

С.Л.Вотяков, Д.Р. Борисов, В.В. Холоднов,
В.А. Чашухина, А.А.Краснобаев

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КАК ОСНОВА ДЛЯ ТИПИЗАЦИИ АПАТИТОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД И РУД УРАЛА

Апатит относится к числу ярколуминесцирующих минералов. Интерпретация его спектров люминесценции, анализ природы центров свечения были детально рассмотрены ранее [1,5,9-13]. Ниже проанализированы некоторые приложения люминесцентных данных для решения проблем типизации апатитов из широкого круга геологических образований Урала корового и мантийного (базальтоидного и щелочного) петрогенезиса. Среди первых в качестве объектов исследования выбраны апатиты палеозойских ранне- и поздеорогенных гранито-гнейсовых комплексов, формирующихся при РТ-условиях, близких амфиболитовой фации (ильменогорский, мурзинский комплексы и др.), а также апатиты метаморфических пород и гранитоидов докембрийского кристаллического фундамента, отвечающих РТ-условиям гранулитового метаморфизма (тараташский комплекс). Вторые представлены апатитами габброидов с магматогенным титаномагнетитовым оруденением (Кусинское, Погорельское, Базарбайское и другие месторождения), апатитами скарново-магнетитовых месторождений, связанных с позднеостроводужными дифференцированными габро-гранит-сиенитовыми сериями (Лебяжинское и другие месторождения), апатитами щелочных пород Урала (ильменогорский, вишневогорский комплексы) и некоторых других регионов (Гулинская интрузия ультраосновных-щелочных пород, кимберлиты Якутии, карбонаты Сибири).

Выбранные геологические объекты позволили охватить широкий спектр образцов апатитов (около 100 проб), различающихся по химизму, РТ и другим условиям образования. В первую очередь различия химического состава апатитов касаются галогенной цепочки. Наиболее полярны по составу галогенов образцы апатитов из поздеорогенных (гиперколлизонных) кали-натровых глубинных гранитов Урала (джабыкско-санарский комплекс) - практически чистые фторапатиты и апатиты гранулитов тараташского комплекса, габброидов с титаномагнетитовым оруденением, апатиты скарново-магнетитовых месторождений - с повышенным содержанием анионов Cl [2]. Для последних характерно также повышенное содержание карбонатионов, что фиксируется по появлению в их ИК спектрах полос поглощения в области $1430-1450\text{ см}^{-1}$ [6], а также по изменению вида дифрактограмм (сдвигу основных рефлексов и изменению их относительных интенсивностей). Отдельные пробы рудных апатитов, по рентгеноструктурным данным, представлены практически чистыми карбонатапатитами - даллитами. К специфическим особенностям анионного состава апатитов щелочных пород относятся повышенные концентрации карбонатионов и фтора при отсутствии в их составе Cl [2]. Весьма специфичен и состав примесных катионов, изоморфных кальцию, в частности, РЗЭ - специализация образцов [7,8]. Апатиты метаморфитов и гранитоидов гранулитовой фации, титаномагнетитовых и скарново-магнетитовых месторождений, щелочных пород концентрируют наиболее крупные цериевые РЗЭ, тогда как апатиты орогенных метаморфитов амфиболитовой фации, глубинных палингено-коровых плагиигранитов и кали-натровых гранитов джабыкско-санарского комплекса имеют комплексный состав РЗЭ, среди которых доля наиболее мелких иттриевых лантаноидов составляет 50% и более при значительном дефиците Eu. Последние заметно обогащены и марганцем.

Все исследованные апатиты люминесцируют при рентгеновском возбуждении; сквозными для них являются центры люминесценции (ЦЛ) Ce^{3+} , Eu^{2+} и Mn^{2+} , в отдельных пробах проявляются Gd^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} и Pb (использованная нами экспериментальная методика получения и обработки цифровых спектров рентгенолюминесценции (РЛ) была описана ранее [1]).

