

В.Я.КРОХАЛЕВ, Е.В.БУРЛАКОВ, А.А.КРАСНОБАЕВ

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АПАТИТОВ И КАЛЬЦИТОВ ИЗ ХРУСТАЛЕНОСНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

Работа продолжает исследования спектроскопических свойств минералов хрусталеносных месторождений /4/.

А п а т и т. Образцы, представляющие три месторождения (Южное, Центральное, Северное), характеризуются интенсивной рентгенолюминесценцией (РЛ), в спектре которой доминирует полоса, обусловленная примесными ионами Mn^{2+} . Положение максимума (568 нм) свидетельствует об отсутствии ионов хлора в анионной подрешетке, что согласуется с данными по составу апатитов /1/. Вариации интенсивностей свечения Mn^{2+} составляют 3000-4200 отн. ед.; заметим, что у апатитов гранитоидов Урала вариации 100-2200, из кимберлитов Якутии - 80-150, из скарнов и карбонатитов - 25-60 отн. ед. (данные получены на спектрометр ре СДЛ-1, источник возбуждения - трубка ЕСВ-2 Мо).

На спектре РЛ регистрируются также полосы ионов Ce^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{2+} . Для апатитов месторождения Южное при переходе от верхнего горизонта к нижнему выявлен рост интенсивности Ce^{3+} в среднем в 1,5-2 раза, Gd^{3+} и Dy^{3+} - в 5-10 раз, причем интенсивности двух последних РЗЭ иттриевой группы изменяются взаимно пропорционально. Их суммарное отношение к Ce^{3+} равно 0,8-1,0 на нижних горизонтах и 0,13-0,20 - на верхних. Можно предположить, согласно /2/, что основным фактором, определяющим фракционирование РЗЭ при гидротермальном минералообразовании, является температура, с понижением которой в верхних горизонтах доля тяжелых РЗЭ уменьшается. При этом нами не исключается и влияние других факторов, в частности, рН среды, на отношение $(Dy + Gd) / Ce$.

Отношение Ce^{3+} / Mn^{2+} , известное как показатель глубинности кристаллизации апатитов, варьирует по образцам от 0,01 до 0,07, причем большие значения характерны для апатитов из нижних горизонтов.

Параметры люминесценции кальцитов

Месторождение, диапазон температур хрусталеобразования*	Генерация кальцита	Интенсивность Ce^{3+} отн. ед.	Интенсивность Mn^{2+} , отн. ед.		$\text{Mn}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ ФЛ
			ФЛ	РЛ	
Центральное, 350 - 250°C	I - 4	$\frac{0 - 43}{19}$	$\frac{0 - 60}{20}$	$\frac{22 - 188}{117}$	$\frac{0 - 4,3}{1,1}$
	2 - 3**	$\frac{14 - 43}{24}$	$\frac{10 - 60}{26}$	$\frac{100 - 188}{148}$	$\frac{0,13 - 4,3}{1,3}$
Южное, 290 - 170°C	I - 3, 5 - 6	$\frac{10 - 56}{26}$	$\frac{0 - 27}{5}$	$\frac{13 - 133}{68}$	$\frac{0 - 0,61}{0,15}$
	2 - 3**	$\frac{13 - 56}{30}$	$\frac{0 - 13}{3,5}$	$\frac{49 - 133}{76}$	$\frac{0 - 0,23}{0,085}$

* Согласно оценкам А.В.Козлова и А.Г.Малышева.

** Генерации, соответствующие по времени процессу хрусталеобразования.

В спектре РЛ исследованных апатитов выделена полоса с максимумом 280 нм, полушириной около 0,6 эВ. Её интенсивность заметно (от 25 до 125 отн. ед.) варьирует от образца к образцу, несколько уменьшаясь с увеличением глубины горизонта. Сравнительный анализ ее параметров с таковыми для иона Pb^{2+} в синтетических фосфатах кальция, кальцитах, полевых шпатах /3/, а также данные спектрального анализа /1/ позволили предположить ее связь с изоморфными ионами Pb^{2+} , замещающими Ca^{2+} (ионные радиусы Pb^{2+} и Ca^{2+} для к.ч. 9 - 1,35 и 1,18 Å соответственно, что допускает возможность изоморфизма $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ca}_I^{2+}$).

К а л ь ц и т. Изучены кальциты из семи хрусталеносных гнезд месторождения Центральное, представляющих, согласно /1/, первую-четвертую генерации, и из четырех гнезд месторождение Южное - первую-третью, пятую-шестую генерации.

Практически все кальциты, кроме некоторых образцов ранних генераций, обладают люминесценцией при фото- и рентгеновском возбуждении, причем интенсивность свечения выше в образцах поздних генераций. В спектре фотолюминесценции (ФЛ) при возбуждении в области 305-310 нм регистрируется излучение иона Ce^{3+} (полосы 345, 375 нм), а также ионы Mn^{2+} (625 нм). Вариации интенсивностей и средние значения приведены в таблице. Для иона Mn^{2+} реализуется сенсibilизационный механизм возбуждения от иона Ce^{3+} , его возбуждение УФ-светом в собственные d-d полосы поглощения малоэффективно. Соотношение полос Mn^{2+} и Ce^{3+} в спектре ФЛ существенно варьирует, для кальцитом месторождения Центральное это отношение заметно выше; в пределах каждого месторождения на верхних горизонтах оно ниже, чем на нижних.

Все кальциты характеризуются РЛ, в спектре которой выделяется лишь свечение иона Mn^{2+} . Отсутствие полос Ce^{3+} , по-видимому, обусловлено изменением его валентности при рентгеновском облучении /5/. Вариации интенсивностей РЛ Mn^{2+} между месторождениями значительны. Интенсивности свечения Mn^{2+} по данным РЛ и ФЛ несколько различаются, поскольку в последнем случае при сенсibilизационном возбуждении она зависит не только от содержания Mn , но и от концентрации Ce^{3+} и взаимного расположения ионов Ce^{3+} и Mn^{2+} .

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Б у к а н о в В.В. Апатит из жил альпийского типа на Приполярн-ом Урале // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1961. Ч.90, вып. 5. С.591-598.
 2. Г а в р и л е н к о В.В., С а х о н е н о к В.В. Основы геохимии редких литофильных металлов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986.
 3. Т а р а щ а н А.Н. Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка, 1978. 296 с.
 4. Ч е р н ы ш е в Ю.В., В о т я к о в С.Л., Б у р л а к о в Е.В., К е л и н а Е.Н. ЭПР апатитов из ряда хрусталеносных месторождений Приполярного Урала // Ежегодник-1987 / Ин-т геологии и геохимии УНЦ АН СССР. Свердловск, 1988. С.130-133.
 5. В л а с в е G., А g u i l a r M. Luminescence of natural calcite// J. Luminescence. 1984. Vol. 29. P.239-241.
-