

На правах рукописи

РАССУЛОВ ВИКТОР АСАФОВИЧ

**ПРИМЕНЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ ЦИРКОНА
ДЛЯ РЕШЕНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ**

Специальность – 25.00.05 – Минералогия, кристаллография

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва - 2008

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (ФГУП «ВИМС»)

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук,
профессор Сидоренко Галина Александровна

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук,
Дубинчук Виктор Тимофеевич

кандидат физико-математических наук,
Некрасов Виктор Васильевич

Ведущая организация: Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова (МГУ), Геологический факультет

Защита состоится **6 июня 2008 г. в 15 часов** на заседании диссертационного совета Д.216 005.01 в Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (ФГУП «ВИМС») по адресу: 119017, Москва, Старомонетный пер., 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ВИМСа.

Автореферат разослан 4 мая 2008 г.

**Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор геолого-минералогических наук**

Е.Г. Ожогина

Актуальность работы. Расширение минерально-сырьевой базы страны невозможно без внедрения прогрессивных методов поисков, разведки и оценки месторождений полезных ископаемых. Поэтому большое значение имеет дальнейшее развитие физических методов анализа вещества путем улучшения их метрологических и эксплуатационных характеристик (чувствительность, точность, информативность, экспрессность, стоимость анализа, надежность и т.д.). Одним из таких методов является люминесцентная спектроскопия, которая предоставляет в распоряжение исследователей и геологов-практиков простые и надежные способы выявления минералов и изучения их типоморфных свойств, применимые не только в специализированных лабораториях, но и в полевых условиях. Однако потенциал информационных возможностей люминесценции ещё не раскрыт в полной мере. Одна из особенностей люминесцентного метода - высокая чувствительность при выявлении люминесцирующих минералов с низким содержанием в породе, другая особенность - возможность установления валентной формы примесей, что особенно важно для примесных РЗЭ в минералах, и наконец преимущество метода заключается в экспрессности изучения минералов с помощью сравнительно простой, в том числе полевой, аппаратуры.

Как показала практика многолетних исследований, наибольшей генетической информативностью и типоморфной значимостью обладают фотолюминесцентные свойства минералов как наиболее контрастные. При этом наибольшую информацию несут в себе полигенные минералы вследствие их распространенности и образования в различных геолого-геохимических обстановках. Находящиеся в кристаллических решетках минералов примеси, особенно редких и рассеянных металлов, могут быть центрами люминесценции и при этом – индикаторами физико-химических условий минералообразования и источников рудного вещества. Типоморфная значимость примесей-люминогенов, образующих оптически активные центры (ОАЦ), в минералах может быть настолько высокой, что люминесцентные свойства минералов становятся поисковыми и оценочными признаками месторождений минерального сырья.

Цель работы

Создать методическое обеспечение и провести экспериментальное исследование аналитических возможностей локальной (с учетом кинетики затухания) люминесцентной спектроскопии на примере циркона для решения геологических задач (условия минералообразования, определение коренного источника для россыпных месторождений), типизации и идентификации поисковых объектов и создание аппаратуры для реализации метода.

Основные задачи исследований

1. Разработать и создать аппаратурно-программный комплекс и методику исследования спектрально-кинетических характеристик люминесценции микрообъектов при возбуждении излучением лазера на молекулярном азоте.
2. Исследовать спектрально-кинетические характеристики люминесценции активированных РЗЭ, а также Fe и U цирконов при воздействии излучением лазера на молекулярном азоте.
3. Обосновать донорно-акцепторную модель рекомбинационного излучения примесного ($Al_{Si^{3+}}-P_{Si^{5+}}$) – центра желтого свечения циркона.
4. Определить оптико-спектроскопические особенности цирконов из пород различного генезиса.
5. Создать базу данных по люминесцентным свойствам цирконов из коренных

и россыпных месторождений, дополнив их сведениями о тех, которые ранее не изучались или изучались на сравнительно низком уровне.

6. Разработать методику, позволяющую идентифицировать коренной источник циркона на основе определения его оптико-спектроскопической характеристики.

В работе защищаются следующие научные положения

1. Разработан аппаратно-методический комплекс, обеспечивающий определение нормированных интенсивностей полос оптически активных центров Dy^{3+} , Sm^{3+} , $Al^{3+}-P^{5+}$ и Fe^{3+} , являющихся типоморфными признаками циркона. Комплекс включает методику измерения локальной лазерной люминесцентной спектроскопии минералов с учетом кинетики затухания и математические алгоритмы получения результатов.

2. Индивидуальными особенностями спектра люминесценции циркона $ZrSiO_4$, отражающими условия его образования, являются нормированные интенсивности полос оптически активных центров Dy^{3+} , Sm^{3+} , Fe^{3+} и $Al^{3+}-P^{5+}$. Люминесценция в желтой области спектра связана с электронными переходами между энергетическими уровнями донорно-акцепторных пар, образованных ионами Al^{3+} и P^{5+} изоморфно замещающих кремний.

3. Создана база данных нормированных интенсивностей полос оптически активных центров Dy^{3+} , Sm^{3+} , $Al^{3+}-P^{5+}$ и Fe^{3+} в спектре люминесценции циркона из пород различного генезиса, используемая для оценки потенциальной алмазности кимберлитов, установления формационного типа источников россыпных месторождений и уточнения поисковых признаков месторождений различного минерального сырья (Mo, Cu, Ta, Nb, Zr, U, Th, РЗЭ).

Научная новизна работы

Разработана методика исследования спектрально-кинетических характеристик люминесценции минералов с высокой локальностью при возбуждении излучением лазера на молекулярном азоте.

Впервые обоснован и подтвержден экспериментально межпримесный донорно-акцепторный механизм рекомбинационной люминесценции ионов $Al^{3+}-P^{5+}$ в желтой области спектра изоморфно замещающих кремний в структуре циркона, обнаружен и интерпретирован эффект разгорания фотолюминесценции этой полосы.

Выявлены и определены спектрально-кинетические характеристики люминесценции центров в цирконе, возбуждаемых излучением лазера на молекулярном азоте.

С высокой степенью локальности исследованы спектрально-кинетические характеристики люминесценции циркона из пород различного генезиса.

Установлены отличия в интенсивности и сочетании полос в спектре люминесценции цирконов из различных пород, указывающие на своеобразие термодинамических и геохимических условий их минералообразования.

Выявленные оптико-спектроскопические особенности кристаллов из различных коренных источников и разработанная методика позволили по совокупности люминесцентных признаков привязать индивиды цирконов из современной россыпи к кимберлитовому источнику, а также к зонам с различной интенсивностью оруденения в ряде магматогенных и метаморфогенных месторождений.

Предложена методика статистически-вероятностного определения принадлежности индивидов циркона к формационно-генетическому типу коренного ис-

точника по соотношению нормированных интенсивностей оптически активных центров в спектре люминесценции циркона.

Практическая значимость работы

Разработан и создан аппаратно-программный комплекс для локального исследования спектрально-кинетических характеристик люминесценции минералов. Результаты проведенных исследований и предложения, сформулированные в работе, могут применяться при создании опытных образцов лабораторных и полевых приборов, использующих этот метод. Разработаны и утверждены в НСОММИ методические рекомендации по исследованию спектрально-кинетических характеристик люминесценции минералов. Разработанные рекомендации приняты к внедрению как имеющие научное и прикладное значение для геологоразведочного комплекса.

Создана идентификационная модель лазерно-стимулированной люминесценции циркона, отражающая основные люминесцентные свойства кристаллов кимберлитового и карбонатитового генезиса и позволяющая выделять цирконы, характерные для этих месторождений.

Установленные по разработанной методике оптико-спектроскопические особенности кристаллов из различных коренных источников позволили по совокупности люминесцентных признаков выявить индивиды циркона кимберлитового типа из современной россыпи.

Личный вклад. Автором создан аппаратно-программный комплекс и методическое обеспечение, зарегистрированы и проанализированы спектры и кинетика затухания активированных и природных цирконов. Внедрение современных точных методов, адаптация и разработка новых методик исследования, в которых автор принимал непосредственное участие, позволили создать базу данных оптико-спектроскопических характеристик цирконов из источников различного генезиса на основе Access 2002, входящей в пакет Microsoft Office XP Professional, что позволяет дополнять её новой информацией и оперативно производить расчеты по идентификации рудно-формационного типа источника.

Фактический материал и методы исследований.

В работе использованы результаты оптико-спектроскопических исследований более 6 тысяч зерен циркона из коренных и россыпных месторождений, полученные за двадцать лет. Отражены результаты исследования синтетических цирконов, синтезированных расплавным методом. Синтез активированных кристаллов провели И. Шинно (I. Shinno) в Японии, Дж. Ханчар (J.M. Hanchar) в США.