Сопоставление люминесцентных данных по исследованной коллекции апатитов показывает, что образцы выделенных генетических типов характеризуются как различной интегральной яркостью свечения, различными соотношениями полос ионов Ce^{3+} , Eu^{2+} и Mn^{2+} , так и различной динамикой изменения спектров при понижении температуры наблюдения в диапазоне от 300 до 77° К и при лабораторном отжиге образцов в диапазоне 350-850° С. Наиболее наглядно вариации люминесцентных данных по образцам можно представить на тройной диаграмме, демонстрирующей соотношение яркостей трех основных полос в спектрах РЛ, полученных при комнатной температуре и связанных с ионами Ce^{3+} , Eu^{2+} и Mn^{2+} (рис.1). На ней явно выделяется несколько зон, соответствующих различным генетическим типам образцов. В апатитах из палеозойских орогенных метаморфитов амфиболитовой фации, глубинных плагиогранитов и кали-натровых гранитов доминирует свечение иона Mn^{2+} . В апатитах из докембрийских метаморфических пород и гранитоидов гранулитовой фации резко повышена яркость свечения ионов Ce^{3+} и Eu^{2+} . В рудных апатитах яркости свечения ионов Ce^{3+} и Eu^{2+} либо сопоставимы со свечением Mn^{2+} (титаномagnetитовое оруденение в габброидах) либо даже его превосходят (скарново-магнетитовое оруденение). В последнем случае наблюдаются существенные колебания яркостей свечения ионов Eu^{2+} и Ce^{3+} , которые в образцах этого типа находятся в обратно пропорциональной зависимости, при фиксированной и очень низкой доле ионов Mn^{2+} . Образцы апатитов этого типа образуют единый тренд, с изменяющимся отношением $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ (от 2 до 5); этот тренд характеризует различные стадии процесса скарно- и рудообразования (Лебяжинское и Естюнинское месторождения) - в направлении от 60

