенсивность линий ЭПР поглощения центров SO_3^{2-} коррелирует с интенсивностью голубой радиационной окраски).

Заполнение F-центров происходит за счет электронов и донорных примесей в условиях облучения (вакансия хлора, захватившая электрон). В спектрах облученных скаполитов кроме интенсивной полосы $\sim 600\text{ нм}$ фиксируется более слабая полоса поглощения с максимумом $\sim 500\text{--}520\text{ нм}$, обуславливающая появление сиреневого или фиолетового цвета.

При ультрафиолетовом облучении в скаполите наблюдается сильная желтая люминесценция S_2^- , спектр которой состоит из серии полос, равномерно распределенных в диапазоне от 500 до 700 нм [72]. Эффект усиливается при отжиге образцов до 900°C .

Лазурит. Одним из важных поделочных камней, обладающих синей, голубой, сине-фиолетовой окраской, является лазурит. Ярко-синяя окраска лазурита и ее интенсивность обуславливаются ионами-радикалами SO_4^- , SO_3^- [40]. Известны белые, бледно-голубые разновидности. На мировом рынке ценятся изделия из высокоокрашенного лазурита, поэтому важно из несортового сырья путем облагораживания получать кондиционное. При γ -облучении в слабо окрашенных разновидностях усиливается интенсивность синей окраски. В оптических спектрах лазуритов устанавливаются полосы поглощения 600, 400 нм [51]. При отжиге слабо окрашенных лазуритов увеличивается интенсивность полосы поглощения $\sim 590\text{ нм}$ в результате увеличения концентрации S_3^- -центров. Разновидности окраски лазуритов обуславливаются различными центрами окраски [51]: желтая и зеленая ($S_2^- + S_3^-$, 400 нм), синяя (S_2^- , 600 нм). Вариации цвета зависят от соотношения концентраций центров S_2^- и S_3^- .

Кварц. Известны следующие разновидности кварца, которые используются в ювелирном производстве — аметист, цитрин, морион. Применение метода γ -облучения позволяет выявлять жильные зоны, перспективные на сорта кварца различного качества, усиливать аметистовую окраску. Восстановление в первично бесцветных кристаллах цитриновой окраски позволяет использовать их в ювелирной промышленности, а предварительно облученный жильный кварц пригоден для изготовления различных поделок и кабошонов.

Аметист. Ценной разновидностью ограночного кварца является аметист. В природе аметисты встречаются значительно реже, чем бесцветный и цитриновый кварц. Аметисты кристаллизуются обычно в завершающую стадию гидротермального процесса. Фиолетовая и пурпурная окраска аметиста образуется вследствие замещения Si^{4+} в дефектных тетраэдрах трехвалентным железом (зарядовыми компенсаторами являются щелочные элементы или протон). При отжиге ($300\text{--}450^\circ\text{C}$) аметисты теряют окраску, которая восстанавливается при ионизирующем облучении (0,02 А/кг), при этом в ряде случаев кристаллы приобретают дымчатый оттенок. Прокаливание при более высокой ($\sim 700^\circ\text{C}$) температуре приводит к разрушению аметистовых центров окраски с превращением кристаллов в цитрины.

Формирование аметистов в естественных условиях может происходить как в щелочных калиевых, так и в нейтральных растворах при низких термодинамических параметрах, но при высоком окислительном потенциале, когда в системе достигается предельно высокая активность ионов железа [4]. При малой концентрации щелочного иона роль зарядового компенсатора выполняет ион водорода.

Кривые спектрального поглощения необлученных пластинок, а также аметиста с регенерированной облучением (0,1 А/кг) окраской обладают отчетливым максимумом при 540–550 нм, для некоторых индивидов установлены также полосы при 950, 225–290 и 360 нм. Сложные спектры поглощения образуются в результате перекрытия спектров от различных центров при облучении кварца.

Кристаллы синтетического аметиста в системе $\text{K}_2\text{O}\text{--}\text{CO}_2\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{H}_2\text{O}$ получают путем кристаллизации кварца на затравочную пластину, ориентированную параллельно граням положительного или отрицательного ромбоэдра с последующим γ -облучением кристаллов (мощность экспозиционной дозы 0,07 А/кг) [4, 9]. При облучении синтетического кварца последний окрашивается в фиолетовый цвет (аналогично естественному) — пирамида положительного ромбоэдра приобретает

однородную фиолетовую окраску, а отрицательного — смешанный дымчато-пурпурный цвет. Во фторидных растворах выращивают крупные кристаллы аметиста, которые идентичны, судя по кривым оптического поглощения, для ультрафиолетовой и видимой областей спектра [4, 9]. Окраска проявляется под действием ионизирующего излучения и достигает насыщения при мощности экспозиционной дозы 0,3 А/кг.

В естественных условиях отмечаются следующие разновидности аметистовой окраски: пурпурно-фиолетовая (из кварцевых жил пегматитовых и гидротермальных), розовато-фиолетовая с примесью цитриновой (из гнезд в основных породах). Обычно наряду с кристаллами, окрашенными в яркий фиолетовый цвет, встречаются слабо окрашенные разновидности. В этой связи возникает необходимость в усилении окраски и облагораживании кристаллов. Для этих целей можно использовать γ -облучение.

Отдельные цветовые компоненты могут быть получены при комбинации отжига и облучения. Наблюдаются следующие изменения в характере окраски аметистов при облучении: а) интенсивность фиолетовой окраски усиливается до 5 раз, при этом возбуждается спектр ЭПР и увеличивается плотность оптического поглощения в области 545 нм; б) усиление окраски, происходящее за счет генерации дымчатого оттенка; в) отсутствие изменения фиолетовой окраски.

Индивиды из месторождения различного генезиса имеют разную окраску. Наиболее заметно облагораживаются аметисты и друзы из низкотемпературных жил, жеод в карбонатных породах, которые подвергались слабому воздействию облучения в природе. Появление дымчатого оттенка наблюдается в аметистах Ватихи, Хасаварки, Тетюхе. Избавиться от него можно путем осторожного отжига кристаллов, поскольку устойчивость радиационных центров дымчатой окраски ниже, чем аметистовой [9].

Путем подбора необходимой температуры плотность дымчатой окраски можно уменьшить, в результате чего интенсивность окраски будет соответствовать окраске аметистов. Вследствие этого улучшится общая тональность окраски и привлекательность кристаллов. При этом не будет происходить перекрывание оттенков окраски.

При ионизирующем облучении, приводящем к появлению фиолетовой окраски, Fe^{3+} переходит в Fe^{4+} , а расщепление d -орбит в кристаллическом поле приводит к характерному оптическому спектру [9]. Устанавливаемые изменения в интенсивности полос поглощения при облучении обусловлены тем, что аметисты наряду со структурной примесью железа содержат алюминий, а также различные компенсаторы (Na, Li, H); для аметистов характерен аномальный плеохроизм, обусловленный неравномерным распределением Fe^{3+} (Fe^{4+}) по трем Si-позициям кварца [9]. Этим объясняется чередование аметистовых и бесцветных зон в кристаллах. С аномальным плеохроизмом связано изменение интенсивности сигналов ЭПР, обусловленных положительной дыркой, образующейся на ионе Fe^{3+} , а также увеличение интенсивности полос поглощения при γ -облучении. При этом поглощение сдвигается в длинноволновую область, переход 350 нм наблюдается на фоне интенсивного поглощения в области 300 нм. Изменение интенсивности полос ИК-спектров (3 356, 3 370, 3 400, 3 515 cm^{-1}) связано с радиационно-стимулированной диффузией щелочных ионов от Al-центров [9]. Некоторые ИК-полосы поглощения в аметистах (3 584, 3 628 cm^{-1}) обусловлены тем, что протон играет роль зарядового компенсатора (нелокального) при замещении Si^{4+} на Fe^{3+} ; эти полосы не меняют своей интенсивности при облучении и отжиге (до 600 °С). При γ -облучении таких кристаллов окраска не изменяется. Высокотемпературный отжиг разрушает потенциальные центры аметистовой окраски вследствие перехода железа в неструктурное состояние. Обесцвечивание фиолетовой окраски в аметистах происходит при воздействии ультрафиолетового излучения; цветовые характеристики и после 8-часового воздействия излучения (от ртутной лампы) уменьшились на 35–50%. Ослабленная при этом окраска вновь восстанавливается при воздействии γ -облучения, в некоторых случаях увеличивается ее плотность. При отжиге (до 400 °С) и облучении (0,07 А/кг) первоначальная интенсивность окраски не только восстанавливается, но и усиливается.

Цитрин. По сравнению с неокрашенным и дымчатым кварцем цитрин встречается очень редко. Метод γ -облучения применялся для выявления цитриновой окраски

в кристаллах, являющихся первоначально бесцветными и прозрачными. После γ -облучения неокрашенные кристаллы приобретают желтую, желто-бурую, зеленовато-желтую, медовую и золотисто-желтую окраску. Это позволяет использовать их в ювелирном производстве.

Термин "цитриновая окраска" применяется для трех разновидностей кристаллов. Первая разновидность кварца характеризуется желто-бурой окраской, которая возникает при температуре отжига (до 450 °С) естественных аметистов. Окраска обусловливается не радиационными центрами, а примесью железа. Спектры ЭПР и оптического поглощения близки к спектрам бурых синтетических кристаллов кварца [9].

Вторая разновидность — цитрины, окраска которых связывается с O^- -Al-центром (полосы поглощения 400–410 нм). Естественные (окрашенные) кристаллы встречаются редко, так как для образования окраски этого типа необходимо продолжительное воздействие больших доз облучения. Окраска обесцвечивается при отжиге (200 °С) кварца.

Третья разновидность — кристаллы с желтой окраской, образующейся при отжиге морионов (при 320 °С) и обусловленной дефектами структуры в виде электронных центров. Центры окраски связаны с неупорядоченностью кристаллической решетки кварца (вакансии и дивакансии кремния и кислорода). При синтезе кварца радиационная цитриновая окраска получена в индивидах, выращенных при относительно низкой температуре и давлении в высококонцентрированных растворах карбоната натрия [9].