Цирконы из кимберлитов Сибири предоставлены И.П. Илупиным, А.М. Хмельковым, Африки и Австралии – Е.С. Белоусовой, С.С. Мацюком, из брекчий Тимана – Н.В. Гореликовой, из редкометалльных месторождений - Т.Н. Шуригой, В.В. Архангельской и Т.Н. Сириной, из месторождений олова – Н.К. Маршуковой и М.Г. Руб, из карбонатитов Урала – Е.Б. Халезовой, из Украины – Л.К. Пожарицкой, с Кольского п-ва – С.В. Соколовым, А.П. Лягушкиными, А.П. Хомяковым и А.В. Лапиным, из Бразилии – В.М. Иванухой, пегматитов Кента – А.В. Громовым. Исследованы цирконы различного генезиса из коллекции Е.В. Копченовой. Исследованы цирконы из россыпей России, предоставленные Е.В. Левченко, и Украины - С.Н. Цимбалом. Коллекцию цирконов из шлихов бассейна р. Чимидикян (Якутия) предоставил А.М. Хмельков. Исследованы цирконы из представительной коллекции пород месторождения медно-молибден-порфирового типа, любезно предоставленной С.П. Гавриловой и И.Е. Максимюк, а также материал сотрудников ЦИЛ Монголо-Российского совместного предприятия «Эрдэнэт» Ш. Эркегуль и С. Дэл-

гэрмаа. В работе использованы также результаты комплексного исследования цирконов из литотеки ВИМСа, любезно предоставленные Н.В. Скоробогатовой. Всем перечисленным исследователям автор выражает искреннюю признательность.

Использованные в работе выборки цирконов, по мнению авторов коллекций, вполне представительны для изученных объектов, типов месторождений и горных пород. Проведенные исследования показали бóльшую дисперсию интенсивностей характеристических полос в спектре люминесценции для зерен в выборке, чем в разных точках одного зерна. Основная масса исследованных цирконов представлена кристаллами и обломками размером $-0,25+0,05$ мм, соизмеримыми с диаметром анализируемого участка (50 мк), для описания люминесцентных свойств образца использована выборка из 10 – 15 спектров с крупных (>2 мм) кристаллов или отдельных зерен.

Апробация работы

Основные результаты исследований были доложены и обсуждены на 28-й сессии Международного Геологического конгресса (Вашингтон, 1989), VI Всесоюзном симпозиуме по управлению в механических системах (Львов, 1988), - Международном симпозиуме «Стратегия использования и развития сырьевой базы редких металлов России в XXI веке» (Москва, 1998), Годичной сессии ВМО (Москва, 1998), Научно-практической конференции «Прикладная минералогия в решении проблем прогнозирования, поисков и оценки месторождений полезных ископаемых» (Москва, 2001), Международной конференции «Минералогия и кристаллография» (Париж, 2001), VI Международной конференции «Новые идеи в науках о Земле» (Москва, 2003), XIII Международном совещании «Россыпи и месторождения кор выветривания: факты, проблемы, решения» (Пермь, 2005), совещании «Титано-циркониевые месторождения России и перспективы их освоения» (Москва, 2006), Годичной сессии РМО «Минералогические исследования и минерально-сырьевые ресурсы России» (Москва, 2007), семинаре отдела люминесценции Физического института им. П.Н. Лебедева (Москва, 2007).

Публикации. Основные результаты исследований вошли в четыре отчета о научно-исследовательских работах ВИМСа, выполненных при непосредственном участии автора. По теме диссертации опубликовано 27 печатных работ, в которых раскрываются результаты проведенных исследований и основные положения диссертации.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения. Она содержит 155 страниц, включая 60 рисунков, 19 таблиц, и список библиографии из 150 наименований.

Работа выполнена в минералогическом отделе ВИМСа. Автор выражает благодарность научному руководителю проф. Г.А. Сидоренко за поддержку, кандидатам геол.–мин. наук В.И. Кузьмину, В.В. Морошкину, С.В. Соколову и кандидату физ.-мат. наук А.А. Рогожину за полезные дискуссии, а также всему коллективу отдела за творческую товарищескую атмосферу, царившую на протяжении всего периода исследований. Особая благодарность коллегам и соавторам работ - М.Л. Гафту, Т.Н. Сириной, Т.И. Гетманской, Т.А. Смирновой, Н.В. Скоробогатовой, И.И. Куприяновой, Т.Н. Шуриге, В.Е. Исаеву, Г.К. Кривоконевой, Л.Т. Ракову, И.А. Брызгалову и многим другим, кто так или иначе способствовал выполнению данной работы.

Краткое содержание работы

Глава 1. Аппаратура и методика для исследования спектрально-кинетических характеристик люминесценции минералов при возбуждении излучением лазера на молекулярном азоте

Переход на количественный уровень, когда работает «число и мера», связан с развитием люминесцентной спектроскопии, которая значительно расширяет информацию, обусловленную способностью веществ, в том числе минеральных, к люминесценции. Спектрально-кинетические характеристики люминесценции обеспечивают определение природы центров люминесценции - примесных элементов-люминогенов и структурных центров, тип и количество которых определяются условиями образования и существования минерала и, следовательно, несут генетическую информацию. Спектр люминесценции (СЛ) отражает структурное состояние минерала - степень упорядоченности или нарушенности трехмерной кристаллической структуры минерала и характер этих нарушений (например, нарушение стехиометрии), что непосредственно влияет на свойства вещества (в том числе технологические), позволяет определить формы нахождения примесного элемента - собственная фаза или изоморфная примесь.

Отсутствие серийного оборудования для исследования спектрально-кинетических характеристик люминесценции микрокристаллов и микроучастков минералов при возбуждении лазерным излучением потребовало создания аппаратного комплекса, а также разработки программного обеспечения для проведения экспериментов, обработки и хранения полученных результатов, что должно привести к выявлению новых типоморфных признаков, расширению возможностей использования этого минерала для решения геологических задач.

Оптическая система, обеспечивающая локальность измерения

Система для измерения люминесцентных свойств микрообразцов создана на базе серийного оптического микроскопа и лазерного источника возбуждения с использованием специально изготовленной системы регистрации. Основной массив измеренных спектров с микроучастков образцов получен с использованием микро-спектрофотометра МСФУ-312, имеющим шкалу, оцифрованную в нанометрах с ценой деления 1 нм, и рабочий спектральный диапазон 390 - 850 нм. Оптическая система микроспектрофотометра, обеспечивает возможность наблюдения объекта и выбор фотометрируемого участка с помощью сменных фотометрических диафрагм - зондов диаметрами 0,1; 0,3; 0,5; 1,0 и 2,0 мм и щели-зонда 0,05 x 2,5 мм.

Система регистрации спектральных характеристик люминесценции

Разработанное программное обеспечение позволяет задавать параметры сканирования – начальную и конечную длину волны и шаг сканирования, время измерения в точке, а также длину волны для установки светофильтра подавления второго порядка в спектре. Система регистрации люминесценции обеспечивает возможность измерения спектра люминесценции без задержки после импульса лазера (интегральный по времени спектр), а также спектр люминесценции объекта через 180 мкс после импульса лазера (спектр с временным разрешением).

Во всех опытах люминесценция возбуждалась в геометрии 0-0, т.е. излучение возбуждения и люминесценции проходит через кварцевый объектив, разделяясь дихроичным зеркалом в опак иллюминаторе. Для возбуждения люминесценции используется излучение лазера на молекулярном азоте ЛГИ-505. Часть лазерного излучения, выделенная светоделительной кварцевой пластинкой, используется для

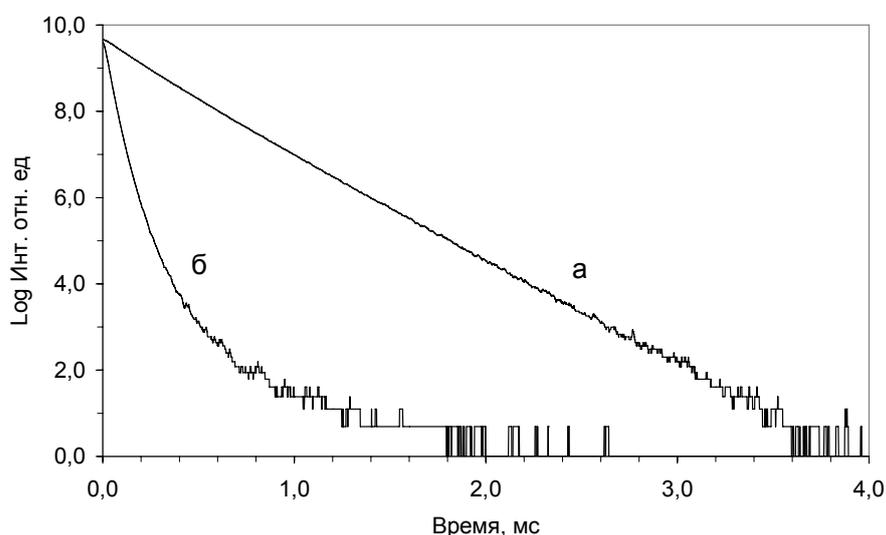
учета нестабильности лазерного излучения и синхронизации системы регистрации.

При измерении спектров оптический приемник ФЭУ-79 работает в режиме счета фотонов. Спектр измеряется по точкам, и для оперативного контроля содержимое счетчика выводится на дисплей персонального компьютера. При наиболее слабых световых потоках время измерения спектра не превышает 15 мин. Во время измерения результат в виде графика спектра выводится на дисплей, визуально оценивается, и если отсутствуют грубые ошибки, полученная информация обрабатывается на ЭВМ: вводятся поправки на вносимую установкой светофильтра ослабление интенсивности. Далее спектр записывается и хранится на жестком диске в виде файла.