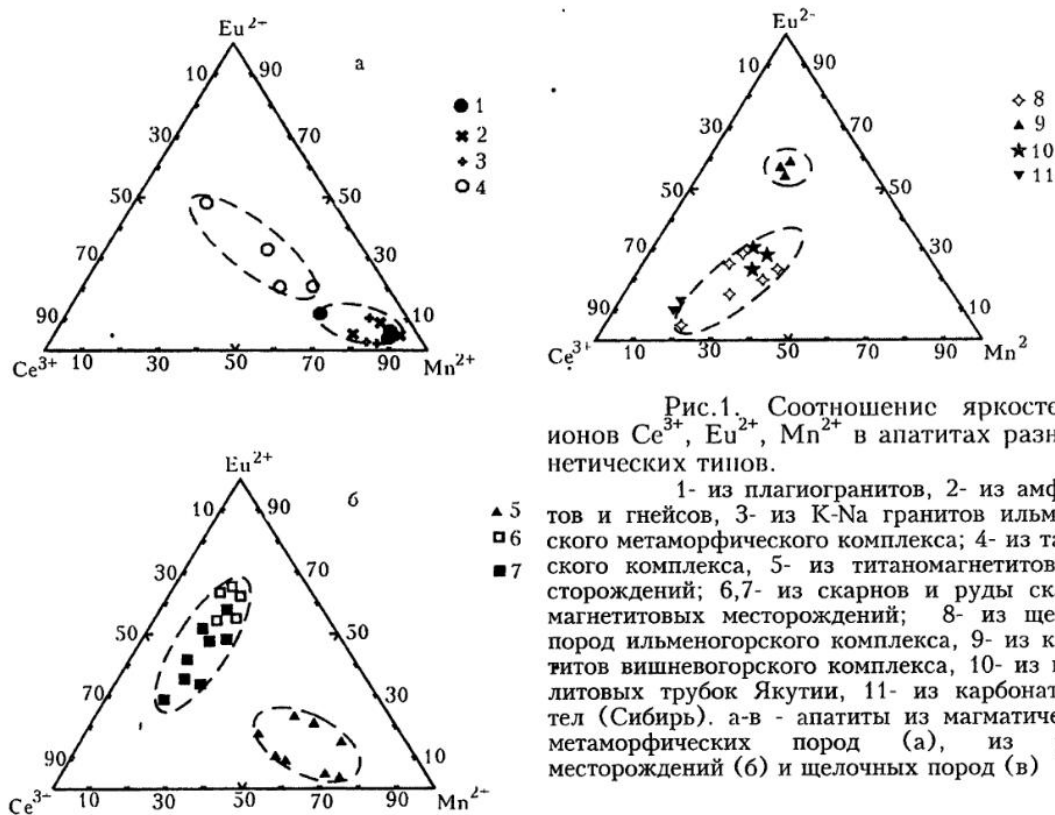


Рис.1. Соотношение яркостей РЛ ионов Ce^{3+} , Eu^{2+} , Mn^{2+} в апатитах разных генетических типов.

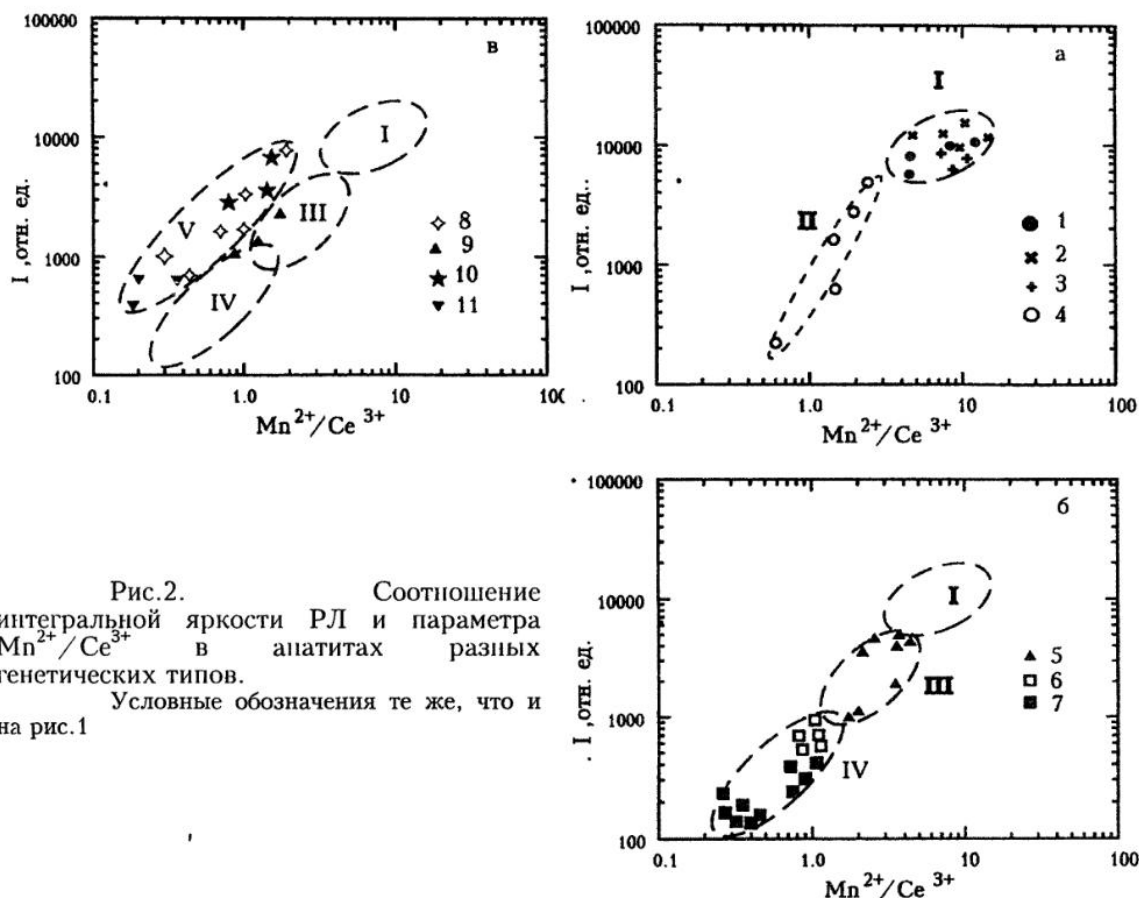
1- из плагиогранитов, 2- из амфиболитов и гнейсов, 3- из К-На гранитов Ильменского метаморфического комплекса; 4- из тараташского комплекса, 5- из титаномagnetитовых месторождений; 6,7- из скарнов и руды скарново-магнетитовых месторождений; 8- из щелочных пород Ильменского комплекса, 9- из карбонатов Вишневогорского комплекса, 10- из кимберлитовых трубок Якутии, 11- из карбонатитовых тел (Сибирь). а-в - апатиты из магматических и метаморфических пород (а), из рудных месторождений (б) и щелочных пород (в)