Цитриновая окраска в кварце распределяется зонально или секториально. Зональность в окраске проявляется в том, что в пирамидах $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ и $\langle 01\bar{1}1 \rangle$ плотность окраски постепенно возрастает от корневых зон кристаллов к головным. Иногда природный кварц (Бразилия) имеет редкую зеленую окраску, связанную с комбинацией полос A_1 , A_2 , A_3 , интервалы обесцвечивания которых составляют для A_1 и A_2 < 280 °С, а для A_3 140–380 °С. [9]. Спектры оптического поглощения цитринов в видимой области и максимумы лежат в зоне 390–410 нм (A_2 -полоса) и 620 нм (A_1 -полоса). По сравнению с дымчатыми кварцами в цитринах наблюдается сдвиг A_2 -полосы в сторону коротких длин волн; оптическая полоса имеет меньшую полуширину по сравнению с полосой 450 нм для дымчатого кварца [4, 9]. Эти отличия обусловливаются расположением ионов-компенсаторов в непосредственной близости от центров цитриновой окраски. В спектрах ЭПР кварца с цитриновой окраской фиксируются группы из шести линий с большей анизотропией g -фактора (область анизотропии составляет от $g_{\max} = 2,07 \pm 0,005$ до $g_{\min} = 1,995 \pm 0,003$) и большим сверхтонким расщеплением, чем для центров дымчатой окраски [9]. Эти дополнительные линии связывают с центрами цитриновой окраски. В отличие от дымчатых кварцев при облучении литий и водород не диффундируют от центра, а остаются локализованными вблизи дефектного тетраэдра, возмущая энергетические уровни этого центра и смещая полосу оптического поглощения A_2 [9]. Судя по данным ИК-спектроскопии, в цитринах фиксируются высокие концентрации Li и H ($10^{-3}\%$ Li в цитринах по сравнению с 10^{-4} в дымчатых кварцах). В ИК-спектрах поглощения кварца наблюдается ряд полос (3 311, 3 371, 3 434 cm^{-1}), связанных с колебаниями OH-групп, локализованных на дефектных тетраэдрах, в которых ион Si^{4+} замещен ионом Al^{3+} . При наличии в кварце H и Li в ИК-спектрах наблюдаются полосы 3 510, 3 478, 3 440, 3 396 cm^{-1} . Интенсивность водородно-литиевых полос поглощения в цитринах значительно больше, чем в других разновидностях кварца. Ионы лития и водорода в цитринах находятся в виде молекул LiH и Li(OH) [9], что и приводит к большей стабильности этих центров по сравнению с алюмо-водородными центрами, которые уничтожаются при температуре 200 К [9].

При отжиге цитринов (600 °С) происходит распад литиево-водородных соединений, а при последующем облучении эти кристаллы окрашиваются в дымчатый цвет вследствие увеличения структурных примесей алюминия. Последнее сопровождается увеличением интенсивности сигналов ЭПР.

Были установлены наиболее оптимальные дозы γ -облучения для получения достаточно густой цитриновой окраски: при 3,5 А/кг получается медово-желтая и золотисто-желтая достаточно густая окраска. При мощности экспозиционной дозы

0,07–0,2 А/кг окраска бледная. После термического отжига до 150 °С окраска цитрина становится бледной, а при нагревании до 600 °С окраска почти полностью исчезает. Облучение естественных кристаллов цитрина усиливает желтую окраску, некоторые образцы приобретают буровато-розовый оттенок или наложение дымчатого оттенка на первично желтую окраску. Цитрины при достижении определенного оттенка остаются без изменений. Наиболее устойчивая цитриновая окраска наблюдается в том случае, когда бесцветные кристаллы кварца подвергают значительному γ -облучению (3,5 А/кг), в результате чего возникают цитрины с дымчатым оттенком. Последний снимается прокаливанием при температуре до 300–400 °С.

Таким образом, для повышения декоративных свойств ювелирных изделий из минералов, а также устойчивости искусственной окраски используют облучение при температуре 80–350 °С. Облучение и отжиг позволяют повышать качество драгоценных камней, расширять диапазон оттенков и интенсивность окраски, а также равномерность распределения окраски по объему минерала.

4.10. ОБЛУЧЕНИЕ И ДРУГИЕ МЕТОДЫ ПРИ СРАВНИТЕЛЬНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ НЕКОТОРЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ЦВЕТНЫХ КАМНЕЙ И ИХ ИМИТАЦИЙ

Проявление на отечественных и зарубежных рынках наряду с природными цветными камнями синтетических обуславливает необходимость разработки признаков, позволяющих отличать эти разновидности. Эффективным методом, который можно применять для этих целей, является γ -облучение. Многие свойства естественных и искусственных драгоценных камней (окраска, оптическое поглощение в УФ- и ИК-областях спектра, текстурные особенности) часто совпадают. Естественно, что надежность выводов увеличивается при диагностике минералов оптическими методами. Большие надежды возлагаются на лазерное излучение.

В качестве драгоценных камней используют естественные и синтетические корунды (рубины, сапфиры). Красный искусственный рубин почти не отличается от естественного. Отличить их можно по характерным дефектам и зональности, фиксируемой при облучении. В естественных индивидах встречаются включения других минералов, отчетливо проявлена зональность, а в искусственных – часто наблюдаются пузыри. В красном естественном рубине, идущем на огранку, обычно содержится не более 1–2% Cr_2O_3 . Плеохроичные рубины имеют разные оттенки красного цвета при исследовании их вдоль и поперек относительно оптической оси. Однако наиболее интенсивная окраска наблюдается в направлении оптической оси, что необходимо учитывать при изготовлении граничных камней. В естественных сапфирах желтого и серо-стального цвета при γ -облучении отмечается неоднородность, которая, в отличие от синтетических разновидностей, распределяется вдоль прямолинейных зон.

При формировании естественных корундов они, в отличие от синтетических, захватывают в процессе роста как Fe^{3+} , так и Fe^{2+} , при благоприятных соотношениях часть этих ионов образует обменно-связанные одноименные и смешанные пары ($\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$) [75]. При воздействии ионизирующего излучения часть ионов Fe^{2+} переходит в трехвалентную форму. Компенсация изоморфных замещений $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ происходит в результате образования вакансий кислорода, входящих в небольшой концентрации протонов и примеси титана (в форме Ti^{4+}) или ионов Fe^{2+} в межузельные зоны. Переход $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ сопровождается захватом электрона на титане с образованием Ti^{3+} и на дефектах типа вакансий кислорода и дивакансий кислорода – алюминий [75]. С помощью лазерного отражения можно проводить разбраковку синтетических и естественных разновидностей алмазов, а также запечатлеть индивидуальные отпечатки любого алмаза. Имитатором алмаза является кубическая окись циркония. Последняя отличается высокой прозрачностью; изумрудной, светло-розовой или коричневой окраской. В целях идентификации естественных алмазов применяют длинноволновое ультрафиолетовое облучение (для алмазов характерна оранжевая флюоресценция и несмачиваемость).

Синтетическая шпинель в ряде случаев имитирует цирконы. Для определения степени соответствия искусственного соединения естественному минералу их исследуют под фильтром Челси. Естественные цирконы обладают чаще голубой и зеленой,

а синтетическая шпинель – красной и оранжевой окраской. Различить синтетические гидротермальные изумруды от природных в силу общности многих свойств затруднительно. Для природных изумрудов характерна тускло-красная (вплоть до полного отсутствия) флюоресценция под действием ультрафиолетового излучения и линии поглощения в ИК-спектрах 1500–4000 cm^{-1} , ответственные за присутствие в минералах групп OH и H_2O (последние не отмечаются во флюоресцентных синтетических изумрудах). Синтетические изумруды флюоресцентного происхождения обнаруживают красную, более интенсивную, чем у любого естественного изумруда, флюоресценцию. Это обуславливается меньшей концентрацией примесей железа и ванадия, приводящих к гашению флюоресценции естественных минералов. Ионы $\text{Fe}^{2+}_{\text{окт}}$ оказывают влияние на окраску изумруда, приводя к появлению голубоватых оттенков, а $\text{Fe}^{3+}_{\text{окт}}$ (по данным ЭПР 0,05–0,15%) особого влияния на окраску не оказывают. Хромоформные примеси марганца, обуславливающие красноватые оттенки минералов, увеличивают желтоватый оттенок природных изумрудов вследствие смещения окраски. В спектрах ЭПР естественных индивидов обнаруживается большое число дополнительных (по сравнению со случаем изолированных ионов Cr^{3+} в Al-позициях) полос, связанных с обменным взаимодействием пар ионов Cr^{3+} , занимающих ближайшие (1, 2, 3) к Al^{3+} позиции [78]. Ввиду близости ионных радиусов Cr^{3+} и Al^{3+} изовалентное замещение алюминия хромом в октаэдрических позициях не нарушает параметров элементарной ячейки синтетического изумруда. В естественных индивидах зеленый цвет им придает не только хром, но и ванадий (V^{3+}), замещающий ионы Al^{3+} (полосы поглощения 16 800 и 23 200 cm^{-1}).

В стеклянных имитациях изумруда часто встречаются включения газовых пузырей. Для синтетических изумрудов в качестве изоморфных примесей могут присутствовать марганец (серовато-зеленый оттенок), никель (светло-зеленый), медь (голубовато-зеленый). Изучение характера дихроизма в изумруде позволяет в ряде случаев определить способ синтеза (флюоресцентный, гидротермальный) минерала.

Окрашивание минерала только за счет Cr^{3+} изменяет цвет в голубые тона (на 3–5 нм) по сравнению с естественными разновидностями (506–520 нм). При условии вхождения Fe^{3+} в тетраэдрические, а Fe^{2+} в октаэдрические позиции можно синтезировать кристаллы с цветовыми характеристиками, близкими к таковым для естественных изумрудов [58].

Наличие элементов-хромофоров определяется микроанализом и ЭПР. Несомненно, за зеленую окраску ответствен Cr^{3+} или Cr^{3+} в комбинации с Fe в октаэдрической координации. Содержание Cr_2O_3 прямо коррелирует с густотой окраски изумруда и варьирует на 0,05% в бледно-зеленых кристаллах до 0,6% в густоокрашенных, в аналогичных пропорциях изменяется концентрация FeO – 0,15–0,80%.

Флюоресцентные изумруды (и довольно редко гидротермальные) имеют хорошо выраженную зональность, проявляющуюся в чередовании темно-зеленых и светло-зеленых зон различной интенсивности, параллельных плоскостям призмы, базопинакоида и обусловленных неравномерным питанием расплава (или раствора) хрома. Зональность и секториальность в минерале проявляются при γ -облучении. В естественных изумрудах такая зональность проявляется редко.

ИК-спектры поглощения синтетических бесщелочных гидротермальных изумрудов характеризуются присутствием полосы поглощения в области 3 700 cm^{-1} , искусственные индивиды флюоресцентного происхождения не содержат дефектов в этих интервалах. В области 600–1500 cm^{-1} ИК-спектры естественных и синтетических изумрудов идентичны, различия устанавливаются в интервале 1500–11 000 cm^{-1} и обусловлены водородсодержащими дефектами и молекулами воды. Молекулы воды могут концентрироваться в минералах при следующих условиях: 1) в естественных и синтетических бериллах гидротермального (бесщелочного типа); 2) в индивидах, в каналах структуры которых в качестве примеси присутствуют молекулы щелочных ионов. В естественных изумрудах зеленый цвет с желтоватым оттенком характерен в направлении оси L_6 , а с голубым – перпендикулярно к этой оси.