Система регистрации кинетических характеристик люминесценции

При измерении кинетики затухания используется токовый режим работы фотоумножителя. Использование быстрого прецизионного операционного усилителя AD-825 в режиме преобразователя импеданса в предварительном усилителе, разработанном и изготовленном автором, обеспечило высокие метрологические характеристики устройства. Анализатор времени затухания люминесценции построен на базе быстродействующей платы аналого-цифрового преобразования (АЦП) ЛА-н150-14РС1, выпускаемой ЗАО «Руднев-Шиляев» с аналого-цифровым преобразователем параллельно-последовательного типа с большим динамическим диапазоном и разрешением 14 бит для IBM PC/AT-совместимых компьютеров, один канал которого используется для измерения интенсивности люминесценции, а второй - лазерного излучения с целью учета его нестабильности. Минимальное время преобразования 100 нс, что определяет максимальную частоту дискретизации в 10 МГц. В зависимости от программного обеспечения прибор выполняет различные функции, связанные с обработкой результатов аналого-цифрового преобразования и имеет возможность передачи результатов в цифровой форме в ПЭВМ или цифровой информации на внешние устройства.

Для решения поставленных задач с учетом специфики регистрируемых сигналов была разработана специализированная программа «Кинетика», работающая в среде операционной системы Microsoft Windows 2000. Характеристики устройства позволили измерять изменение интенсивности люминесценции $I(t)$ после импульса лазера во временном интервале от 200 до 1 мс (частота запуска 5 – 1000 Гц), затем постоянная времени затухания рассчитывается с использованием пакета Origin 6.1 (OriginLab Corporation). Встроенные функции пакета позволяют определить не только значение времени затухания при аппроксимации одной или суммой не-



скольких экспонент, но и оценить качество аппроксимации с использованием параметров χ^2 и R^2 .

Рис. 1. Кинетика затухания
а) Dy^{3+} -центров и
б) Al^{3+} - P^{5+} -центров в цирконе.

Применение прецизионного АЦП и разработанное программное обеспечение (программа «Кинетика») позволили обнаружить нелинейный в логарифмическом масштабе (рис. 1б) характер кинетики затухания донорно-акцепторной полосы в спектре люминесценции циркона, активированного Al и P. Кинетика затухания полос Dy^{3+} в цирконе (рис. 1а) и урана в стекле (ЖС-19) обладает высокой линейностью в логарифмическом масштабе.

Методика локальной лазерной люминесцентной спектроскопии минералов

В соответствии с разработанными и утвержденными в Научном совете по минералогическим методам исследования (НСОММИ) методическими рекомендациями №156 измерения спектров и кинетики затухания проводят при комнатной температуре на отдельных зернах минерала размером не менее 50-70 мкм. Сначала записывается спектр в интегральном режиме с разрешением не ниже 3 нм в диапазоне 390 - 850 нм, а затем, не изменяя положение образца, с временной задержкой 180 мкс после импульса лазера. Контроль чувствительности установки и мощности излучения лазера ведется по эталону - образцу уранового стекла ЖС-19, входящего в набор микроспектрофотометра. Измерение интенсивности люминесценции эталона проводят в одной точке спектра - максимуме интенсивности - на длине волны 532 нм до начала измерения образцов и после. На основе измерения интенсивности люминесценции образца из уранового стекла ЖС-19 определена повторяемость (сходимость) измерений лучше 99,5% через 30 минут прогрева установки. Оценена зависимость интенсивности люминесценции от толщины образца с использованием клина, изготовленного из цветного стекла ЖС-19.

Метод расчета интенсивности полос в спектре люминесценции циркона

Люминесценция широко используется для установления состава веществ и определения количественного содержания компонентов состава в количественном химическом люминесцентном анализе (Головина, Левшин, 1978; Полуэктов и др. 1989). Контрастное различие в содержании редких земель в апатите (Вотяков и др. 1997; Портнов, Горобец, 1969) и шеелите (Горобец, Кудрина, 1976) из месторождений различных генетических типов, определенное химическими методами, подтвердилось и люминесцентным определением. Возможность типизации поликомпонентных спектров люминесценции апатитов на основе двоичной кодировки интенсивности полос показана в работе (Лютюев и др., 1999). Эффективность применения рентгенолюминесцентных свойств цирконов для решения задачи типизации цирконов показана в работах (Краснобаев и др., 1988, 1993, 2000). Однако в них не приведены методы расчета интенсивностей, учет вклада других полос, не разработаны и не утверждены в НСОММИ методики их измерения. Опыт разработки методики количественного определения вещества в жидкости позволил автору разработать методику определения интенсивности характеристических полос в спектре люминесценции циркона и оценить спектрально-кинетические характеристики циркона из пород различного генезиса.

Регистрируемый спектр люминесценции представляет собой свертку истинного спектра с аппаратурной функцией регистрирующего прибора. В данной работе используется математический аппарат, разработанный для применения в энергодисперсионном методе анализа определения количества вещества на основе измерения рентгено-флюоресцентного спектра образца (Павлова и др., 2000).

В современных спектрофотометрах с управлением поворотом решетки при помощи шагового двигателя или с использованием в системе регистрации позици-

онно чувствительного детектора и цифровой системы регистрации результатом измерения является не непрерывная функция $\varphi(E)$, а набор дискретных отсчетов по отдельным длинам волн φ_n ($1 \ll n \ll N$), где N определяется дискретностью измерения спектра ($d\lambda$), начальной ($\lambda_{\text{нач}}$) и конечной ($\lambda_{\text{кон}}$) длиной волны в спектре:

$$N = (\lambda_{\text{кон}} - \lambda_{\text{нач}}) / d\lambda.$$

Для определения интенсивности полос ОАЦ требуется измерение эталонных спектров в режиме измерения образцов и установки значений диапазонов интегрирования, определяемых по минимуму разности, экспериментального и расчетного спектра на эталонных образцах. Техническая реализация этого способа не затруднительна при широком внедрении быстродействующей вычислительной техники.

Примеры расчета интенсивности полос в спектре люминесценции циркона

Для расчетов по данному алгоритму разработана программа, использующая макросы Excel 2002 в среде операционной системы Microsoft Window 2000. С целью метрологической оценки аналитических возможностей метода была измерена представительная коллекция цирконов из пород различного генезиса (табл. 1, рис. 2). В результате исследований, проведенных Виденбеком, образец циркона 91500 из сиенитового гнейса (Онтарио, Канада) стал эталоном при определении содержания редких земель. Анализы этого образца, полученные в различных аналитических лабораториях и различными методами, показали высокую однородность кристалла. Части кристалла, переданные в ведущие лаборатории мира, послужили первичным эталоном для создания вторичных эталонов при определении редких земель и иттрия в цирконе локальными методами. Впервые проведенное автором люминесцентное исследование нескольких фрагментов этого образца, любезно переданных Е. Белоусовой и Дж. Ханчаром (J. Hanchar) (рис. 2.2 и табл. 1), также показало высокую однородность его люминесцентных свойств. Полученные результаты позволяют определить предел обнаружения для этого образца на уровне десятых долей г/т для Sm, Dy и Er, эффективно возбуждаемых излучением лазера на молекулярном азоте.

Однако необходимо отметить, что интенсивность люминесценции зависит не только от того, в какой форме находится ион в кристалле – изоморфной или в виде самостоятельных фаз, а также от наличия компенсаторов заряда и т.д., и от окраски и прозрачности минерала. Поэтому данный метод не может быть использован для количественного определения содержания примесей, а только лишь для установления центров и измерения интенсивности полос в спектре люминесценции, связанных с оптически активными центрами.

Проведенные измерения (табл. 1) показали низкую систематическую погрешность и высокую повторяемость (сходимость) результатов, что подтверждено многократным измерением эталона - образца цветного стекла ЖС-19, интенсивность люминесценции которого в максимуме полосы излучения ($\lambda_{\text{люм}} = 532$ нм) принята за опорное значение.

Анализ результатов расчетов продемонстрировал значимое различие нормированных интенсивностей характеристических полос в спектре люминесценции цирконов из контрастных пород, что позволяет использовать это свойство для типизации цирконов.

Таблица 1.

Перечень опорных образцов циркона и интенсивности измеренных полос и линий ОАЦ.

Рис.	Синтетические и природные объекты	Место отбора	Тип центра							
			Al ³⁺ -P ⁵⁺	Sm ³⁺		Dy ³⁺		Tb ³⁺	Fe ³⁺	(UO ₂) ²⁺
			Характеристическая длина волны полосы, нм							
			570	602	613	481	577	548	725	532
Интенсивность полосы, отн. ед.										
	Активированный Dy и Sm		-	0,6±0,1	0,6±0,1	29±1	29±1	-	-	-
2.2	Сиенитовый гнейс, 91500	Онтарио, Канада	26,2±3	0,1±0,05	0,1±0,05	0,4±0,1	0,6±0,1	0,15±0,05	7,0±1	-
	Активированный ураном		-	-	-	-	-	-	-	20±1
	Стекло ЖС-19		-	-	-	-	-	-	-	100±5
2.5	Кимберлиты	Трубка Мир	56±5	-	-	-	-	-	5,5±0,3	-
2.6	Альбититовые жилы в нефелиновых сиенитах	Октябрьский массив, Украина	25±4	-	-	8,7±0,9	7,6±0,8	1,1±0,2	4,1±0,5	-
	Миаскиты	Потанинский массив, Урал	42±4	3,3±0,2	3,1±0,3	2,8±0,5	3,2±0,4	0,9±0,1	-	-
2.8	Щелочные кральмиты	Улуг-Танзек, Тыва	14,5±3	3,3±0,2	3,2±0,3	3,3±0,5	3,9±0,4	0,7±0,1	-	-
2.9	Щелочные пегматиты	Г. Вавнбет, Ловозеро	32±3	10±1	9,1±0,8	30±5	26±3	3,9±0,2	12±1,4	-
2.10	Карбонатиты	Белая Зима, Сибирь	-	-	-	12±1,5	11±1,5	-	-	10±1,2
2.11	Диоритовый гнейс	Турку, Финляндия	6,5±2	7,2±1	4,1±0,3	-	-	-	-	-
2.12	Пегматит	Бефотака, Нози-Бе, Мадагаскар	-	--	-	1,1±0,1	1,3±0,2	-	-	-

Расчет интенсивности полос проводился по 10 параллельным измерениям в различных точках образца относительно интенсивности эталона – стекла ЖС-19, интенсивность люминесценции которого на длине волны 532 нм принята за 100%.