лее ранних с высокой интенсивностью свечения иона Eu^{2+} (апатиты скарнов) к поздним (апатиты магнетитовых руд).

В апатитах из щелочных пород также резко доминирует свечение либо ионов Ce^{3+} (карбонатиты Сибири, кимберлиты, щелочные породы Ильменского комплекса), либо Eu^{2+} (карбонатиты Вишневогорского комплекса). Заметим при этом, что согласно [3-5], соотношение яркостей ЦЛ Ce^{3+} и Mn^{2+} контролируется кислотностью - щелочностью среды кристаллизации апатита (ион Mn^{2+} активно захватывается в структуру минерала в кислых условиях, а ион Ce^{3+} - напротив в щелочных); повышение доли иона Eu^{2+} в спектре РЛ должно быть характерно для восстановительных условий минералообразования, а также при селективном концентрировании этого элемента в минерале апатите.

Вызывает интерес и соотношение яркостей свечения крупного лантаноида Ce^{3+} и представителей средней группы (Gd^{3+} и Dy^{3+}). На соответствующей тройной диаграмме образцы апатитов палеозойских орогенных метаморфитов и глубинных гранитов формируют единый тренд, в рамках которого доля свечения ионов Gd^{3+} и Dy^{3+} пропорционально снижается от 40-50 % в наиболее ранних плагиогранитах и гнейсах до нулевых значений в поздних кали-натровых гранитах. Интенсивности свечения ионов Gd^{3+} и Dy^{3+} хорошо коррелируют с общей концентрацией этих лантаноидов в апатитах плагиогранитов и гнейсов [7].

В изученных апатитах значимо (более чем в 100 раз) варьирует также общая интегральная яркость люминесценции. Она определяется содержанием ионов - "люминогенов" Mn^{2+} и TR. Зависимость яркости от содержания марганца и РЗЭ при их малых концентрациях (до десятых долей процента), каковые реали-



зуются в подавляющем большинстве изученных проб, носит прямо пропорциональный характер. Другим не менее важным фактором, влияющим на яркость свечения образцов, является общая дефектность структуры матрицы. Увеличение дефектности, рост содержания ионов-тушителей свечения (Fe^{2+} и др.) вызывает уменьшение яркости свечения. Среди исследованных образцов наиболее яркую РЛ имеют апатиты из палеозойских орогенных метаморфитов амфиболитовой фации и изофациальных им по РТ- условиям глубинных плагиогранитов и кали-натровых гранитов, а наиболее низкую - рудные апатиты скарново-магнетитовых месторождений. Интересной, на наш взгляд, представляется диаграмма, демонстрирующая соотношение общей интегральной яркости люминесценции апатитов и значение параметра $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ (рис.2).

Интенсивности, ширины, а также положение максимумов полос свечения ЦЛ в спектрах РЛ существенно зависят от температуры наблюдения. По динамике поведения интенсивностей при охлаждении образцов от 300 до 77° К явно просматривается два полярных типа образцов: у первых (некоторые образцы апатитов из палеозойских орогенных метаморфитов, все рудные апатиты) интенсивности полос Eu^{2+} и Ce^{3+} возрастают, а интенсивность полосы иона Mn^{2+} уменьшается, у вторых (палингено-коровые глубинные плагиограниты и кали-натровые граниты) интегральная яркость и соотношение отдельных полос в спектре изменяется слабо или практически сохраняется постоянным.