Для отличия естественных изумрудов от синтетических их помещают в прозрачную кювету с плоским дном на рентгеновскую пленку, заполняют четыреххлористым углеродом для предотвращения отражения, рефракции рентгеновских лучей и ликвидации различий в толщине образцов. Расстояние от пленки до источника рентгеновских лучей 20 см, время экспозиции устанавливается экспериментально. После

облучения образцов и проявления пленки выявляют разновидности, непрозрачные для рентгеновских лучей, — железосодержащие нефлюоресцирующие (естественные) изумруды. При изучении перед сильным источником света через фильтры Челси естественные изумруды становятся розовыми или красными, а синтетические — зелеными. Присутствие железа в нефлюоресцирующих изумрудах подтверждаются наличием в оптическом спектре полосы поглощения в области 0,42 мкм.

Окраска жадеитов, как и изумрудов, вызывается хромом. Поэтому линии в спектре поглощения этих фаз весьма сходны, но в жадеите они выражены слабее. Жадеит не имеет такой прозрачности, как изумруд. Немного похоже на изумруд берилловое стекло, характеризующееся ярким зеленым цветом, но содержащее пузырьки. Хризолит отличается от изумруда желтоватым оттенком.

Из естественных турмалинов в ювелирном производстве используют розовые, зеленые и черные разновидности. Близкая по окраске зеленая синтетическая шпинель распознается при γ -облучении (у турмалина окраска усиливается, а у шпинели — нет), а также при рассмотрении минералов под фильтром Челси.

Известны наиболее распространенные виды подделок под аквамарин: а) небесно-голубая синтетическая шпинель; б) окрашенное стекло; в) шпинелевые дублеты, изготовляемые из двух кусков белой шпинели, скрепленных с помощью голубого цемента. Для проверки подлинности камня используют γ -облучение. Окрашенное стекло после облучения приобретает дымчатый оттенок и четко отличается по характеру полировки. При изучении под цветным фильтром Челси изотропная синтетическая шпинель отчетливо отличается от натурального аквамарина. Через фильтр синтетическая шпинель выглядит оранжевой или красной, а аквамарин — густо-голубым. Шпинелевые дублеты распознаются путем погружения их в среду с большим показателем преломления (по разнице показателей преломления шпинели в цементе) [90]. При термическом отжиге при 800–900 °С в александрите усиливается синяя окраска.

Разновидности бериллов сходны со многими цветными камнями. Морганит (розовая разновидность), гелиодор (желтая) похожи на розовые турмалины, топазы, сапфиры и кунциты. Четкое разделение их требует инструментальной проверки.

Как известно, окраска топазов может быть существенным образом видоизменена под действием нейтронного и γ -облучения даже у индивидов, имеющих фиолетовую окраску. Облученные в лабораторных условиях топазы от необлученных отличить обычными оптическими методами трудно. Для этих целей можно использовать термолюминесцентный и трековый методы. Для разноокрашенных естественных топазов характерна термолюминесценция в области 450–470 К с энергией активации 0,5–0,9 эВ, реже в области 570–590 К с энергией активации 1,0 эВ. При облучении топазов появляется пик термолюминесценции в области 350–370 К (с энергией активации ~0,5 эВ), что обуславливает возможность распознавания облученных γ -облучением кристаллов. При воздействии β -излучения и последующего отжига при 270 °С интенсивность термолюминесценции в области 450–470 К уменьшается в топазах, нейтронное облучение приводит к появлению пика термолюминесценции в области 550–570 К для тех образцов, у которых он отсутствовал (пик в области 450–470 К уменьшается). Меньшая интенсивность термолюминесценции в области 460–480 К для облученных топазов (по сравнению с естественными) обусловлена тем, что образцы после обработки отжигаются при 270 °С. Для восстановления термолюминесценции образцы можно облучить от α - или β -источника (~0,01 А/кг или 10^{13} электрон/см²). Таким образом, естественные и облученные топазы различают по особенностям термолюминесценции.

Одним из характерных свойств, отличающих синтетические кристаллы кварца от естественных, является тиндалевское рассеяние, связанное с коллоидально-дисперсной примесью [4, 9]. При отжиге синтетического кварца (до 600 °С), обогащенного натрием, минерал мутнеет. При облучении таких кристаллов наибольшая плотность центров молочно-белой окраски наблюдается в пинакоидальной пирамиде роста. При отжиге искусственная окраска обесцвечивается быстрее, чем естественная. В натуральных кварцах спектр поглощения, генерированный γ -облучением, при освещении видимым светом не подвергается изменению. В синтетических кварцах при освещении происходит выцветание A_1 , A_2 и C -полос, а при нагревании образцов, ра-

нее γ -облученных, в кварце фиксируется термолюминесценция. Эти различия обуславливаются неодинаковым влиянием естественного и искусственного облучения на кварц. Спектры поглощения естественно и искусственно окрашенных образцов различны [4, 9]. В спектре поглощения естественного дымчатого кварца максимум C -полосы смещен в более коротковолновую область спектра по сравнению с синтетическим, в котором дымчатая окраска была наведена искусственно.

При длительном освещении (видимым светом) в спектре поглощения как естественного дымчатого, так и искусственного кварца изменений в плотности окраски не наблюдается. Ультрафиолетовое освещение, наоборот, вызывает заметное обесцвечивание минерала. Степень выцветания естественной окраски кварца при одинаковом времени экспозиции ничтожна по сравнению со степенью обесцвечивания искусственно окрашенного кварца [9]. Это связано с различием условий облучения.

При идентификации естественных аметистов учитывают наличие включений, цветных полос, а также характер радиационной окраски. Облучение естественного аметиста вызывает дымчатый оттенок или не изменяет окраски. Синтетический аметист не обладает живым красно-пурпурным цветом, столь характерным для природных кристаллов, и при последующем облучении не изменяет окраски. Зеленоватое свечение при флюоресценции характерно для слабо окрашенных аметистов, а более темные образцы практически инертны. Естественные индивиды такой же окраски слабо флюоресцируют. Ионы Fe^{3+} неравномерно распределены в структуре кварца.

Природноокрашенный цитрин в отличие от полученных при отжиге аметистов характеризуется отчетливым дихроизмом. Отожженный аметист имеет более бледную окраску, чем естественный цитрин. Желтая окраска образуется при отжиге аметиста при 450 °С, а при температуре выше 200 °С окраска исчезает, но вновь может быть восстановлена в результате γ -облучения.

Для отличия естественных опалов от синтетических можно использовать метод термолюминесценции. Синтетические опалы имеют пик термолюминесценции в области 230 °С, а естественные при 180, 300 и 360 °С. Отношение интенсивностей пиков при 180 и 230 °С является показателем различия естественных (>1) и синтетических опалов.

В искусственном жемчуге иногда встречается естественная черная окраска. Проверку на цвет осуществляют в темной камере с применением длинноволнового ультрафиолетового облучения. Природные жемчужины флюоресцируют красным или коричневым светом.

Данные по облучению можно использовать для отличия александритов разных месторождений.

В естественных сапфирах желтого и серо-стального цвета под микроскопом обнаруживаются включения микрокристаллов, которые (в отличие от синтетического корунда) распределяются вдоль прямых линий и имеют гексагональную огранку.

Для отличия природных драгоценных камней от синтетических может быть применен метод треков. При этом учитывается тот факт, что синтетические по сравнению с природными драгоценными камнями имеют возраст порядка не более 50 лет, а не миллионы лет, как природные образования.

Для исследования драгоценных камней используют катодоллюминесценцию, в частности люминескоп. С помощью сканирующего микрофотографирования в катодоллюминесцентном излучении можно осуществлять идентификацию образцов, фиксировать невидимые дефекты кристаллической структуры, выявлять тонкую зональность и двойникование, обнаруживать временные изменения в минеральных фазах, отличать природные образцы от синтетических. Полученные данные по структуре и составу минералов могут быть использованы и в генетических построениях. Устройство люминескопа Е-М2 приведено в работе [80]. В приборе имеется камера для образцов, вмонтированная в электронный стереомикроскоп с вакуумной откачкой, гелиевой системой и приставкой для дифракционных измерений. Для изучения особенностей микростроения самоцветов большое значение имеют микроскопические методы (оптическое изучение кристаллов). С помощью микрозонда проводят анализ зональных кристаллов, в частности изучение влияния метаморфизма на диффузию катионов в минералах.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что γ -облучение в комплексе с другими методами позволяет отличать природные цветные камни от их синтетических аналогов.

4.11. ПРИМЕНЕНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ МИНЕРАЛОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Диагностика минералов. Облучение в комплексе с другими методами может применяться для диагностики минералов, определения их фазового состава, характера распределения элементов. Метод γ -облучения имеет следующие преимущества перед другими: а) возможность проведения повторного анализа; б) использование образца для других (физических) методов исследования; в) определение примесей в местах их непосредственной локализации.

Облучение может использоваться для диагностики полевых шпатов в комплексе с окрашиванием их при помощи плавиковой кислоты (HF) (концентрация 40%). Во избежание трудоемких операций по выделению мономинеральных фракций предложено использовать после облучения прозрачные шифы пород без покровных стёкол. Окраска минералов, возникающая при облучении, сравнивается с "эталонными" образцами. По полученным данным можно быстро, просто и экономически эффективно определить состав пород и получить информацию о ходе природных процессов. При подсчете зерен полевошпатовых пород с помощью облучения необходимо одновременно проводить окрашивание образцов. Методика исследований приведена в работе [98]: полированную пластинку породы подвергают травлению в HF в течение 3 мин, затем промывают и просушивают; образец подвергают травлению в парах HF в течение 3 мин и вновь промывают и просушивают; затем образец погружают на 1 мин в насыщенный раствор соли (натрий-кобальт-нитрит), после чего поверхность образца осторожно вводят в струю воды для удаления продуктов реакции, а затем просушивают; подсчет зерен и классификацию пород осуществляют наложением на поверхность обработанного образца клейкой бумаги с нанесенной на нее сеткой; с поверхности покрашенного образца получают слайды, которые проецируют на экран.

Определение полевого шпата и кварца можно проводить в пегматитах и рыхлых образованиях. Используется также способность полевого шпата окрашиваться в желтый (до оранжевого) цвет под действием $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_6]$. При последующей обработке фракций 20%-ным раствором HF и насыщенным раствором KCl кварц не окрашивается, но под действием γ -облучения приобретает дымчатый цвет.

Большинство осадочных диагенетических кремнистых образований (кварц-халцедоновые кремни, яшмы) имеет криптокристаллическую структуру. трудно распознаваемую с помощью оптического микроскопа. При γ -облучении кремни обычно не изменяют своей окраски, халцедоны приобретают дымчатый цвет, усиливается окраска яшм. В кварц-халцедоновых образованиях основными полосами поглощения, присутствующими во всех спектрах, являются полосы 1100, 800, 470 см^{-1} , характерные для аморфных разновидностей кремнезема. В кремнях присутствуют слабые полосы поглощения 3760, 3630, 2930 см^{-1} , характерные для связи R—OH кремнийорганических соединений.