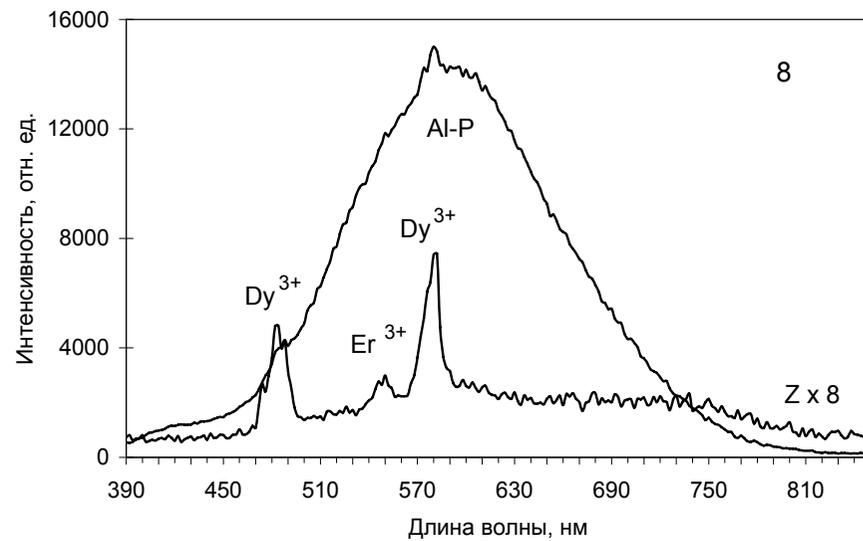
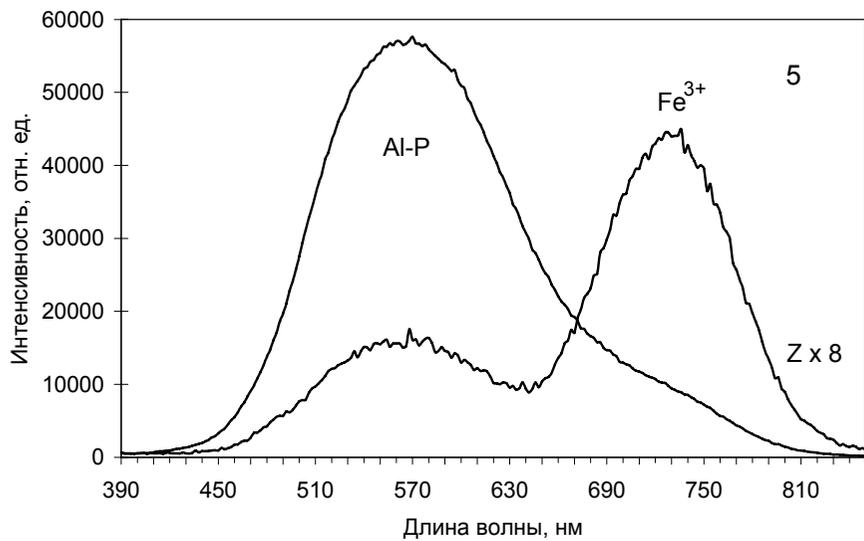
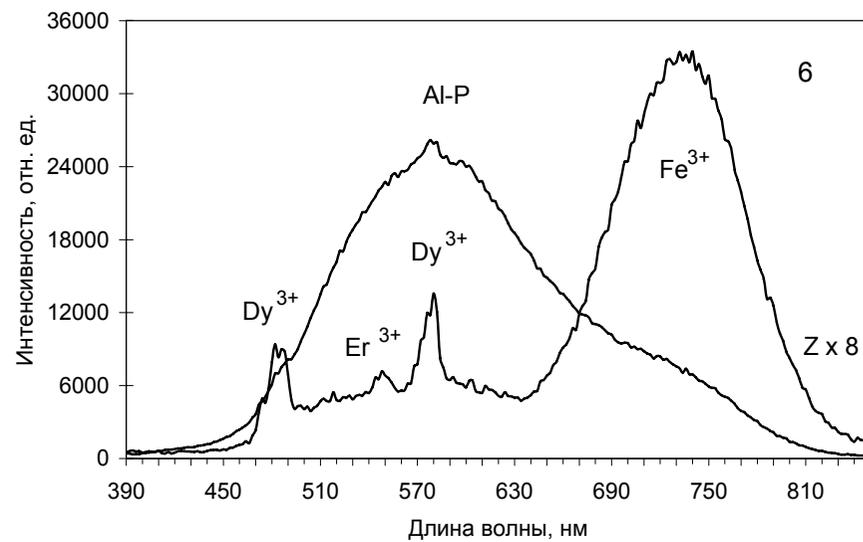
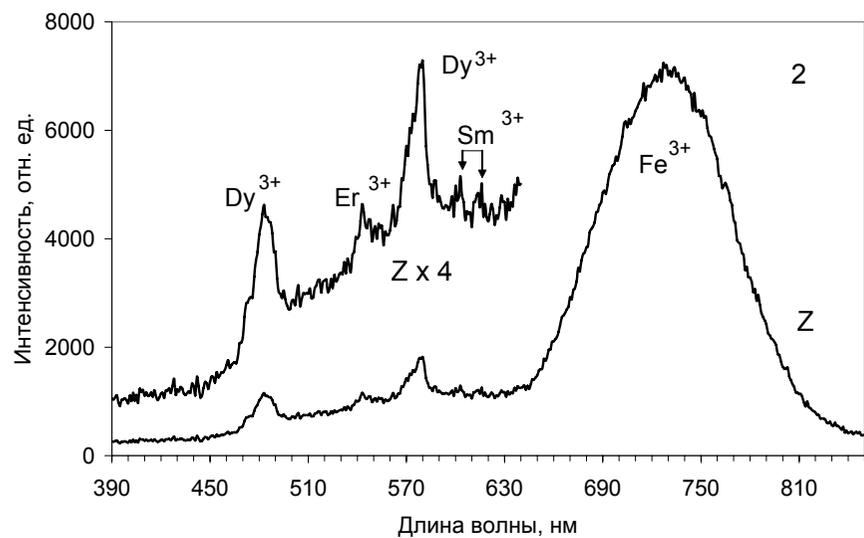
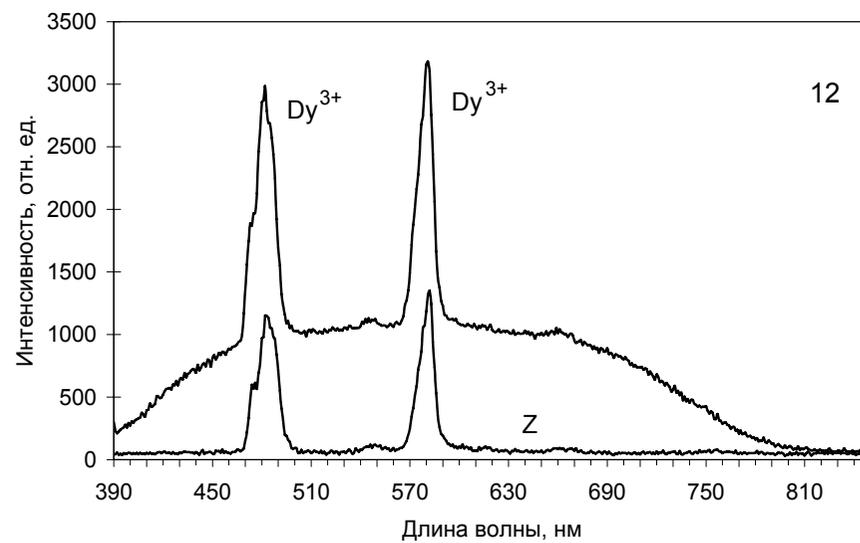
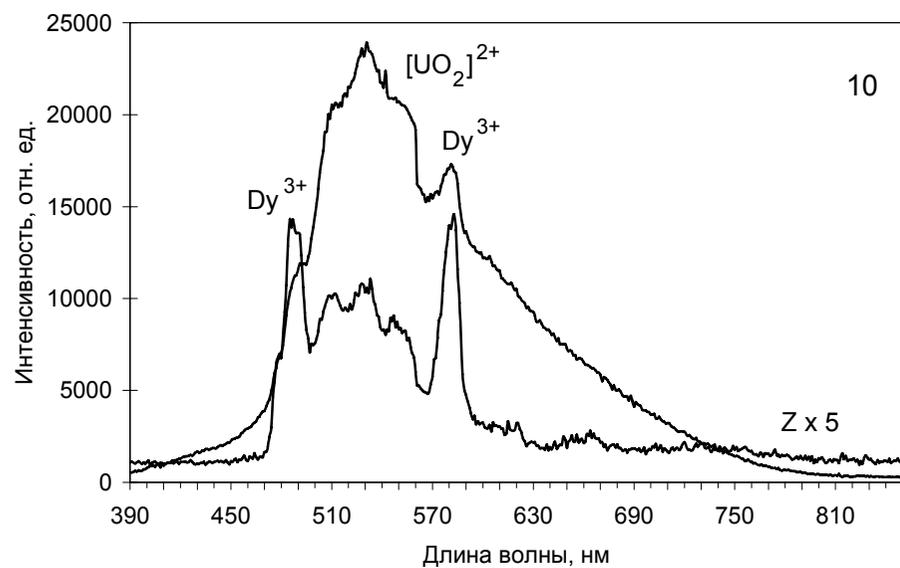
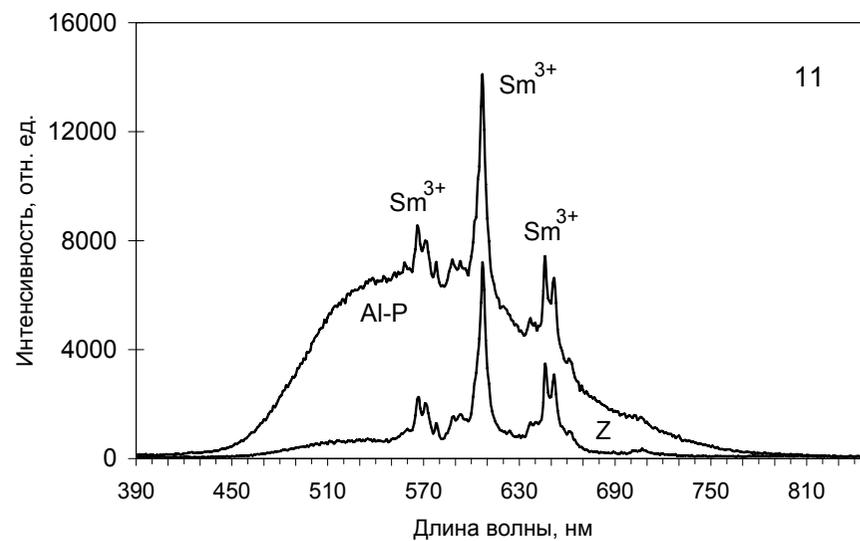
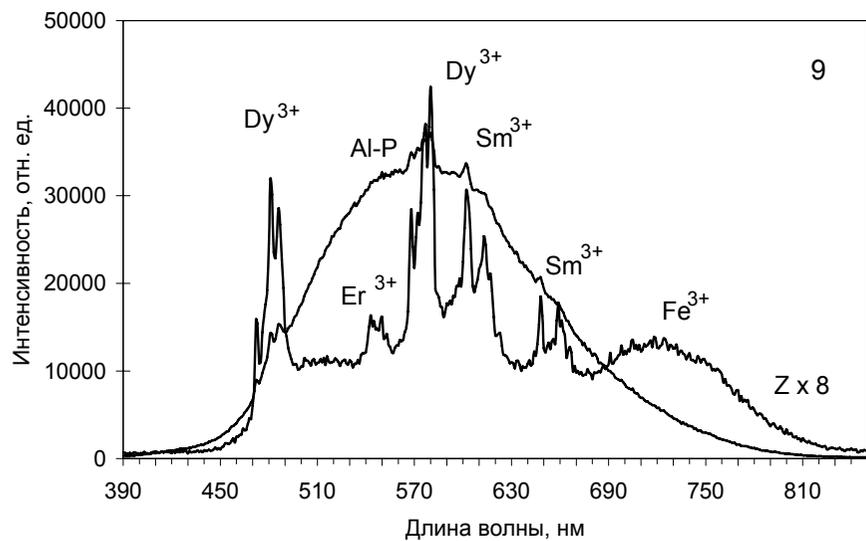