Физическая природа эффекта уменьшения (увеличения) яркости РЛ, в частности, его связь с концентрацией примесных ионов Mn^{2+} и других типов точечных дефектов была проанализирована ранее для карбонатных минералов [3,4]. Полученные общие выводы в основном справедливы и для матрицы апатита: в высокопримесных высокодефектных пробах (apatиты рудных месторождений) яркость свечения при охлаждении возрастает, в низкопримесных магматических и метаморфических апатитах Ильменского комплекса, как правило, убывает.

С целью поиска новых типоморфных признаков апатитов нами изучена динамика изменения РЛ образцов при их отжигах на воздухе до температуры 850° С. Энергетические параметры (положение максимумов и ширины полос излучения ионов Mn^{2+} , Eu^{2+} , Ce^{3+}) после отжига практически не изменяются. Напротив, относительные интенсивности полос изменяются весьма значительно, причем практически для всех генетических типов апатитов (из щелочных пород, руд, гранулитов тараташского комплекса и др.) реализуется единая тенденция изменения: в интервале 350-650° С наблюдается рост интегральной яркости свечения, уменьшение относительной доли свечения Eu^{2+} с одновременным увеличением доли Ce^{3+} , в интервале 650-850° С - последующий значительный рост относительного вклада Mn^{2+} (рис.3). Наличие единой тенденции является отражением общности характеристик одних и тех же примесных ионов в матрице апатита. Очевидно, что отжиг в окислительных условиях стимулирует переход $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ с уменьшением доли полосы свечения Eu^{2+} в спектре РЛ. Интерпретировать перекачку яркостей между полосами, соответствующими ионам Ce^{3+} и Mn^{2+} , сложнее. Можно предположить, что эффект обусловлен перераспределением энергии возбуждения между ионами или изменением эффективности сенсibilизационных механизмов по каналу $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ из-за изменения расстояния между ними. Отмеченная единая тенденция изменения яркостей для вышеперечисленных генетических типов имеет различную амплитуду (см. рис.3): наибольшими относительными изменениями РЛ при отжиге в окислительных условиях характеризуются рудные апатиты скарново-магнетитовых месторождений, промежуточными - рудные апатиты титаномагнетитовых месторождений и минимальными (в ряде случаев практически нулевыми) - апатиты палеозойских орогенных метаморфитов амфиболитовой фации и глубинных кали-натровых гранитов джабыкско-санарского комплекса. Таким образом, отклик апатита на отжиг есть суперпозиция некоторых общих свойств матрицы и индивидуальных свойств образца определенного

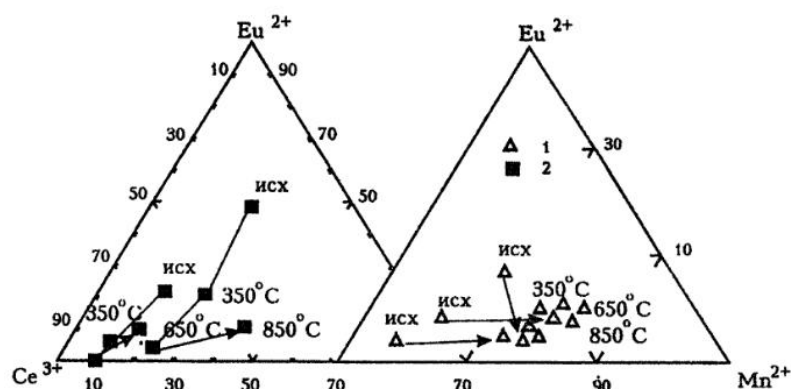


Рис.3. Динамика изменения при отжигах интенсивностей ЦЛ Ce^{3+} , Eu^{2+} , Mn^{2+} в спектрах РЛ апатитов из ильменогорского метаморфического комплекса (1), из скарново-магнетитовых месторождений (2). Стрелками соединены точки, соответствующие данным для одной пробы в исходном состоянии и после отжига при 350, 550, 850°С

генезиса, его дефектности. Ряд образцов от практически термостабильных до термонеустойчивых можно интерпретировать как ряд, в рамках которого происходит увеличение макро- и микродефектности апатитов.