Скрытокристаллический и тонкозернистый характер переплетения фосфатного вещества с другими минералами, трудности в диагностике минеральных фаз затрудняют изучение состава фосфоритов. Подготовленные препараты (пластины толщиной 1–2 см) после γ -облучения в темноте накладывают на фотопластинку и выдерживают в течение недели [41]. После получения контактного отпечатка четко появляются зоны свечения апатита, кальцита, кварца. Полученные таким образом фотоплюминограммы удобны для количественных минералогических подсчетов. При синхронном параллельном перемещении фотопластинки и фотошленки на последней образуется изображение состава фосфоритов. Термолюминесцентный метод можно использовать для экспрессной оценки содержания карбонатов в фосфоритах. В этом случае фиксируют в фосфоритах пики термосвечения при 100, 200 и 310 °C, ответственные за свечение кальцита.

Успехи в области создания лазеров с перестраиваемой длиной волны на органических красителях расширили возможности диагностики непрозрачных минералов.

Лазер с частотой спектрального излучения 0,3 нм на органических красителях излучает узкий линейно-поляризованный пучок света диаметром 0,5 мм (мощность экспозиционной дозы 0,1 А/кг), который легко сфокусировать на площадку диаметром 20 мкм; при этом плотность энергии возрастает в 10 раз по сравнению с обычными источниками света [98]. Регистрация импульсов осуществляется с помощью цифровой измерительной техники в сочетании с микрокомпьютером для управления процессом измерения, обработки информации и расчета оптических констант.

Высококачественные алмазы II типа, не содержащие азота, очень редки и кристаллизуются на большой глубине, в мантийных зонах, где магма не была обогащена летучими компонентами. Некоторые алмазы II типа служили ядрами для кристаллизации алмазов I типа. Этот признак можно использовать для оценки качества кристаллов. "Безазотные" алмазы можно определять методом электронного парамагнитного резонанса. Возможен также другой способ. Алмазы помещают на эмульсионной стороне фотопластинки, чувствительной к ультрафиолетовому излучению, перпендикулярно к которой направляют свет от кварцево-ртутного источника или спектрографа. По почернению фотопластинки фиксируют алмазы, содержащие азот. Отношение числа парамагнитных центров в бесцветных алмазах (принимаемых за эталон) к общему содержанию является величиной постоянной; по отклонению этой величины от заданного значения можно судить об изменении условий образования алмазов в природе.

Характерная люминесценция позволяет экспрессно осуществлять трудно различимые минералы бора, а спектры флюоресценции дают возможность диагностировать их. Фотографическая регистрация свечения образцов (фотолюминесценция) позволяет излучать пространственное распределение и количественное содержание люминесцирующих минералов в горной породе. При радиолюминесценции происходит усиление яркости (интенсивности) свечения, что особенно важно для тех фаз, у которых свечение слабое. При этом могут появляться дополнительные полосы люминесценции от электронно-дырочных центров, которые генерируются имеющимися или вновь образующимися дефектами.

Нейтронное и γ -облучение используют для возбуждения кристаллов в целях накопления светосуммы в электронно-дырочных центрах. Свечение, возникающее в результате облучения, обусловлено переходами между уровнями активаторов; появляются новые уровни свечения, бывшие безизлучательными [18].

Метод термолюминесценции можно использовать для общей оценки карбонатности пород; при этом можно выделять бедные и богатые карбонатные слои, прослеживать их распределение.

Изучение жильного кварца с помощью γ -облучения. Жильный кварц используется как сырье для производства кварцевого стекла. Химический состав кварца — один из важнейших показателей его качества. Наиболее ценным свойством гранулированного кварца является небольшое содержание примесей (что выявляется облучением) и газовой-жидких включений. Присутствие в минерале газовой-жидких включений выражается в высоком (в 2 раза превышающем соответствующий показатель для молочно-белого кварца) коэффициенте светопропускания, с одной стороны, в низких значениях потерь при прокаливании, общего объема летучих компонентов, объема воды, углекислоты, водного показателя газовой-жидких включений, а также суммарного количества элементов-примесей, с другой стороны. По нашим данным в зонах развития гранулированного и гигантозернистого кварца отмечается кварц дымчатой окраски. Среднезернистый молочно-белый кварц имеет повышенную концентрацию примесей. Гигантозернистый кварц с природной дымчатой окраской наиболее часто встречается в жилах, залегающих среди слабометаморфизированных пород, а гранулированный — вблизи интрузий гранитоидов. При γ -облучении у гранулированного прозрачного гигантозернистого кварца резко увеличивается интенсивность дымчатой окраски. Молочно-белый кварц и замутненные участки гиганто- и крупнозернистого кварца остаются белыми или приобретают пятнистую серую окраску. На основании облучения кварца устанавливаются характерные черты строения агрегатов, ориентировка зерен, пластинчатые блоки, более четко фиксируется протяженность границ перекристаллизованных зон по контрастности окраски. Перекристаллизованный (очищенный) кварц при облучении окрашивается незначительно, в

нем отмечаются полосы поглощения при 218 и 242 нм, обусловленные межзельными атомами кремния, электронами, захваченными на кислородных вакансиях. В гранулированных (рекристаллизованных) индивидах содержится в 5 раз меньше структурных примесей (кварц имеет небольшую плотность дымчатой окраски). Однородное распределение окраски и примесей в кварце происходит в результате выравнивания концентрации примесей диффузионным путем. Процессы перекристаллизации приводят к выравниванию и физических свойств разных кварцев (ИК-спектроскопия, термолюминесценция и др.). Густота окраски и интенсивность термолюминесценции кварца пропорциональны содержанию в нем примесно-дефектных центров. Искусственное облучение кварца (0,07 А/кг) приводит к возбуждению имеющихся в нем дефектных центров. Термолюминесценция такого кварца является индуцированной и отражает относительное содержание примесно-дефектных центров (основных структурных примесей), что выявляется по соотношению высоты максимумов на кривых термолюминесценции. При комплексном использовании методов электронного парамагнитного резонанса, термолюминесценции и ИК-спектроскопии может быть получена объективная и полная характеристика содержания в кварце изоморфных примесей.

Исследовано около 120 образцов жильного кварца из хрусталеносных зон золоторудных, оловорудных и полиметаллических кварцев из жезд в карбонатных породах. Изученные кварцы по степени устойчивости к облучению разделены на три группы.

Первая группа — наименее устойчивые разновидности кварца (в них наблюдается интенсивная дымчатая окраска), представляющие собой высокотемпературные пневматолито-гидротермальные жилы, кварц из пегматитов, жильный кварц из глубоко метаморфизированных образований.

Вторая группа — кварц средней устойчивости, видимая дымчатая или цитриновая окраска имеет слабую интенсивность и пятнистый облик (жилы Урала, Памира, кварц из зон Патомского нагорья);

Третья группа — наиболее устойчивые разновидности кварца. К ним относят низкотемпературные кварцы из жезд в карбонатных породах Подмосковья, опал и тридимит, которые не реагируют на облучение.

Первоначально слабо-дымчатые природные кварцы при γ -облучении значительно усиливают свою окраску. Розовый кварц при облучении сильно изменяется и становится черным, почти непрозрачным в отдельных зонах. Дымчатая окраска исчезает при отжиге образцов (700 °С), а также при экспозиции образцов в ультрафиолетовых лучах. Дифференцированное окрашивание при γ -облучении объясняется колебаниями содержания алюминия и других элементов-примесей в кварце. Жильный кварц на некоторых объектах (хрусталеносных, оловорудных и золоторудных кварцевых жилах), состоящий из сливных агрегатов, имеет окрашенные и неокрашенные зерна, образовавшиеся в различных физико-химических условиях. Кварцы различных стадий минерализации также окрашиваются различно. Обычно кварцевые жилы первых стадий (высокотемпературных) окрашиваются более интенсивно, а второй и последующих стадий (более низкотемпературных) не окрашиваются. Кварц в ассоциации с полевыми шпатами (при наличии высокой концентрации алюминия в растворах) окрашивается обычно в дымчатый цвет.

Жильный кварц Восточного Памира под воздействием ионизирующего излучения приобретает дымчатый цвет. На Западном Памире кварц при облучении обычно приобретает цитриновую окраску. Наблюдается тесная связь между окраской жильного кварца и кристаллов. В общем случае пятнистая цитриновая окраска в жильном кварце наблюдается также в монокристаллах.

Молочно-белый нехрусталеносный кварц после облучения не меняется, в нем окрашиваются только реликты первоначального прозрачного кварца. В связи с этим иногда наблюдается пятнистая окраска пластин кварца. Какой-либо зональности в распределении окраски не наблюдается.

Так, в пределах Памира кварц подразделяют на нехрусталеносный и хрусталеносный. Хрусталеносный этап связан с наложенными более поздними процессами на ранее образованные жильные тела вдоль тектонических нарушений. Зоны метасоматической переработки и перекристаллизации кварца фиксируются появлением

пятнистой цитриновой окраски, контуры которой совпадают с измененными низкотемпературными жильными зонами. Тесная связь и однотипность окраски жильного кварца и кристаллов свидетельствует о близком составе растворов (их кислотности-щелочности), приведших к образованию продуктивных зон. Проведено сравнение облученных препаратов жильного кварца с образцами, отожженными и облученными после предварительного отжига. Кварц после первого облучения приобрел пятнистую дымчатую окраску. В результате отжига он полностью обесцветился и приобрел молочно-белую окраску, при этом выявилось неоднородное строение минерала (области роста с коллоидально-дисперсными включениями молочно-голубого цвета). В результате повторного облучения интенсивность дымчатой окраски увеличилась и она стала более равномерной. Участки кварца с коллоидально-дисперсными включениями (прожилки молочно-голубого цвета) при облучении не окрасились.

Жильный кварц, имеющий дымчато-цитриновую окраску после первого этапа облучения, при отжиге и повторном облучении приобрел неравномерную дымчатую окраску. Таким образом, нехрусталеносный жильный кварц после γ -облучения окрашивается обычно равномерно. В хрусталеносном жильном кварце на фоне дымчатой окраски выделяются участки и зоны, окрашенные в цитриновый цвет.

Учитывая ранее известные и установленные нами критерии хрусталеносности кварцевых жил, предлагаются следующие основные методы их оценки и разбраковки: а) изучение текстурно-структурных особенностей, прозрачности и замутненности; б) определение характера окраски, выявляемой методом γ -облучения. Применение этих методов позволит более уверенно и обоснованно выделять хрусталеносные кварцевые жилы из общей массы кварцевых жил.

Установленные признаки необходимо учитывать при проведении поисковых работ, направленных на выявление особо чистых разновидностей жильного кварца, пригодных для получения оптических и специальных кварцевых стекол. На первом этапе должны выявляться разновидности жильного кварца, пригодные для плавки рядового кварцевого стекла, а на втором решается задача выделения из общей массы кварца тех разновидностей, которые могут служить для плавления кварцевого стекла со специальными свойствами. Применение метода γ -облучения позволяет выделять разновидности жильного кварца с минимальными концентрациями примесей.