Рис. 2. Спектры люминесценции цирконов. Обозначения см. табл. 1. Спектр с задержкой регистрации на 180 мкс обозначен (Z).



Окончание рис. 2. Спектры люминесценции цирконов. Обозначения см. табл. 1.

Исходя из вышесказанного следует первое защищаемое положение:

1. Разработан аппаратно-методический комплекс, обеспечивающий определение нормированных интенсивностей полос оптически активных центров Dy^{3+} , Sm^{3+} , Al-P и Fe^{3+} , являющихся типоморфными признаками циркона. Комплекс включает методику выполнения измерения локальной лазерной люминесцентной спектроскопии минералов с учетом кинетики затухания и математические алгоритмы получения результатов.

Глава 2. Спектрально-кинетические характеристики центров люминесценции искусственных и природных цирконов при возбуждении излучением лазера на молекулярном азоте

Наиболее распространенные в цирконе ($ZrSiO_4$) изоморфные замещения: Zr на Hf, Th, U, TR и Si - на P и Al. Спектральные характеристики люминесценции центров Dy^{3+} , Sm^{3+} хорошо изучены (Краснобаев и др. 1986). Природа полосы в желтой области до сих пор дискутируется. Однако замещение в кристаллической структуре циркона ионов $2Si^{4+}$ на Al^{3+} и P^{5+} приводит к компенсации зарядов с образованием донорно-акцепторных пар, так что обычно циркон представляет собой «сильно скомпенсированный примесный полупроводник».

Возбуждение люминесценции может быть вызвано не только ультрафиолетовым излучением с энергией, большей межзонного расстояния, но и действием света значительно меньшей энергии: при этом происходит ионизация не основного вещества, а ионов-примесей и вакансий, уровни которых размещаются в запрещенной зоне на некотором расстоянии от зоны проводимости, что требует меньшей энергии для их ионизации. Парное размещение примесных ионов в решетке циркона приводит к тому, что захваченные при возбуждении дырки на акцепторах и электроны на донорах излучательно рекомбинируют с большой вероятностью. Такое донорно-акцепторное излучение происходит в результате разрешенных электрических дипольных переходов при перекрывании волновых функций донора и акцептора. Ш. Шионоя предположил, что доноры и акцепторы распределены в кристалле беспорядочно, вследствие чего излучательная рекомбинация может происходить в любой донорно-акцепторной паре.

Схема люминесценции донорно-акцепторных пар ($ZrSiO_4: Al, P$) выглядит следующим образом: в исходном положении уровни ассоциированных ионов Al^{3+} ($3s^2$) и P^{5+} ($3s^2$) в $ZrSiO_4$ при возбуждении ионизируется $Al^{3+} \rightarrow Al^{4+}$ (образуется дырочный центр ($3s^1$)), затем происходит захват электрона P^{5+} с образованием P^{4+} ($3s^1$) (электронного центра), рекомбинация электрона центра P^{4+} и дырки центра Al^{4+} с испусканием кванта люминесценции и возвращение в исходное состояние.

Вследствие разрешенности переходов обеспечивается высокий квантовый выход люминесценции, а затрата энергии на передачу возбуждения приводит к большому стоксовскому сдвигу, наблюдаемому в спектрах возбуждения, и люминесценции синтезированных расплавленным методом из высокочистых материалов в платиновом тигле цирконов, активированных Al и P, с концентрацией 0,3% в исходной шихте. Значительный стоксовский сдвиг, рассчитанный как разность между энергиями максимумов полос возбуждения и люминесценции синтезированного циркона, равный 2,5 эВ при полуширине на полувысоте 0,37 и 0,40 эВ соответственно, создает энергетический зазор в 1,9 эВ, что не характерно для примесной люминесценции, при которой край спектра возбуждения накладывается на край люминесценции.

Изучены спектральные характеристики люминесценции полосы 570 нм на различных участках кинетики затухания. Спектры ФЛ в режиме временного разрешения с задержкой t_0 относительно возбуждающего импульса от 0 до 350 мкс и длительностью времени регистрации 50 и 100 мкс регистрировались при комнатной температуре. Длительное время затухания исследуемых полос позволило использовать режим счета фотонов для измерения спектров с временным разрешением. В качестве источника импульсов с регулируемой длительностью и задержкой использован генератор импульсов Г5-63, синхронизованный с излучением лазера.

Полученные результаты показали (рис. 3), что при 300 К увеличение задержки регистрации приводит к сдвигу максимума донорно-акцепторной полосы в область низких энергий и уменьшению её ширины, поскольку в его поздней стадии занятыми оказываются преимущественно более глубокие уровни, соответствующие парам большого радиуса, что является одним из ее характерных свойств.

Изучены спектры ФЛ при различных интенсивностях возбуждающего лазерного излучения в постоянной геометрии облучения и регистрации. Интенсивность возбуждающего лазерного излучения изменялась установкой в канале возбуждения светофильтров из набора образцов оптических стекол. Спектры регистрировались в интегральном режиме, преобразовывались в энергетический масштаб и обрабатывались с использованием пакета Origin 6.1 (OriginLab Corporation). На рис. 3 и 4 приведены результаты расчета положения центра полосы и ее полуширина в графической форме. При увеличении уровня оптического возбуждения (рис. 4) максимум желтой полосы слабо сдвигается в область больших энергий. Это также согласуется с донорно-акцепторным происхождением полосы.

