

УДК 549.548.32

ЕЛЕКТРОННО-ДІРКОВІ ПАРАМАГНІТНІ ЦЕНТРИ У КВАРЦІ – ІНДИКАТОРИ УМОВ ЙОГО УТВОРЕННЯ

А. Калініченко¹, Д. Возняк^{1,2}, О. Калініченко¹, В. Павлишин³, М. Багмут¹

¹*Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення НАН України
03680 м. Київ, просп. акад. Палладіна, 34
E-mail: kalinichenko@igmof.gov.ua*

²*Інститут прикладної фізики НАН України
40030 м. Суми, вул. Петропавлівська, 58*

³*Київський національний університет імені Т.Г. Шевченка
03022 м. Київ, вул. Володимирська, 90*

Досліджено типи і концентрації парамагнітних центрів у зональному та інших кристалах кварцу з пегматитових тіл. З'ясовано, що концентрації електронних E_1' -центрів і діркових O_2^{3-} -центрів відображають температуру кристалізації кварцу, рН і хімічний склад мінералоутворювального флюїду. Виявлено, що між концентраціями електронних і діркових центрів по зонах кристала кварцу є кореляційні залежності, які відрізняються для α - і β -кварцу.

Ключові слова: кварц, генерації кварцу, умови утворення, парамагнітні центри, електронний парамагнітний резонанс.

Кварц – один з найпоширеніших мінералів земної кори. Він у великих кількостях міститься в багатьох магматичних, метаморфічних і осадових породах, трапляється як вторинний мінерал, утворюючи цемент осадових порід. Також кварц є одним із найстійкіших мінералів стосовно розчинів, які діють на нього, та інших агентів звітрювання [7]. Це зумовлює постійний інтерес до виявлення типоморфних особливостей кварцу щодо умов його утворення. З'ясовано, що входження ізоморфних домішок (Al, Ti, Ge), які виявляються у спектрах електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) як відповідні парамагнітні центри, прямо корелює з температурою утворення кварцу [1, 10–12, 14 та ін.]. Парамагнітні центри (ПЦ) у кварці інколи використовують як типоморфні ознаки золоторудної й радіоактивної мінералізації [3, 4, 9 та ін.].

Дані про роль структурних дефектів (кисневі й катіонні вакансії) у відтворенні температури кристалізації кварцу не такі однозначні. Наприклад, вважають, що концентрація кисневих вакансій (парамагнітні центри E_1') не залежить від умов генезису кварцу і може бути застосована для визначення палеодози мінералу [13].

Ми мали на меті дослідити типи і концентрації електронно-діркових центрів, які відображають структурні дефекти (кисневі й катіонні вакансії) у взірцях зонального кристала кварцу, умови утворення якого добре відтворені, виявити залежності між параметрами ПЦ й умовами формування мінералу.

Головний об'єкт вивчення – пластина кварцу (рис. 1), вирізана паралельно до площини основного ромбоєдра зонального кристала із занірка пегматиту Волині.

Він вирізняється високим рівнем даних про умови формування у температурному інтервалі від ~ 600 до $240\text{--}230$ °С. На рис. 1 показано схему відбору зрізів у зональному кристалі кварцу.

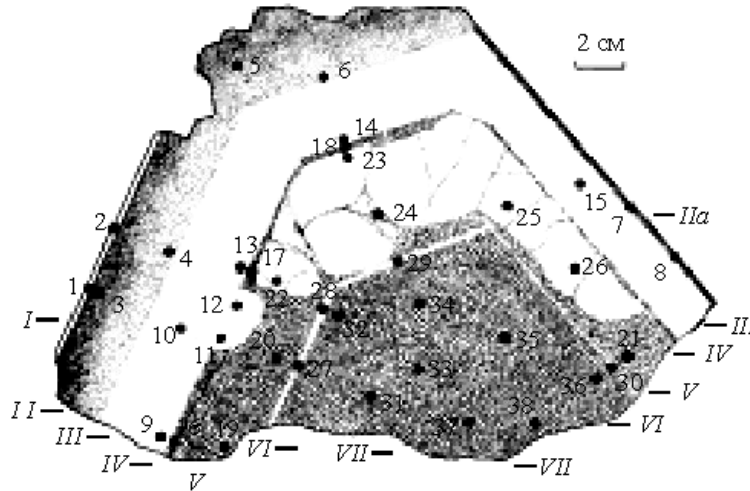


Рис. 1. Схема відбору зрізів у зональному кристалі кварцу (цифри відповідають їхнім номерам).

Зональність кристала відображена різним забарвленням мінералу (від безбарвного, димчастого до моріону) та густою сіткою залікованої інверсійної тріщинуватості. Цей характерний різновид мінералу назвали стільниковим. Його утворення пов'язують із залікуванням густої сітки інверсійної тріщинуватості, що виникла внаслідок великої швидкості поліморфного переходу високотемпературної (β) модифікації кварцу у низькотемпературну (α) [8]. Низькотемпературна модифікація виявляється внаслідок метастабільного $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу на еволюційному етапі зміни PT -параметрів пегматитоутворення. Однак трапляються випадки поліморфного $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу, який не супроводжується виникненням густої інверсійної тріщинуватості [6].