Диагностика минералов-узников во включениях. Исследования флюидных включений в минералах выявили широкое их развитие в самых различных геологических образованиях. Все они несут важную информацию о процессах, происходящих в природных условиях. Максимально извлечь эту информацию можно при комплексном изучении включений с данными облучения минералов. Наблюдающиеся в минералах включения по особенностям генезиса, состава, агрегатного состояния разделяют на первичные, вторичные, твердые минеральные и газовой-жидкие. Облучение кристаллов позволяет установить, каким индивидам минерала и их зонам роста или регенерации отвечает данное включение.

Известно, что диагностика минералов-узников в многофазных включениях является трудоемкой операцией (применяют оптические и термические методы). Включения могут просто диагностироваться при ионизирующем облучении. При этом включения NaCl окрашиваются в желтый цвет, KCl — в сиреневый или густосиний, NaF — в коричневый, что указывает на принципиальную возможность диагностики минералов-узников без вскрытия включений. Визуально можно отличать формы нахождения твердых включений с большей надежностью и минимальными затратами энергии, достаточно точно определять присутствие даже небольшого количества NaCl в растворах, а в относительно простых по форме включениях устанавливать и их концентрацию.

Для исследования используют прозрачно полированные шифы, срезы или сколы минералов без полировки. В пластинах с помощью оптического микроскопа изучаются газовой-жидкие включения и характер их распределения. Затем образцы облучают и диагностируют минералы-узники с использованием реперных фаз. Крупные включения (>10 мкм) извлекают из вакуоли, затем запрессовывают в специальную шашку, облучают и диагностируют включения. В комплексе с облучением может проводиться нейтронно-активационный анализ проб цилиндрической формы (высота 10 мм, диаметр 9 мм), которые высверливают из образцов. Пробы облучают в реак-

торе в течение 0,4 ч флюенсом $7 \cdot 10^{12}$ нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, определяют содержание NaCl; после выдержки образцов в течение одной недели их вновь облучают нейтронами в течение 3 ч и затем фиксируют содержание K, Na, Br, As на спектрометре. С помощью ИК-спектроскопии определяют в составе включений минералов основные компоненты (H_2O , OH-группу, CO_2).

Помимо диагностики минералов γ -облучение помогает получать надежную информацию об условиях роста кристаллов. Относительное изменение термодинамических параметров минералообразования на разных стадиях или в разных зонах проявляется как в особенностях включений, так и в характере радиационной окраски минералов. Совместное использование этих данных повышает достоверность получаемой информации. Зоны растворения и регенерации выявляются в результате декарирования кристаллов облучением, а также по скоплениям вакуолей, ограничивающих контуры поверхностей, корродированных растворами. Изменение концентрации растворов и степени пресыщения устанавливается путем измерения объемов, занимаемых в вакуолях инертным, жидким или газообразным веществом, а также способом замораживания включений. Без проведения дорогостоящих анализов можно на основании солевого состава включений судить о типоморфных элементах-индикаторах. Для месторождений горного хрусталя такими элементами являются Cl, Br, F, K, Na, Li, Rb, CO_2 . Включения рассолов в кварце (до 40% эквивалентной массы NaCl) характерны для месторождений медно-порфирового типа. Когда химический состав осадков в вакуолях сходен с составом минеральных парагенезисов, можно говорить о том, что состав раствора включений отражает характер гидротермальных растворов, из которых формировалось месторождение. Изучение состава включений и их пространственного распределения по зонам роста позволяет осуществлять обобщение генетической информации. При γ -облучении кристаллов и содержащихся в них включений фиксируется расположение последних, форма фазовых границ, размеры и количество включений в единице объема минерального вида, точная привязка относительно зон роста. Сами включения существенно изменяются под влиянием облучения. Размеры включений тем больше, чем меньше степень пересыщения растворов и чем медленнее скорость роста. Преобразование исходного состава подземных вод под действием радиоактивных излучений приводит к формированию в кристаллическом фундаменте высокоминерализованных рассолов с минерализацией до 55% [10, 11]. Вследствие радиологического концентрирования рассолов в древних породах образовались галит и ангидрит в виде жил. Показательно, что для вод рассолов характерен аномально-легкий изотопный состав. Радиолитиз воды мог обеспечить одновременно увеличение минерализации первичных вод и облегчение изотопного состава кислорода.

При повышении уровня радиоактивности с параллельным возрастанием минерализации водных растворов во флюидных включениях минералов происходит протекание необратимых процессов. На урановых месторождениях Канады установлено увеличение солёности флюидных включений в карбонатах (с 20 до 28%) с течением времени вследствие радиолитиза включений. В последних иногда образуются дочерние минералы.

Концентрация солей во включениях флюоритов увеличивается с возрастанием в них урана. По мере приближения к радиоактивной минерализации происходит смена окраски флюорита от зеленой к фиолетовой и темно-фиолетовой.

Радиолитиз подземных вод – важнейший фактор из геохимической эволюции. При этом процессе наблюдается возрастание минерализации вследствие уменьшения общего количества воды, а также переход химических элементов (хлора, натрия, кальция, калия) из твердой фазы в жидкую [11]. Последнее осуществляется при взаимодействии продуктов радиолитиза воды с минеральными фазами пород субстрата. Увеличение содержания хлора в поровом растворе обусловлено возникновением массы разложившейся воды, что определяется по формуле [10]:

$$G(-\text{H}_2\text{O}) = \frac{\Delta m}{m_1} \frac{N}{MD} \cdot 100 \text{ молекул}/100 \text{ эВ},$$

где $G(-\text{H}_2\text{O})$ – радиационно-химический выход разложения воды; Δm – масса разложившейся воды в единице объема (единице массы) раствора; m_1 – исходная мас-

са воды в единице объема (единице массы) раствора; N – число Авогадро; M – молярная масса воды; D – интегральная доза радиации, поглощенная единицей массы воды, эВ;

$$\Delta m/m_1 = 1 - c_1/c_2,$$

где c_1 и c_2 – концентрация хлора в исходных и облученных пробах.

В древних осадочных глинистых породах с возрастом 2500–3000 млн. лет исходная минерализация 35 г/л должна возрастать до 180 г/л [10].

Облучение (энергия γ -квантов 23 МэВ) ускоряет фазовые превращения и активизирует кинетические процессы, происходящие в углекисло-водных растворах во включениях, что способствует увеличению числа вакуолей с начавшимся разделением фаз по сравнению с необлученными. Особенности первичных, мнимовторичных и вторичных включений минералообразующих сред в совокупности с изучением окраски кристаллов, введенных облучением, позволяют судить об уровне эрозионного среза рудных тел. Минералы в более глубоких зонах месторождений, образующиеся в крайне неравновесных состояниях среды, содержат максимальное число включений и дефектов, фиксирующихся при облучении. Вблизи гранитных массивов в кварце, формирующемся в условиях частой смены термодинамической обстановки, отмечается высокая концентрация включений. С глубиной в кварцевых образованиях увеличиваются количество включений и их концентрация.

4.12. РОЛЬ ОБЛУЧЕНИЯ В РУДООБРАЗОВАНИИ

Многочисленные наблюдения, а также экспериментальные исследования свидетельствуют о важной роли естественной радиоактивности при формировании полезных ископаемых. Для радиоактивных элементов характерны специфические свойства – радиоактивный распад, деление тяжелых ядер, ядерные реакции, приводящие к образованию новых радиогенных, радиоактивных и стабильных нуклидов. Эти процессы в сочетании с геохимическими явлениями, протекающими в земной коре, а также с космическими излучениями оказывают существенное влияние на минералообразование.

В истории Земли проявлялись периодические эпохи интенсивного обогащения рудными элементами. Ритмичность проявления эпох радиоактивности обуславливает определенные закономерности в стратиграфическом распределении проявлений урана и фосфоритов. Одним из существенных факторов, определяющих дефицит концентрации некоторых рудных элементов в докембрийских образованиях щитов по сравнению с палеозойскими, является радиолитическая миграция элементов. Имеющийся фактический материал указывает на зависимость геохимических особенностей горных пород от их радиоактивности. Облучение изменяет механические, оптические, тепловые, электрофизические и другие свойства пород и минералов. Степень изменения названных свойств зависит от состава и структурных особенностей пород. При радиационных воздействиях изменяются как поверхностные, так и объемные свойства геологических тел, причем при неодинаковых условиях облучения накопление дефектов в веществе происходит по-разному. Некоторые химические превращения в земной коре проявляются в породах и минералах под воздействием, главным образом, ионизирующего излучения. Аддитивные поглощенные дозы при длительном геологическом времени оказываются достаточно большими, что приводит к заметному преобразованию пород и накоплению рудных образований. В местах контакта поверх-

ностных зон минеральных фаз с водой происходит радиолиз последней. Радиолиз воды зависит от структурных особенностей, химического и газового состава пород, минералов и подземных вод. Взаимодействуя с горными породами, а также с растворенными в воде веществами, продукты радиолиза способствуют осуществлению реакций, особенно в восстановительной обстановке в зонах затрудненного водообмена. Происходит замещение полевых шпатов глинистыми минералами, а последних — окислами; сульфиды превращаются в легкорастворимые сульфаты [11].

Определенную роль в рудообразовании играет космическое излучение. Известно, что в пределах Курской магнитной аномалии толща железистых кварцитов является крупной естественной магнитной системой, в которой ферромагнитные минералы (магнетит — гематит) чередуются с кварцевыми и силикатными прослоями.

В условиях докембрийской нейтральной атмосферы ($\text{CO}_2 + \text{N}_2$) интенсивное ультрафиолетовое излучение вызывало в приповерхностном слое воды океана ряд сложных превращений растворенного вещества, включающего ионы железа, с образованием короткоживущих химически высокорективных ингредиентов. Образующееся окисное железо в результате гидролиза по реакции $\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOOH} \downarrow + 3\text{H}^+$ способствовало окислению верхнего слоя воды с образованием гидроокислов железа [15]. В результате облучения образуются компоненты разной степени окисленности. В более глубоких слоях воды они реагировали между собой с образованием новых веществ. Часть окисленных продуктов, включая железо, осаждалась на дно, что за продолжительную геологическую историю приводило к образованию железистых кварцитов. Космическое излучение, проявившееся с конца нижнего протерозоя до карбона, приводило к изменению структуры грунтовых вод, что сказывалось на процессах осадконакопления. Об этом свидетельствует правильное чередование в толще железистых кварцитов прослоев магнетита и гематита. Значительна роль изотопных отношений для решения некоторых геологических вопросов, особенно при выяснении особенностей миграции радиоактивных элементов. Анализ изотопных спектров TR, Ва в урановой руде Окло показал, что первоначальная концентрация TR была более высокой (преобладали легкие TR), что интерпретируется как результат фракционирования при минералообразовании [83]. В результате протекания ядерной реакции количество некоторых TR (^{151}Eu) уменьшилось из-за большого сечения захвата нейтронов. После завершения ядерной реакции тяжелые TR мигрировали за пределы зоны распада в связи с мобилизацией их поверхностными водами [96]. Показано, что источником рудного вещества некоторых свинцово-цинковых месторождений были вулканогенно-осадочные и осадочные толщи докембрия, обогащенные халькофильными элементами и свинцом радиогенного происхождения. Вследствие миграции, перераспределения и концентрации элементов при заметной роли длительных радиолитических процессов (высокое содержание радиогенного свинца) в карбонатных образованиях возникли рудные тела.