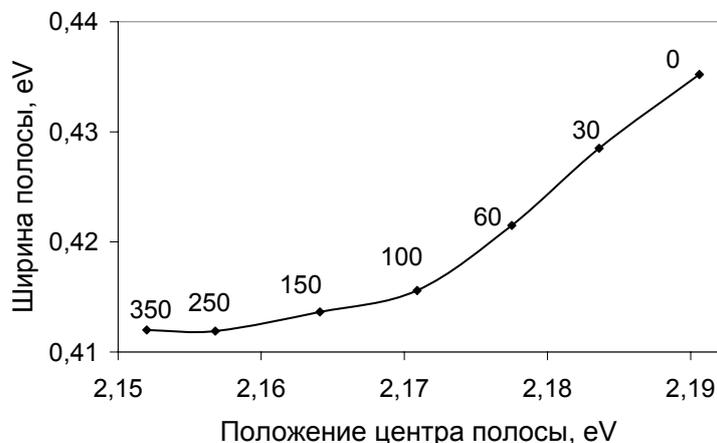


Рис. 3. Зависимость положения центра и ширины полосы Al-P- центра в цирконе от времени задержки регистрации (величина - цифры на графике).

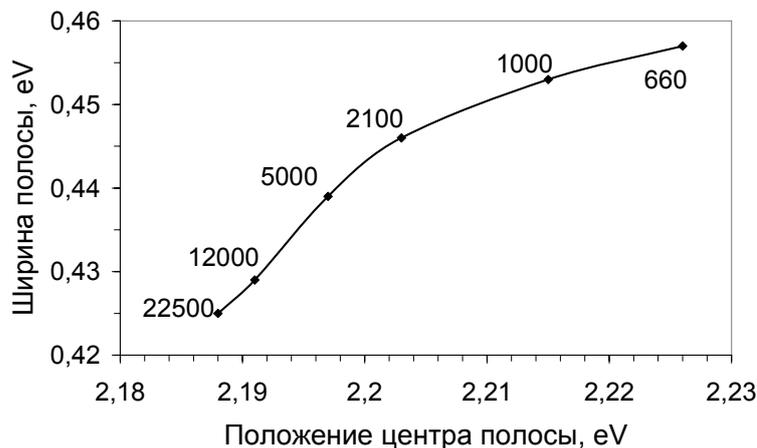


Рис. 4. Зависимость положения центра и ширины полосы Al-P- центра в цирконе от интенсивности возбуждения (величина - цифры на графике).

Разница энергий ширины запрещенной зоны $ZrSiO_4$ 5,9 eV и полосы 2,19 eV значительно превышает типичные значения энергии связи доноров в цирконе. Таким образом, энергетическое положение, кинетические характеристики полосы и влияние уровня возбуждения на ее контур позволяют отнести полосу к донорно-акцепторному излучению. Донором является атом фосфора, а акцептором - алюминий. Таким образом, только в цирконах, обладающих интенсивной желтой люминесценцией, по данным микронного анализа выполненного И.А. Брызгаловым (МГУ), обнаружены одновременно значимые содержания Al и P.

В спектре фотолюминесценции циркона этот центр выступает как донор (источник энергии при фотолюминесценции) полосы, связанной с люминесценцией трехвалентного железа, и как акцептор энергии при рентгенолюминесценции от центра, связанного с дефектами в циркониевой подрешетке.

Для расчета интенсивности люминесценции индивидуальных ионов трехвалентных земель в природных образцах цирконов определены спектрально-кинетические характеристики этих центров в матрице синтетического циркона.

В природных образцах на фоне желтой люминесценции циркона впервые выявлены и идентифицированы линии реабсорбции центра U^{4+} (597, 660 и 691 нм) и Nd^{3+} (580 нм).

Сопоставление спектров поглощения и люминесценции систематизированной коллекции природных цирконов подтвердило наличие двух центров с полосой поглощения в области 38000 см^{-1} (265 нм), один из которых обладает дихроизмом и связан с полосой переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, а второй - с центром Al-P и вследствие донорно-акцепторного механизма рекомбинации не обладает поляризацией.

Анализ активированных образцов показал, что примеси V, Nb, Ta влияют на тонкую штарковскую структуру излучения трехвалентного диспрозия.

Исходя из вышеизложенного сформулировано второе защищаемое положение.

II. Индивидуальными особенностями спектра люминесценции циркона $ZrSiO_4$, отражающими условия его образования, являются нормированные интенсивности полос оптически активных центров Dy^{3+} , Sm^{3+} , Fe^{3+} и Al-P. Люминесценция в желтой области спектра связана с электронными переходами между энергетическими уровнями донорно-акцепторных пар, образованных ионами Al^{3+} и P^{5+} , изоморфно замещающих кремний.

Глава 3. База данных люминесцентных свойств циркона для определения формационной принадлежности оруденения

Исследованы цирконы из представительной коллекции пород из молибден-медно-порфирирового месторождения Эрдэнэт (Монголия) и основных промышленных типов редкометалльно-вольфрам-оловянной формации (Карнаб, Трудовое, Мушистон, Заречное - Средняя Азия и Надежда - Приморье, Россия).

Анализ представительных коллекций цирконов из крупных Катугинское, Улуг-Танзек и Зашихинское (Россия) редкометалльных месторождений и среднего по масштабам оруденения на объекте Абдонг (КНДР) показал, что нарастание интенсивности люминесценции Fe^{3+} и средних и тяжелых РЗЭ в СЛ цирконов происходит параллельно с увеличением степени редкометалльной рудоносности гранитов и отражает общее накопление в последних редких элементов - как люминогенов (Sm^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Al-P, в меньшей степени), так и рудных компонентов - Nb, Ta, Li, Sn и др. Ион Fe^{3+} служит индикатором высокой щелочности гранитоидных систем, с которой напрямую связаны и рудоносность самих гранитов, и появ-

ление в спектрах люминесценции цирконов примесных центров. Характер спектров люминесценции цирконов, прежде всего - проявление в них относительно сильных полос РЗЭ, Fe^{3+} , Al-P, может служить оценочным признаком степени редкометалльной рудоносности гранитных массивов.

Данные, полученные в результате измерения СЛ цирконов кимберлитового и карбонатитового происхождения, а также из некоторых алмазоносных россыпей (более 1000 зерен из ЯАП и ААП и Африки), позволяют заключить, что спектры люминесценции циркона с учетом кинетики затухания оптически активных центров можно уверенно использовать как в качестве поискового критерия кимберлитов, так и дополнительного минералогического критерия, повышающего достоверность научного прогноза наличия коренных месторождений алмаза в районах проявления кимберлитового магматизма.

На основании измерения СЛ каждого зерна из 16 проб (609 зерен циркона), отобранных из шлихов р. Чимидикян (Якутия), с использованием базы данных эталонных цирконов были определены зерна циркона «кимберлитового» и «некимберлитового» генезиса. Доля цирконов алмазоносного генезиса в пробах по люминесцентным данным определялась как отношение количества зерен циркона «кимберлитового» генезиса к «некимберлитовым». В результате проведенной работы показано, что люминесцентные свойства циркона могут быть использованы для расширения возможностей шлихо-минералогического метода поисков при решении ряда прогнозно-поисковых задач (прослеживание потоков рассеяния минералов индикаторов кимберлитов, оконтуривание ореолов с выходом на коренной источник и др.) вместе со ставшими традиционными методами изучения химического состава и статистической обработки анализов минералов - спутников.

Специфичность типов и соотношения нормированных интенсивностей полос в спектрах люминесценции циркона для разных месторождений, а также квазиуни-модальность распределений по отдельным свойствам кристаллов (рис. 5) свидетельствуют о компактности множеств в многомерном пространстве признаков, соответствующих индивидам циркона из объектов определенного формационного типа.

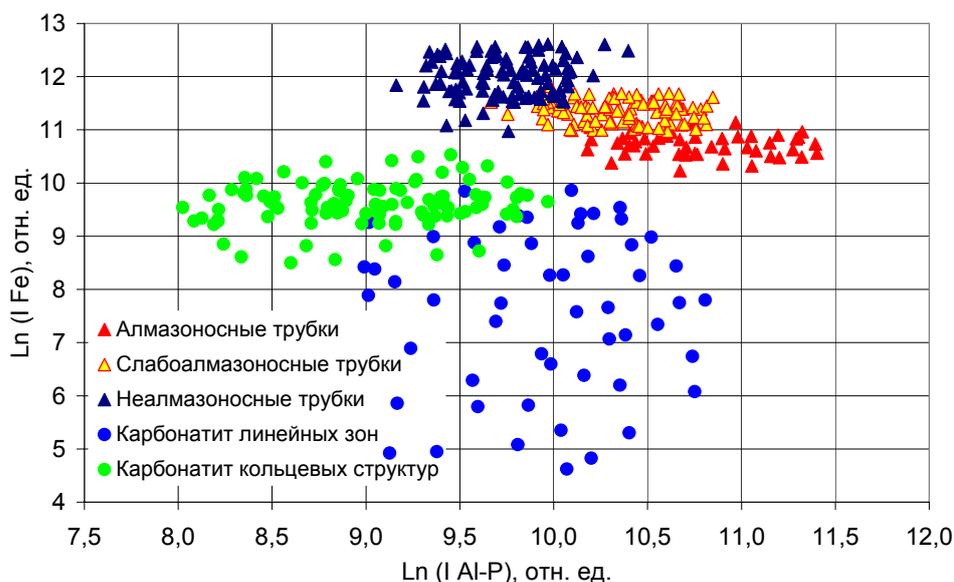


Рис. 5. Распределение цирконов из кимберлитов и карбонатитов в координатах логарифма интенсивности Fe^{3+} , (Al-P)-центров в спектре люминесценции с задержкой регистрации на 180 мкс после импульса лазера.