Подводя итоги выполненных исследований, заметим, что соотношение интенсивностей ионов люминогенов Mn^{2+} , Ce^{3+} , Eu^{2+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} в спектрах РЛ апатитов из различных горных пород и руд Урала, а также влияние на них внешних температурных воздействий (охлаждений, отжига) являются индикатором особенностей химического состава минерала и состояния его кристаллической структуры (типа изоморфных замещений в катионной и анионной подрешетках, степени их дефектности и др.), которые в свою очередь отражают особенности процессов мантийно-корового петро- и рудогенеза. Процессы водного орогенного анатектического гранитообразования в коровых условиях и сопровождающего их метаморфизма амфиболитовой фации характеризуются образованием малопримесных и низкодефектных апатитов, с максимальной интегральной яркостью свечения и весьма термоустойчивых к внешним температурным воздействиям. Формирование высокопримесных и высокодефектных апатитов в магматических и метаморфических породах связано с ростом температуры их кристаллизации, щелочности и восстановленности среды минералообразования (гранулиты, габброиды и щелочные породы). Максимально дефектные кристаллы апатита возникают в условиях наиболее резкого изменения температур и давлений, окислительного - восстановительного режима среды, состава флюидов; этому отвечают составы рудных апатитов скарново-магнетитовых месторождений, лабораторные температурные воздействия на которые вызывают максимальные изменения их структурной упорядоченности. Данная работа показывает перспективность использования рентгенолюминесценции как основы для выделения типоморфных признаков апатитов разных генетических типов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-05-64532, 95-05-14281).

Список литературы

1. Борисов Д.Р., Уйманова Е.Ю., Поротинов А.В. К методике цифровой обработки спектров люминесценции минералов // Ежегодник 1994/ Ин-т геологии и геохимии. Екатеринбург: УрО РАН, 1995. С.109-111.
2. Бушляков И.Н., Холоднов В.В. Галогены в петрогенезисе и рудогенности гранитоидов. М.: Наука, 1986. 191 с.
3. Вотьяков С.Л., Краснобаев А.А., Крохалев В.Я. Проблемы прикладной спектроскопии минералов. Екатеринбург: Наука, 1993. 233 с.
4. Вотьяков С.Л., Борисов Д.Р., Краснобаев А.А. Спектроскопия как основа для типизации карбонатных минералов // Ежегодник 1994/ Ин-т геологии и геохимии. Екатеринбург: УрО РАН, 1995. С.111-114.

- 5: Горобец Б.С. Спектры люминесценции минералов. М.: ВИМС, 1981. 153 с.
6. Кнубовец Р.Г. Структурная минералогия апатита. Автореф. дис. д.г.м.н. М., 1988. 37с.
7. Краснобаев А.А., Холоднов В.В. Редкоземельные элементы в апатитах и цирконах гранитоидов метаморфитов гнейсово-магматитовых комплексов Урала и их геологическая информативность // Кристаллохимические особенности силикатных минералов Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981. С.14-41.
8. Краснобаев А.А. Циркон как индикатор геологических процессов. М.: Наука, 1986. 146 с.
9. Таращан А.К. Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка, 1978. 296 с.
10. Физика апатита / Под. ред. В.С.Соболева. Новосибирск: Наука, 1975. 110 с.
11. Lapraz D., Baumer A.. Chlorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$: Thermoluminescent Properties. phys.stat.sol.(a) 68, 309 (1981)
12. Ryan M.F.. The optical Properties of Mn^{2+} in Calcium Halophosphate Phosphors // J.Electrochem. Soc. 1971. Vol.118, N. 11.P.1814-1819.
13. Ryan M.F.. The Effect of Rapid Cooling on Divalent Manganese Ions in Calcium Fluoro-Chlorophosphate Phosphors // J.Electrochem. Soc. 1971. Vol. 118, N. 11.P.1819-1823.