В ряде районов обнаружены стратифицированные залежи барита, ассоциирующие с пиритом (Алдан, Трансваальский массив), с изотопным составом серы, близким к метеоритной (окисленной). Накопление суль-

фатов в этих образованиях связано с воздействием на сульфиды и сероводород ионизирующего излучения. Важную геохимическую роль в эндо- и экзогенных процессах играет хлор, который активизируется при радиационно-химических воздействиях с образованием атомизированного хлора. Последний легко реагирует с золотом, переводя его в окисленное состояние и образуя с ним комплексные соединения.

В земной коре под действием облучения могут протекать также плазмохимические реакции, сопровождающиеся разложением неорганических и органических соединений, природных горючих газов и нефти. Органическое вещество, растворенное в воде, при облучении подвергается окислению с образованием углекислого газа и разнообразных вторичных соединений (окиси углерода, углеводорода, метана, азота, сероводорода, фенолов). При повышенном фоне радиоактивности и при длительном радиационном воздействии нефтяная залежь может изменяться, превращаясь в газовую залежь с сухим метановым газом и керитовым остатком. Тяжелая нефть, попутный метановый газ с пониженным содержанием азота отмечаются в зонах развития радиоактивных аномалий как следствие радиационных воздействий [11]. В зоне контакта подземных вод с нефтяными и газовыми месторождениями ведущим геохимическим процессом является окисление, а под действием γ -излучения происходит окисление четырехвалентного урана до шестивалентного. Повышенная радиоактивность пород может усиливать их гидротермальные преобразования.

Осветление пород вокруг урановых месторождений в нефтеносных карбонатных образованиях связано с окислением дисперсного органического вещества в известняках.

Энергия радиоактивных излучений — существенный фактор, обуславливающий перераспределение и миграцию элементов как в горных породах, так и в водной среде. В зонах концентрации радиоактивных элементов роль радиационно-химических реакций особенно велика. Облучение, ослабляя прочность пород, облегчает пластические деформации и вынос из них элементов. При воздействии облучения физико-химические свойства воды, контактирующей с породами, минералами, солями, изменяются, особенно параметры pH и Eh. Увеличивается вынос элементов из облученных пород в воду по сравнению с необлученными. По способности элементов к переходу из минеральных фаз в растворы при облучении наблюдается следующая последовательность: $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{K} > \text{S}$. Интенсивность водной миграции иода (индикатора нефтегазовых месторождений и проявлений фосфоритов) увеличивается с ростом радиоактивности пород. В древних седиментационных бассейнах (возраст 10^8 лет) выявлена отчетливая связь между содержанием иода в водах и радиоактивностью пород и вод, что служит важным поисковым признаком. Под влиянием радиоактивного излучения возрастает растворимость FeSO_4 , CaCO_3 , происходит растворение суспензий сульфидов с превращением их в легкорастворимые сульфаты. При γ -облучении коллоиды CdS превращаются в истинный раствор CdSO_4 , что сопровождается уменьшением pH от 6 до 4 [10]. Элементы с высшей степенью окисления Fe, Mn, V, Sn при облучении содержащих их водных растворов восстанавливаются.

Радиационные повреждения в минералах также оказывают влияние на процессы минералообразования. В частности, некоторые радиационные дефекты рекомбинируют туннельным путем (туннельные переходы между генетическими парами при люминесценции). Туннельная рекомбинация генетических параметров сопровождается залечиванием дефектов структур горных пород. В природных условиях отчетливо видна связь между относительной концентрацией энергетически неэквивалентных E_1' -центров и длительностью облучения. При облучении в кристаллах увеличивается концентрация вакансий, изменяются свойства минералов. С увеличением свободной энергии происходит ослабление структуры минералов, что приводит к большей растворимости последних в водной среде. Минеральные фазы с меньшей энергией решетки при воздействии облучения являются менее стойкими, с большим выходом продуктов радиолиза по сравнению с кристаллами, имеющими более прочную решетку.

Важным фактором, оказывающим каталитическое влияние на зарождение новых фаз, являются дефекты структуры в зонах поверхностного и приповерхностного слоев минералов, играющих роль субстрата. Наибольшей активностью обладают поврежденные поверхности, находящиеся в возбужденном состоянии. Так, преимущественная кристаллизация золота происходит на цирконе, кварце, характеризующихся радиационно-активированной поверхностью. В результате распада урана, находящегося в цирконе, осколки ядер нарушают структуру. Поэтому часто искаженные участки поверхности циркона служат местами зарождения золота. Происходит радиационно-химическая активизация миграции рудных компонентов. Известно, что в природных условиях существует тесная ассоциация золота с ураном. Многие коренные месторождения золота сопряжены с зонами повышенной радиоактивности горных пород или рудопроявлениями урана. В фаціальном профиле осадочных образований в региональном плане наблюдается общность геохимического распределения золота и урана, хотя рудные тела могут быть разобщены. Радиолиз подземных вод благоприятствует протеканию восстановительных реакций урансодержащих растворов, а сам уран, содержащийся в горных породах при радиолизе, выполняет функцию концентратора или авторассеивателя [11]. При образовании месторождений необходимы не особые рудоносные растворы, а специфические условия осаждения урана. При формировании руд в гипогенных условиях окисленные формы урана генерируются в результате взаимодействия его атомов с радикалами ОН в восстановительной обстановке в результате образования свободных радикалов при радиолизе воды при облучении [11].

Приведенные данные свидетельствуют о значительном влиянии радиоактивных излучений на рудообразование. Радиолиз подземных вод является одним из важных факторов формирования рудоносных растворов и преобразования горных пород.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение достижений радиационной минералогии к анализу геологических явлений позволяет решать широкий круг научных и практических вопросов. Отметим главные из них.

1. Всестороннее изучение неоднородности минеральных фаз зонально-секториального строения, аномального плеохроизма, явлений растворения-регенерации, фиксируемых облучением, дает возможность получения новых данных об условиях минерало-, породо- и рудообразования. Показано, что положение о гомогенности минералов представляет собой лишь аппроксимацию. Зональность — характерная типоморфная особенность кристаллов, в которой закодирована хронологическая информация об условиях образования и синхронизации процессов минералообразования. Зональные изменения окраски и примесей в различных секторах роста обусловлены нестабильностью режимов кристаллизации, колебаниями скорости роста и изменением кислотности-щелочности минералообразующих растворов во времени и пространстве. Рациональное использование отдельных зон кристаллов для практических целей, а также определение примесей в мономинеральных фракциях для геотермометрии возможны только при учете секториального строения. С помощью ионизирующего облучения можно провести более точную идентификацию минералов, обнаружить невидимые дефекты кристаллической структуры, выявить двойники, свили и зоны мозаичности. Фиксируемые при облучении детали атомического строения минералов указывают на динамику химических реакций поглощения примесей при росте индивидов.

2. Выделение энергии в радиационно-физическом поле земной коры — закономерный геохимический процесс, который обуславливает радиолиз подземных вод, интенсификацию явлений метасоматоза, рудообразования и генерирование дефектов в минералах. Минералы, консервирующие разнообразные дефекты в поле ионизирующего излучения, могут служить индикаторами миграции и перераспределения радиоактивных элементов в определенных участках геологического пространства. Концентрация электронно-дырочных центров и плотность окраски в минералах пропорциональны дозе облучения, что эквивалентно зависимости концентраций центров от содержания радиоактивных элементов в породе и времени облучения минерала-дозиметра. Характер кристаллической структуры, окраска, химические связи, валентные состояния элементов, физические свойства минералов существенно изменяются в зонах развития урановой минерализации и могут быть использованы в качестве поисковых признаков редкометалльного оруденения, а также для индикации источников радиации. Исследование радиационных эффектов важно для оценки природ-

ной радиационной обстановки, а также при интерпретации геохимических процессов контактового метасоматоза и окolorудных изменений. Геологические образования с природными ядерными реакторами служат моделями для изучения особенностей деления ядер. По продуктам спонтанного деления, имеющим характерный изотопный состав, можно судить о миграции элементов в земной коре.

3. Анализ особенностей различных процессов взаимодействия излучения с минералами, являющимися полезными ископаемыми (алмазом, кварцем, исландским шпатом, бериллом, топазом и др.), позволил подойти к углубленному пониманию процессов рудообразования. Радиационные дефекты, возникающие в минералах при облучении, фиксируют не только условия образования, но и существования кристаллов, в том числе наложенные процессы (нейтрализацию центров окраски, отжиг, диффузию элементов). По радиационным центрам в минералах можно проводить реконструкцию палеотемпературных условий образования пород. Указанная возможность основана на эффектах термического разрушения ("стирания") парамагнитных центров, накопившихся под действием слабого фона ионизирующих излучений, вызванных присутствием урана, тория, калия в составе вмещающих пород за длительное геологическое время, предшествующее наложенному отжигу. Изучение эффектов "термического стирания" долговременной радиационной памяти минеральных фаз позволяет выявлять зоны наложенного прогрева пород (слепые интрузии, глубинные разломы, жерла палеовулканов) и по названным аномалиям устанавливать слепые жильные тела. С помощью облучения определяют следы воздействия различных процессов на минералы (фиксируют природную термохимическую обработку).

Изучение характера окраски, радиационных дефектов минералов и их агрегатов, являющихся полезными ископаемыми, позволяет заключить, что особенности образования дефектов определяются сочетанием самых разнообразных факторов и причин, из которых наиболее важными являются: состав субстрата, температура и кислотность-щелочность среды, перепады давления и скорости роста. Первые два фактора являются определяющими, относящимися к длительно существующим и ответственным за общие региональные типоморфные особенности минералов. Перепад температуры — первопричина многих свойств минералов, он функционально связан с изменением кислотности-щелочности растворов.