При построении четырехмерной диаграммы, по осям которой отложены интенсивности полос Al-P, Dy³⁺, Sm³⁺ и Fe³⁺ - дефектов образуется множество точек в виде облаков, занимающих определенное пространственное положение для каждого отдельно взятого месторождения. Однако некоторая часть кристаллов, лежащих в областях пересечения множеств циркона различных месторождений, имеет сходные сочетания значений интенсивности полос, близкие для цирконов этих месторождений. Данные факты позволяют создавать модели циркона месторождений по набору параметров (нормированной интенсивности основных полос Al-P, Dy³⁺, Sm³⁺ и Fe³⁺-центров в спектре люминесценции) и определить вероятность принадлежности индивидов каждому из источников с типичными свойствами. Данный подход основан на методологии так называемых нечетких множеств — вместо однозначного суждения о принадлежности объекта к исследуемому классу дается количественная "оценка степени принадлежности".

Спектроскопическая модель ЛС циркона из пород различного генезиса

Для реализации данного подхода предварительно строят объемные сеточные модели циркона, аппроксимирующие плотность распределения вероятности в пространстве признаков для опорных формационных типов месторождений. С каждым узлом регулярной сетки ассоциирует элементарный участок и вычисленная вероятность принадлежности ему параметров образца. Множество узлов сетки с заданными характеристиками можно рассматривать как модель циркона в исследуемом месторождении. Имея *n*-мерные модели нескольких месторождений, задачу диагностики источника единичных кристаллов можно свести к определению их принадлежности к отдельной модели из множества таковых в этом пространстве. Для корректного определения такой принадлежности необходимо учитывать как минимальное расстояние до модели, так и расстояние, измеряемое по принципу «средней связи». Минимальное расстояние от точки *x* до объекта (объемной модели Ω) определяется по формуле:

$$D_{\min}(x) = \min_{\xi \in \Omega} (r(x, \xi)),$$

где $r(x, \xi) = \|x - \xi\|$ - расстояние между точками *x*, ξ .

Среднее значение расстояния от точки *x* до объекта (объемной модели Ω) рассчитывается как функция

$$D(x) = \int_{\Omega} r(x, \xi) f(\xi) d\xi,$$

где $f(\xi)$ -аппроксимированная плотность распределения вероятности в точке ξ модели.

Автором разработана программа, позволяющая строить модели различных объектов в *n*-мерном пространстве нормированных интенсивностей характеристических полос в спектре люминесценции и определять формационный тип источника циркона или прогнозировать его принадлежность к новому. По минимальному расстоянию от точки *x* до его модели определяются ближайшие по положению объекты. Если это минимальное расстояние больше заданного пользователем, то прогнозируется новый источник. В обратном случае подбирается формационный тип с минимальным средним значением расстояния от точки *x* до его модели, который предположительно и является источником данного кристалла. Тестирование для пяти-, четырех-, трехмерных случаев с целью выбора наиболее информативных признаков показало, что наилучшие результаты определения принадлежности цир-

кона месторождению или формационному типу наблюдаются при использовании модели по всем определяемым дефектам. Увеличение размерности моделей с добавлением интенсивности полос ряда дополнительных центров люминесценции позволяет в отдельных случаях уменьшить области пересечения моделей некоторых объектов одного рудного поля. По полученным моделям легко установить процентное содержание кристаллов с определенным сочетанием структурных дефектов. Положение минерала в месторождении определяет различное соотношение интенсивности полос в спектрах люминесценции циркона в n -мерном пространстве этих параметров. Растяннутость «облаков» в n -мерном пространстве признаков, отличия в процентном содержании кристаллов с теми или иными свойствами свидетельствуют о том, что минералообразование для изученных объектов представляет собой длительный петрологический процесс с различными термодинамическими параметрами и продуктивностью отдельных временных интервалов.

На данном этапе автором созданы модели в виде специализированной базы данных на основе программы управления базами данных ACCESS 2002, входящей в пакет Microsoft Office XP Professional, что позволяет дополнять её новой информацией и оперативно производить расчеты по идентификации рудно-формационного типа, используя связи с программой Excel. Система позволяет даже по единичному люминесцентному анализу циркона высказать суждение о принадлежности рудной минерализации к одному из рудно-формационных типов - классов экспертной системы. Работоспособность моделей по люминесцентным свойствам циркона апробирована на материалах автора и литературных данных.

Использована разработанная в ВИМСе система формирования компьютерных банков данных по твердым полезным ископаемым (Борискин, 2006). Созданные в этой работе индивидуальные классификаторы рудно-формационных и геолого-промышленных типов месторождений, промышленных, минеральных и технологических типов руд значительно облегчили процесс организации компьютерного банка данных по люминесцентным свойствам циркона.

Разработанная база данных позволяет в автоматическом режиме рассчитать нормированные интенсивности характеристических линий в спектре люминесценции циркона, сохранить эти значения и определить формационный тип источника на основании данных по опорным объектам.

Исходя из вышеизложенного, сформулировано следующее защищаемое положение:

III. Создана база данных нормированных интенсивностей полос оптически активных центров Dy^{3+} , Sm^{3+} , Al^{3+} - P^{5+} и Fe^{3+} в спектре люминесценции циркона из пород различного генезиса, используемая для оценки потенциальной алмазности кимберлитов, установления формационного типа источников россыпных месторождений и уточнения поисковых признаков месторождений различного минерального сырья (Mo, Cu, Ta, Nb, Zr, U, Th, PЗЭ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации предлагается решение актуальной научной задачи, заключающееся в создании инструментального способа измерения нормированной интенсивности с определением соотношения характеристических полос в спектрах люминесценции циркона, которые позволяют определять формационную принадлежность редкометалльного оруденения и гранитоидных интрузивов с использованием априорных вероятностных минералого-геохимических моделей распределения ин-

тенсивностей оптически активных центров в спектрах люминесценции циркона.

В итоге выполненных исследований получены следующие результаты.

Создан измерительно-вычислительный комплекс для локальной люминесцентной спектроскопии на базе микроспектрофотометра, лазера и персонального компьютера со стандартной периферией. Использование в качестве связи ЭВМ с физическими объектами типовых модулей САМАС и оригинальных узлов, изготовленных специально с учетом специфики поставленной задачи, а также разработка оригинальной методики и применение высокоскоростного аналого-цифрового преобразователя обеспечили высокие метрологические характеристики устройства и позволили измерять кинетику затухания люминесценции во временном интервале от 500 нс до 40 мс.

На основе оптико-спектроскопического изучения представительной коллекции природного и синтетического циркона экспериментально подтверждено предположение о том, что для каждой минералообразующей обстановки характерны собственные взаимоотношения дополнительных примесей, входящих в структуру минерала и влияющих на стабилизацию центров люминесценции. Это позволило рассматривать изменчивость люминесцентных свойств циркона как генетически обусловленное явление, а изменяющиеся от образца к образцу параметры спектра его люминесценции - как критерий для определения происхождения этого минерала. Примеси V, Nb, Ta влияют на тонкую штарковскую структуру излучения трехвалентного диспрозия.

Для расчета интенсивности полос люминесценции ионов индивидуальных трехвалентных земель в природных образцах цирконов определены спектрально-кинетические характеристики этих центров в матрице синтетического циркона.

Впервые обоснована и экспериментально доказана донорно-акцепторная модель рекомбинационного механизма широкополосного излучения в желтой области спектра с максимумом 570 нм, возникающего в результате электронных переходов между уровнями центров $Al^{3+}-P^{5+}$, изоморфно замещающих кремний в кристаллической решетке циркона. В спектре фотолюминесценции циркона этот центр выступает как донор (источник энергии при фотолюминесценции) полосы, связанной с люминесценцией трехвалентного железа, и как акцептор энергии при рентгенолюминесценции от центра, связанного с дефектами в циркониевой подрешетке.

На фоне желтой люминесценции циркона впервые выявлены и идентифицированы линии реабсорбции центра U^{4+} (597, 660 и 691 нм) и Nd^{3+} (580 нм).

Подтверждено наличие двух центров с полосой поглощения в области 38000 см^{-1} (265 нм), один из которых обладает дихроизмом и связан с полосой переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, а второй - с центром $Al^{3+}-P^{5+}$ и вследствие донорно-акцепторного механизма рекомбинации обладающим слабой поляризацией.

Широкое внедрение ЭВМ в технику физического эксперимента позволило развить и усовершенствовать методы решения некорректных (неустойчивых) задач в спектроскопии, а также разработать алгоритм для расчета интенсивности полос ОАЦ. Для расчетов по данному алгоритму разработана программа, использующая макросы Microsoft Excel 2002 в среде операционной системы Microsoft Windows 2000 Professional. Проведенные измерения показали низкую систематическую погрешность и высокую повторяемость (сходимость) результатов. Анализ результатов расчетов показал значимое различие нормированных интенсивностей характеристических полос в спектре люминесценции цирконов из различных по химизму пород, что позволяет использовать это свойство для типизации цирконов.

Нарастание интенсивности люминесценции Fe^{3+} и средних и тяжелых РЗЭ в спектрах цирконов происходит параллельно с увеличением степени редкометалльной рудоносности гранитов, что отражает общее накопление в последних редких элементов - как люминогенов (Sm^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Al^{3+} - P^{5+} в меньшей степени), так и рудных компонентов – Nb, Ta, Li, Sn и др. Ион Fe^{3+} является индикатором высокой щелочности гранитоидных систем, с которой напрямую связаны и рудоносность самих гранитов, и появление в спектрах люминесценции цирконов примесных центров. Характер спектров люминесценции цирконов прежде всего - проявление в них относительно сильных полос РЗЭ, Fe^{3+} , Al^{3+} - P^{5+} , может служить оценочным признаком степени редкометалльной рудоносности гранитных массивов.