Роль состава вмещающих пород является определяющей в характере радиационной окраски. Установлена закономерность в изменении облика окраски кварца в вертикальном разрезе жильных зон — смена более плотной однородной дымчатой окраски снизу вверх (обусловлена уменьшением температуры и щелочности растворов) или смена дымчатой окраски на дымчато-цитриновую — однородно-цитриновую — радиационно-цитриновую (увеличение кислотности растворов). Первая разновидность окраски характерна для кристаллов из гнезд, локализующихся в сланцах, вторая — в кварцитах, мраморах и гранитах. Установленное явление зонального распределения окраски вверх по разрезу жильных тел можно использовать для сопоставления рудных тел по степени эрозионного среза и оценки их на глубину. Зональное строение кристаллов, обычно более контрастное

после облучения, позволяет устанавливать их морфологическую эволюцию от момента зарождения до окончания роста. Переход от одного типа окраски к другому происходит постепенно или дискретно. На фоне единой закономерности изменения облика или плотности окраски в вертикальном разрезе, связанной с постепенным охлаждением растворов и увеличением кислотности, наблюдается локальная флюктуация состава минералообразующих компонентов, обусловленная изменением давления. При уменьшении последнего (приоткрывание трещин) наблюдается резкое увеличение щелочности растворов и образование дымчатых зон в кварце. Привлечение данных облучения минералов, выполняющих роль полезных ископаемых, в комплексе с изучением физических свойств (ИК-спектроскопия) позволяет объяснить единую эволюцию гидротермальных растворов (общий облик окраски), связанную с уменьшением температуры минералообразования и локальную пульсацию, определяемую тектоническими факторами (изменением давления). Путем определения градиента числа радиационных дефектов для конкретных зон можно определить, к каким условным горизонтам (надрудному, подрудному и нижнерудному) принадлежит данное сечение. Тем самым можно вычислить протяженность нескрытой или уничтоженной части рудной зоны, а также уровень среза жильных тел. Путем изучения характера окраски и радиационных дефектов можно определить температурные условия (по аномальному плеохроизму, наличию структурных примесей), изменение кислотности-щелочности растворов [наличие $\text{OH}(\text{Al})$ и водородных дефектов]. Преимуществом метода γ -облучения в комплексе с ЭПР и ИК-спектроскопией для изучения условий образования является то, что достаточно однородные зоны не содержат газово-жидких включений.

4. Значительные успехи радиационной минералогии создают предпосылки для еще более широкого применения ионизирующих излучений для решения теоретических и практических вопросов. Метод γ -облучения может заменить трудоемкие методы анализа качества кристаллов (теневой, сканирования) и использоваться в качестве контрольного метода при сортировке сырья. Он позволяет устанавливать особенности распределения примесей непосредственно в местах их локализации в минералах и на всем протяжении кристаллов. Изучение истории роста и анатомии с помощью облучения помогает рационально осуществлять синтез минералов с заданными свойствами, а также разрабатывать методы контроля за ростом и параметрами искусственных кристаллов. В результате облучения улучшаются прочностные и другие свойства минералов.

Радиационная минералогия позволяет объяснить многие физические свойства минералов, предсказать формирование новых фаз, указать пути для выявления радиационно-стойких минералов, предвидеть поведение кристаллов при облучении заряженными частицами, нейтронами, γ -квантами. Метод гамма-декорирования имеет непосредственное практическое применение для выявления радиационно-устойчивых кристаллов, а также для проявления, восстановления и усиления окраски минералов, используемых в ювелирном производстве.

Исследование минералов при облучении способствует пониманию многих физических процессов, стимулированных облучением. Они расширяют сведения о физических свойствах минералов. Использование ядерных излучений при обогащении полезных ископаемых основывается на способности вызывать существенные изменения в адсорбционных и поверхностных свойствах минералов. Преимущества радиационного воздействия заключаются в том, что оно обеспечивает такие же, как и в обычных "тепловых" реакциях, скорости, но при значительно более низкой температуре. С помощью γ -облучения можно устанавливать конкретные районы с оптически и радиационно-устойчивыми минералами, признаками которых является небольшое и равномерное распределение примесей по объему кристаллов.

Вопросы радиационной минералогии тесно связаны с практикой геолого-разведочных работ. Используя информацию, заложенную в самих минералах и их ассоциациях, можно установить новые критерии для поисков месторождений полезных ископаемых, выделить индикаторы оруденения, оценить уровень эрозионного среза, выделить слепые рудные тела, коренные источники россыпей и определить масштабы оруденения. С помощью облучения можно увеличить число минералов, используемых промышленностью.

Достоинством метода γ -облучения является получение с его помощью объективной информации о составе минералов, их внутренней морфологии локализации примесей и распределении их по объему кристаллов. Локальность, чувствительность, информативность и документальность являются важными особенностями этого метода. Препараты (образцы) сохраняются после облучения, что позволяет проводить повторные исследования (воспроизводимость) и изучение другими методами. Данные γ -облучения минералов имеют также существенные отличия от результатов обычных аналитических методов — с их помощью определяют структурные и изоморфные примеси в минералах и тем самым получают обширную информацию о геохимических условиях образования и направлениях их изменения.

Следует рекомендовать широкое применение метода γ -облучения в практике поисково-оценочных работ как для выяснения условий образования и роста кристаллов, так и для выделения конкретных зон, перспективных на высококачественное минеральное сырье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азаров В.В., Руденко М.И., Щербина Е.В. — В кн.: Монокристаллы и техника. Вып. 4. Харьков, 1971, с. 24 — 30.
2. Асхабов А.М. Регенерация кристаллов (кинетические и морфолого-генетические аспекты). Л., Наука, 1979, 176 с.
3. Багмут Н.Н., Гаврусевич И.Б., Матяш И.В. — Геол. журн., 1978, вып. 38, № 4, с. 130 — 135.
4. Балицкий В.С., Комов И.Л., Самойлович М.И. и др. Физические исследования кварца. М., Недра, 1975, 65 с.
5. Барабанов В.Ф. Генетическая минералогия. М., Недра, 1977, с. 327.
6. Бару В.Г., Волькенштейн Ф.Ф. Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников. М., Наука, 1978, 288 с.
7. Бахтин А.И., Минько О.Е., Винокуров В.М. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 6, с. 73 — 83.
8. Бушуева Е.Б., Некрасов И.Я., Никишов К.Н. и др. — Докл. АН СССР, 1979, т. 147, № 4, с. 939 — 942.
9. Вахидов Ш.А., Гасанов Э.М., Самойлович М.И. и др. Радиационные эффекты в кварце. Ташкент, Фан, 1975, 187 с.
10. Вовк И.Ф. — Геохимия, 1981, с. 467 — 480.
11. Вовк И.Ф. Радиолит подземных вод и его геохимическая роль. М., Недра, 1979, 231 с.
12. Гасоян М.С. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1971, № 2, с. 82 — 87.
13. Гинзбург В.М., Гусева И.Н., Краморенко В.А. и др. — Зап. Всесоюз. Минералог. о-ва, 1975, ч. 104, вып. 1, с. 112 — 114.
14. Гинзбург А.И., Сидоренко Г.А. — В кн.: Геология месторождений редких элементов. М., Госгеолтехиздат, 1960, Вып. 10, с. 1 — 40.
15. Глембоцкий В.А. Основы физико-химии флотационных процессов. Изд. 2-е. М., Недра, 1980, 471 с.
16. Гончаров В.В., Бурдаков Н.С., Виргильев Ю.С. и др. Действие облучения на графит ядерных реакторов. М., Атомиздат, 1978, 272 с.
17. Гореликова Н.В., Перфильев Ю.Д., Бабешкин А.М. — Зап. Всесоюз. минералог. о-ва, 1976, ч. 105, вып. 4, с. 418 — 427.
18. Горобец Б.С. Люминесцентная спектроскопия минерального сырья. Обзор. Лабор. и технол. исслед. и обогащ. мин. сырья. М., ВИЭМС, 1978, 57 с.
19. Гранадчикова Б.Г., Никольская Л.В., Самойлович М.И. — Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 3, с. 599 — 601.
20. Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогенез минералов (индивиды). М., Наука, 1975, 339 с.
21. Громов В.В. Влияние ионизирующего облучения на кинетику растворения твердых тел. М., Атомиздат, 1976, 126 с.
22. Данилевич А.М., Павшуков В.В. — В кн.: Распределение радиоактивных элементов и их изотопов в земной коре. М., 1978, с. 121 — 125.
23. Иваницкий В.П., Калининченко А.М., Матяш И.В. и др. — Докл. АН УССР, т. Б, № 7, с. 593 — 596.
24. Иваницкий В.П., Калининченко А.М., Матяш И.В. и др. — Геохимия, 1977, с. 1073 — 1083.
25. Иваницкий В.П., Калининченко А.М., Матяш И.В. и др. — Геохимия, 1977, с. 237 — 245.