Положение минерала в месторождении определяет различное соотношение интенсивности полос в спектрах люминесценции циркона в n -мерном пространстве этих параметров. Объемные сеточные модели, аппроксимирующие плотность распределения вероятности в этом пространстве для цирконов из отдельных месторождений, позволяют не только устанавливать процентные содержания кристаллов с определенным соотношением интенсивностей ОАЦ, но и являются своего рода идентификационными моделями циркона данного источника.

Использование предложенных идентификационных моделей позволяет оценить степень принадлежности отдельно взятых кристаллов минерала к тому или иному типу рудных проявлений или выявить цирконы, не характерные для данного типа.

На примере кимберлитового поля Центрально-Сибирской субпровинции показана возможность применения результатов люминесцентного исследования цирконов для выделения площадей, перспективных на обнаружение новых коренных месторождений алмазов.

Предлагаемый метод наряду с традиционными подходами может быть использован в методическом арсенале как при научных исследованиях в геологии, так и непосредственно в производстве на различных, в том числе и ранних, стадиях геологоразведочных работ, когда возникает проблема установления рудно-формационного типа прогнозируемого оруденения.

Разработанные оборудование и методики применимы для исследований с использованием и других люминесцирующих минералов – алмаза, апатита, карбонатов, полевых шпатов, титано-тантало-ниобатов, флюорита, шеелита.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Гафт М.Л., Жукова В.А., Рассулов В.А., Раков Л.Т. Природа фотолюминесценции циркона // Минералогический журнал, 1986. т. 8, № 4. С. 74 - 78.
2. Гафт М.Л., Рогожин А.А., Рассулов В.А., Жукова В.А., Многоцентровый характер желтой фотолюминесценции циркона // Минералогический журнал, 1987, т. 9. № 6. С. 63-67.
3. Гафт М.Л., Рассулов В.А., Нуретдинов И.Н. Циркон – селективный детектор нейтронов и α -частиц / Труды VI Всесоюзного симпозиума. Львов: 1988.
4. Рассулов В.А., Рогожин А.А., Гафт М.Л., Горобец Б.С. Люминесцентно-спектральные характеристики наиболее распространенных минералов при возбуждении ультрафиолетовым лазером // Записки Всесоюзного минералогического общества, 1988, вып. 4. С. 474 - 479.
5. Бессмертный А.К., Васильев Н.А., Воевода В.М., Волков К.Г., Назарян А.А., Гафт М.Л., Рассулов В.А. Применение лазерно-флуоресцентного метода для дис-

танционного обнаружения минерала шеелита на поверхности земли // Передовой научно–производственный опыт, рекомендуемый для внедрения в геологоразведочной отрасли. Вып. 6. М.: ВИЭМС, 1989, С. 24 – 29.

6. Гафт М.Л., Бершов Л.В., Рассулов В.А. Перспективы использования для поисково-оценочных и эксплуатационных работ на олово и цирконий люминесценции минералов при возбуждении лазером / Доклады советских геологов на 28 сессии Междунар. геол. конгр., Минералогия. (Труды Геологического конгресса). Вашингтон, июль, 1989. М. 1989. - С. 118 - 125.

7. Гафт М.Л., Рассулов В.А., Литвинцев Э.Г. и др. Применение люминесценции минералов при возбуждении лазером для крупнокусковой сепарации руд. // Передовой научно – производственный опыт, рекомендуемый для внедрения в геологоразведочной отрасли. Вып. 11. М.: ВИЭМС, 1989. С. 39 – 53.

8. Гафт М.Л., Рассулов В.А., Павловский А.Б., Горобец Б.С. Опыт и перспективы применения дистанционного лазерно-люминесцентного зондирования при поисково-оценочных и эксплуатационных работах на оловорудных объектах // Разведка и охрана недр, 1989.

9. Жук С.В., Рассулов В.А. Лазерно-люминесцентное определение сурьмы в природных и сточных водах / М.: ВИМС, 1999. С. 39-42.

10. Скоробогатова Н.В., Морошкин В.В., Сидоренко Г.А., Рассулов В.А. Люминесценция титано-тантало-ниобатов. Тез. докл. Междунар. симпоз. "Стратегия использования и развития сырьевой базы редких металлов России в XXI веке", М. Минист. прир. ресурсов и др. 1998. С. 354-355.

11. Скоробогатова Н.В., Морошкин В.В., Сидоренко Г.А., Рассулов В.А., Горжевская С.А. Люминесценция титано-тантало-ниобатов. // ЗВМО, 2000, № 4. С. 75-80.

12. Рассулов В.А. Время-разрешенная лазерно-люминесцентная (ВР ЛЛ) спектроскопия цирконов /Тезисы докладов научно-практ. конф. Прикладная минералогия в решении проблем прогнозирования, поисков и оценки месторождений полезных ископаемых. М.: ВИМС, 2001. С. 39.

13. Смирнова Т.А., Рассулов В.А. Лазерная время-разрешенная спектроскопия природных цирконов: первые данные для хромититов мантийных ультрамафитов офиолитовых комплексов. / Тезисы докладов научно-практ. конф. Прикладная минералогия в решении проблем прогнозирования, поисков и оценки месторождений полезных ископаемых. М.: ВИМС, 2001. С. 51.

14. Smirnova T. A., Rassulov V. A. Laser-induced time-resolved luminescence spectroscopy of natural zircon: first evidence from ofiolite chromitites // Bull. Liaison Soc. fr. mineral. et cristallogr. 2001. P. 109-110.

15. Gaft M., Panczer G., Rassulov V., I. Shinno. Broad-band luminescence in natural zircon. // VI International conference “ New Ideas in Earth Sciences” Abstracts. В 2. Moscow, 2003. P. 93.

16. Лупашко Т.Н., Цымбал Ю.С., Рассулов В.А. Особенности фотолюминесценции и возможные коренные источники цирконов из россыпей Украинского щита /Тезисы докладов XIII Международного совещания "Россыпи и месторождения кор выветривания: факты, проблемы, решения". Пермь, 22-26 августа 2005 г. / Пермский ун-т. 2005. 360 с.

17. Рассулов В.А. Локальная лазерная с учетом кинетики затухания люминесцентная спектроскопия минералов (на примере циркона) / Методические рекомендации № 156. М.: ВИМС, 2005, 16 с.

18. Сидоренко Г.А., Чистякова Н.И., Чуканов Н.В., Наумова И.С., Рассулов В.А.

Калькурмолит: новые данные о составе и строении минерала. / Новые данные о минералах. Вып. 40. М.: ЭКОСТ, 2005. С. 29 - 36.

19. Рассулов В.А. Спектрально-кинетические характеристики циркона из пород различного генезиса. Тезисы докладов совещании «Титано-циркониевые месторождения России и перспективы их освоения», М.: ИГЕМ, 2006.
20. Осипенко А.Б., Сидоров Е.Г., Шевченко С.С., Конилов А.Н., Рассулов В.А., Рудашевский Н.С. Геохимия и U-Pb геохронология цирконов из гранатовых амфиболитов п-ва Камчатского мыса (Восточная Камчатка) // Геохимия, 2007, №3. С. 1-9.
21. Бескин С.М., Морошкин В.В., Рассулов В.А. Люминесцентные свойства плагиоклазов разноформационных гранитов из главных типов их серий, проявленных в салических геоблоках. // ЗВМО, 2007, № 3. С. 126-136.
22. Shlyakhtina A.V., Levchenko A.V., Abrantes J.C.C., Bychkov V.Yu., Korchak V.N., Rassulov V.A., Larina L.L., Karyagina O.K., Shcherbakova L.G. Order–disorder phase transitions and high-temperature oxide ion conductivity of $\text{Er}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.096$) // Materials Research Bulletin 42. 2007. P. 742–752.
23. Рассулов В.А. Донорно-акцепторная модель желтой люминесценции циркона /Тезисы докладов годовичного собрания РМО, «Минералогические исследования и минерально-сырьевые ресурсы России». Москва. 8-11 октября 2007 г. С. 89-92.
24. Рассулов В.А., Мацюк С.С. Люминесцентные свойства цирконов из кимберлитов и родственных им пород /Тезисы докладов годовичного собрания РМО, «Минералогические исследования и минерально-сырьевые ресурсы России». Москва, 8-11 октября 2007 г. С. 92-95.
25. Рассулов В.А., Рассулов А. В. Вероятностные модели цирконов на основе базы данных нормированных интенсивностей полос оптически активных центров в спектре люминесценции. /Тезисы докладов годовичного собрания РМО, «Минералогические исследования и минерально-сырьевые ресурсы России». Москва, 8-11 октября 2007 г. С. 95-98.
26. Рассулов В.А., Ханчар Д.М. Влияние примесей V, Nb и Ta на тонкую структуру спектров люминесценции Dy^{3+} в цирконе. /Тезисы докладов годовичного собрания РМО, «Минералогические исследования и минерально-сырьевые ресурсы России». Москва, 8-11 октября 2007 г. С. 99-102.
27. Хмельков А.М., Рассулов В.А. Использование люминесценции цирконов при прогнозе и поисках кимберлитов / Тезисы докладов годовичного собрания РМО, «Минералогические исследования и минерально-сырьевые ресурсы России». Москва, 8-11 октября 2007 г. С. 161-164.