26. Иваницкий В.П., Калининченко А.М., Матяш И.В. и др. — В кн.: Конструкция и свойства минералов. Респ. межвед. сб., 1977, вып. 11, с. 81 — 86.
27. Использование результатов исследования люминесценции минералов в геологии (Материалы совещания). Таллин, изд. Ин-та геол. АН ЭССР, 1978, с. 1 — 120.
28. Исследование строения и фазового состава минеральных объектов комплексом физических методов анализа. Изд. ВИМС, М., 1976, с. 1 — 53.
29. Козлов В.Ф. Справочник по радиационной безопасности. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., Атомиздат, 1977, 384 с.
30. Коляткичев И.Р. Автореф. дис. на соиск. ученой степени канд. геол.-минералог. наук. Новосибирск, Ин-т геол. и геофизики Сиб. отд-ние АН СССР, 1975, 22 с.
31. Косале Я.А., Рылов Г.М. — Тр. Ин-та геол. и геофизики Сиб. отд-ние АН СССР, 1977, вып. 370, с. 134 — 153.
32. Кривоконова Г.К., Лихонина Е.В., Солнцева Л.С. и др. — Рентгенография минер. сырья, 1977, с. 82 — 87.
33. Кривоконова Г.К., Сидоренко Г.А. — Геохимия, 1971, № 2, с. 187 — 200.
34. Круглов А.К., Пчелкин В.А., Сви́дерский М.Ф. и др. — Phenomene d'Oklo, Vienne, Discuss. 1975, с. 303 — 317 (рез. франц., англ.).
35. Кукуй А.Л., Скропышев А.В. — Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1971, ч. 60, вып. 2, с. 86 — 90.
36. Леммлейн Г.Г. Морфология и генезис кристаллов. М., Наука, 1973, 328 с.
37. Липова И.М. Природа метамиктных цирконов. М., Атомиздат, 1972, 160 с.
38. Макаров Е.С. — Геохимия, 1970, № 1, с. 55 — 58.
39. Мальков Б.А., Асхабов А.М. — Докл. АН СССР, 1979, т. 248, № 6, с. 1420 — 1423.
40. Марфуни А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М., Недра, 1975, 327 с.
41. Матросов И.И., Борозниовская Н.Н., Гранов П.Г. и др. — Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 4, с. 925 — 927.
42. Матросов И.И. — Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 2, с. 440 — 442.
43. Матяш И.В., Иваницкий В.П., Зинченко В.А. — Метаморфизм украинского щита и его обрамления. Материалы 1-го Укр. респ. совещ., Киев, 1978, с. 73 — 74.
44. Мейер В.А., Ваганов П.А. Основы ядерной геофизики. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1978, 360 с.
45. Моисеев Б.М., Раков Л.Т. — Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 4, с. 679 — 682.
46. Николаенко В.А., Карпунин В.И., Алексеев С.И. — В кн.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. Т. 3, ч. 1, Киев, Наукова думка, 1971, с. 334 — 339.
47. Никольская Л.В., Самойлович М.И. — Кристаллография, 1979, т. 24, № 5, с. 1056 — 1059.
48. Новожилов А.И. Автореф. на соиск. ученой степени канд. физ.-мат. наук, Казань, Каз. гос. ун-т, 1974, 27 с.
49. Петровская Н.В. — Зап. Всесоюз. минералог. о-ва, 1977, ч. 106, вып. 1, с. 34 — 44.
50. Петропавлов М.В., Василькова Н.Н., Моисеев Б.М. — Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы, 1979, т. 15, № 3, с. 470 — 474.
51. Платонов А.Н. Природа окраски минералов. Киев, Наукова думка, 1976, 264 с.
52. Полежаев Ю.М. — Геохимия, 1974, № 11, с. 1648 — 1652.
53. Радиационно-стимулированные явления в кислородсодержащих кристаллах и стеклах. Ташкент, Фан, 1978, 263 с.
54. Радиационные явления в широкозонных оптических материалах. Тез. докл. Всесоюз. семинара. Самарканд, Фан, Ташкент, 1979, 182 с.
55. Раков Л.Т., Моисеев Б.М. — Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 4, с. 942 — 944.
56. Ранкама К. Изотопы в геологии. М., Изд-во иностр. лит., 1956, 463 с.
57. Ревнивцев В.И. Обогащение полевых шпатов и кварца. М., Недра, 1970, 460 с.
58. Рипинен О.И., Солнцев В.П., Лохова Г.Г. и др. — Тр. Зап.-Сиб. отд-ния Всесоюз. минералог. о-ва, 1978, № 7, с. 145 — 154.
59. Самойлович М.И., Ченцова Л.Г. — Тр. ВНИИ синтеза минерального сырья, 1969, т. 10, с. 129 — 130.
60. Сергеев В.М. Автореф. дис. на соиск. ученой степени канд. геол.-минералог. наук. М., МГУ, 1973, 24 с.
61. Таран М.Н. Автореф. дис. на соиск. ученой степени канд. геол.-минералог. наук. Киев, Ин-т геохим. и физики минералов, 1979, 16 с.
62. Флеров Г.Н., Березина И.Г. Радиография минералов, горных пород и руд. М., Атомиздат, 1979, 224 с.
63. Цинобер Л.И., Самойлович М.И., Хаджи В.Е. и др. — Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 3, с. 676 — 678.
64. Шалаев А.М., Адаменко А.А. Радиационно-стимулированное изменение электронной структуры. М., Атомиздат, 1977, 176 с.
65. Шафеев Р.Ш., Чантурия В.Я., Якушкин В.П. Влияние ионизирующих излучений на процесс флотации. М., Наука, 1971, 58 с.
66. Штернберг А.А., Гордиенко Л.А., Цинобер Л.И. — Кристаллография, 1969, т. 14, № 5, с. 845 — 851.
67. Щуколюков Ю.А. Деление ядер урана в природе. М., Атомиздат, 1970, 272 с.
68. Щербакова М.Я., Сотников В.И., Проскуряков А.А. и др. — Геология рудных месторождений, 1976, № 5, с. 63 — 69.
69. Akudzuki M. — Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geologist, 1967, v. 58, N 5, p. 161 — 169.
70. Beck I.S., Gingrich J.E. — Can. Mining and Met. Bull., 1976, v. 69, N 769, p. 104 — 109.
71. Burchart J., Galazka-Fridman I. — Geol. Surv. Open-File Rept, 1978, N 701, p. 53 — 55.
72. Bargner R.P., Scheelz B.E., White W.B. — Phys. and Chem. Miner., 1978, v. 2, N 4, p. 317 — 324.
73. Chung L., Delbert D.E. — J. Amer. Ceram. Soc., 1977, v. 60, N 11 — 12, p. 473 — 477.
74. Collins A.T. — Nature, 1978, v. 273, N 5664, p. 654 — 655.
75. Cox R. — C.R. Acad. Sci., 1970, v. 270, N 7, p. B502 — B505.
76. Crozaz G. — Phys. and Chem. Earth, 1977, v. 10, N 3, p. 197 — 214.
77. Dennen W.H. — Bol. Geol. Publ. Espec., 1972, N 5/4, p. 2200.
78. Edgar A., Hutton D.R. — J. Phys., 1978, v. C 11, N 24, p. S051 — S063.
79. Fowler P.H., Lang A.R. — Nature, 1977, v. 270, N 5633, p. 163 — 164.
80. Gaal-Robert A.P. — Gems and Gemol., 1976 — 1977, v. 15, N 8, p. 238 — 244.
81. Galazka R.I., Iolanta F. — Geol. Surv. Open-File Rept, 1978, N 701, p. 53 — 55.
82. Gies H. — Miner. Deposita, 1975, v. 10, N 3, p. 216 — 277.
83. Hagemann R., Devillers C., Monique L. e.a. — Phenomene d'Oklo. Vienne, Discuss. 1975, p. 415 — 423.
84. Harder H. — Naturwissenschaften, 1967, Bd 54, N 21, S. 562.
85. Hassan F., Labib M. — Neues Jahrb. Mineral. Abh., 1978, Bd 134, N 1, p. 104 — 115.
86. Holbrow C.H. — Nature, 1977, v. 265, N 5594, p. 404 — 508.
87. John P.L., Bruce A.W., Jones A.L. — J. Cryst. Growth, 1978, v. 43, N 2, p. 185 — 196.
88. Lehmann G., Harder H. — Amer. Miner., 1970, v. 55, N 1 — 2, p. 98 — 105.
89. Meier H., Hecker W. — Geochem. J., 1976, v. 10, N 4, p. 185 — 195.
90. Nassau K. — Amer. Miner., 1975, v. 60, N 7 — 8, p. 710 — 713.
91. Nassau K., Prescott B.E. — Amer. Miner., 1975, v. 60, p. 705 — 709.
92. Nassau K., Prescott B.E., Wood D.H. — Amer. Miner., 1976, v. 61, N 1 — 2, p. 100 — 107.
93. Nassau K. — Amer. Miner., 1978, v. 63, N 3 — 4, p. 219 — 229.
94. Naudet R., Renson C. — Phenomene d'Oklo. Vienne, Discuss. 1975, p. 265 — 291.
95. Nelson R.L., Tench A.J., Harmsworth B.J. — Trans. Farad. Soc., 1967, v. 63, N 534, p. 1427 — 1446.
96. Neully M., Naudet R. — Phenomene d'Oklo. Vienne, Discuss. 1975, p. 541 — 555.
97. Parkin K.M., Loetteer V.B., Burns R.G. — Phys. Chem. Minerals, 1977, v. 1, N 3, p. 70 — 78.
98. Vincent R.K., Rowan L.C. — Remote Sens. Environ., 1975, v. 4, N 3, p. 199 — 209.
99. Webster R. — Horol. J., 1971, v. 114, N 2, p. 21 — 23.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	3
Глава 1. СВЕДЕНИЯ О ВЛИЯНИИ ОБЛУЧЕНИЯ НА МИНЕРАЛЫ	6
1.1. Структура кристаллов и дефекты в них	6
1.2. Естественное и искусственное облучение пород и минералов	7
1.3. Взаимодействие излучений с минералами и образование радиационных дефектов	10
1.4. Методика исследования минералов с помощью облучения, отжига и травления	15
1.5. Изучение минералов с помощью облучения и физических методов исследования	18
Глава 2. ВОЗДЕЙСТВИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ИЗЛУЧЕНИЯ НА МИНЕРАЛЫ	20
2.1. Облучение и окраска минералов	20
2.2. Декорирование минералов облучением и исследование реальной структуры кристаллов	23
2.3. Изменение физических свойств минералов при облучении	40
2.4. Облучение и распределение элементов-примесей в минералах	44
2.5. Эффект "памяти" в минералах и наложенные процессы	59
2.6. Плеохроичные ореолы	63
2.7. Метамиктный распад минералов	68
Глава 3. РАДИАЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ И ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ	73
3.1. Генетические и формационные типы минералов	73
3.2. Влияние состава вмещающих пород на радиационные центры	79
3.3. Облучение и определение относительных значений температуры образования минералов	82
3.4. Радиационные дефекты и кислотность-щелочность эндогенных растворов	88
3.5. Гамма-облучение и синхронизация процессов минералообразования	95
Глава 4. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ПРИ ПОИСКАХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА СЫРЬЯ	96
4.1. Роль радиационных дефектов в минералах при поисках полезных ископаемых	96
4.2. Поиски месторождений, обогащенных радиоактивными элементами	103
4.3. Определение путей миграции радиоактивных элементов по особенностям радиационных изменений в породах и минералах	106
4.4. Оценка уровня эрозионного среза и масштаба скрытого оруденения по радиационным дефектам в минералах	111
4.5. Облучение и оценка качества минерального сырья	118
4.6. Роль облучения в выявлении радиационно-устойчивых минералов	128
4.7. Применение облучения для модификации минералов	133
4.8. Практическое значение облучения при обогащении и извлечении минерального сырья	139
4.9. Облагораживание облучением ограночных и поделочных камней	142
4.10. Облучение и другие методы при сравнительной характеристике некоторых разновидностей цветных камней и их имитаций	154
4.11. Применение облучения для диагностики минералов и определения состава флюидных включений	158
4.12. Роль облучения в рудообразовании	163
Заключение	167
Список литературы	171

ЭНМ

ИГОРЬ ЛЕОНТЬЕВИЧ КОМОВ
РАДИАЦИОННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

Редактор *Н.А. Носова*
Технический редактор *О.С. Быкова*
Корректор *С.В. Малышева*
Оператор *Н.С. Потемина*
ИБ № 211

Набор выполнен в Энергоиздате на Композере ИБМ-82. Подписано в печать 08.04.82. Т-08 936. Формат 60 x 90 1/16. Бумага офсетная № 2. Печать офсетная Усл. печ.л. 11,0. Уч.-изд.л. 15,14. Усл. кр. отт. 11,25. Тираж 670 экз. Заказ 2446. Цена 1 р.

Энергоиздат, 113114 Москва М-114, Шлюзовая наб., 10

Московская типография № 9 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли
109033 Москва Ж-33, Волочаевская ул., 40

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

ЭНЕРГОИЗДАТ предлагает Вашему вниманию книгу,
готовящуюся к изданию в 1982 году

Орлов А.Н., Трушин Ю.В. *ЭНЕРГИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В МЕТАЛЛАХ*. – 10 л., ил. – 1 р. 50 к. 3000 экз. (План 1982 г., № 69).

Описаны как традиционные, так и новейшие экспериментальные методы измерения энергии точечных дефектов в металлах. Сведены в таблицы опубликованные данные по энергии образования, миграции и связи вакансий и межузельных атомов, а также пороговой энергии смещения атомов под действием быстрых частиц. Кратко изложены основы теории и результаты расчетов энергии точечных дефектов, а также методики и результаты моделирования точечных дефектов на ЭВМ.

Для научных работников, специализирующихся в области радиационного материаловедения, физики металлов и металловедения и в смежных разделах физики твердого тела.

ПРИБРЕСТИ книгу можно во всех магазинах,
распространяющих научно-техническую литературу.