Ми визначали концентрації ПЦ по зонах монокристала кварцу, структура зон якого й умови їхнього утворення наведені в працях [5, 8]. У пластині кварцу виділено сім зон у напрямі від низько- до високотемпературних [5], причому за даними ЕПР зону II можна розділити на ділянки II і IIa (див. рис. 1): I – пізній безбарвний кварц; II – темно-димчаста зона (по периферії до моріону); IIa – ділянка зони II, яка кристалізувалась зі швидкістю, що в десять разів менша, ніж у зони II; III – ясно-димчаста зона; IV – зона (0,5–4,0 мм) стільникового опалесцентного кварцу, що безпосередньо межує з низькотемпературною модифікацією мінералу; V – стільниковий різновид мінералу з ділянкою, яка не розбита густою сіткою інверсійної тріщинуватості; VI – примітна димчаста зона стільникового кварцу товщиною 3–4 мм, що вирізняється дещо більшими стільниками; VII – центральна стільникова зона.

Зони I–III – первинного α -кварцу, решта зон – його параморфоza по β -кварцу. Після кристалізації зони II була перерва в рості кристала і його часткове розчинення [8].

Крім того, вивчали ПЦ стільникового кварцу з інших регіонів поширення занірковок пегматитів (Монголія, Казахстан, Росія) та взірці α -кварцу, що контактував з ним. Досліджено такі взірці β -кварцу інших пегматитів: 39 – пегматит Золотої гори (Східне Забайкалля, РФ); 40 – пегматит Акжайляу (Казахстан); 41 – пегматит № 1, Бектау-Ата (Казахстан); 42 – стільникоподібний кварц, пегматит № 12, Каїб (Казахстан); 43 – димчастий різновид стільникового кварцу, пегматит Кенту (Казахстан); 44 – димчастий стільниковий кварц, пегматит Монголії; 45 – димчастий α -кварц на контакт з стільниковим різновидом № 44; 46 – пегматит Писарівки (Волинь); 47 – пегматит півночі Краївщини (Волинь); 48 – димчастий α -кварц на контакт з стільниковим № 47; 49 – пегматитове тіло (п. т.) 19, північ Краївщини (Волинь); 50 – стільниковий кварц кварцового ядра, п. т. 303, Дворище (Волинь); 51 – кристал занірка, п. т. 303, Дворище (Волинь); 52 – кристал-велетень (1,8 т), п. т. 402, Дворище (Волинь).

Головним методом дослідження був ЕПР. Спектри ЕПР реєстрували на радіоспектрометрі РЭ-1306 у трисантиметровому діапазоні електромагнітних коливань за кімнатної температури. Природне опромінення зумовлює появу в кварці ПЦ різних типів, які виявляються в спектрах ЕПР. Для їхнього виявлення часто необхідні певні умови (низька температура, нагрівання, рентгенівське або γ -опромінення) [2, 5, 11, 13 та ін.]. Записували спектри вихідних, γ - і термоактивованих взірців. Досліджували низку ПЦ з наведеними нижче параметрами, для структури яких запропоновано такі моделі:

- D -центр ($g_{\parallel} = 2,049$), модель не визначено [13];
- $O_2^{3-}(H^+)$ ($g_{\parallel} = 2,031$) – катіонна вакансія, приводить до захоплення двома іонами кисню дірки [2], яка взаємодіє з іоном H^+ , що перебуває поблизу в каналі структури кварцу;
- $O_2^{3-}(Al^{3+})$ ($g_{\parallel} = 2,034$) – аналог $O_2^{3-}(H^+)$ з Al^{3+} у сусідньому тетраедрі;
- E_1' ($g \sim 2,000$) – аніонна вакансія Si–□–Si, яка захопила електрон; цей центр є точковим дефектом в α -кварці. Вважають, що електронні центри E_1' існують у трьох станах, і виконується рівняння [13]

$$E_1^{\circ} = E_1' + E_1'', \quad (1)$$

де E_1° – діамагнітний передцентр – киснева вакансія без електронів; E_1' – парамагнітний центр – киснева вакансія, яка захопила один електрон; E_1'' – діамагнітний центр – киснева вакансія, яка захопила два електрони зі спареними спінами;

- E_2' ($g \sim 2,000$) – аніонна вакансія Si–□–Si, що захопила електрон, поблизу якої є іон H^+ ;
- E_4' ($g \sim 2,000$) – аніонна вакансія Si–□–Si, що захопила електрон, на більшій відстані від якої, порівняно з центром E_2' , є іон H^+ .

Спектри ЕПР усіх взірців є типовими для кварцу, а про кількість компонент у спектрі свідчать параметри, відображені на рисунках і в таблицях.

Крім вихідних взірців, аналізували кількість центрів у γ - і термоактивованих взірцях. Нижче використано такі позначення нижнього індексу: 0 або вих. – вихідний взірець; без індексу або γ – опромінення дозою $D^{\gamma} = 0,15$ МГр за кімнатної

температури; Т – наступне прогрівання опроміненого взірця при $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 15 хв; Т γ – повторне опромінення прогрітого взірця $D^{\gamma} = 1\text{ МГр}$ за кімнатної температури.

Продуктування E_1' -центрів у кварці значно залежить від попередньої обробки взірця (рис. 2). Ці центри з'являються після 15 хв прогрівання при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ у недеформованому взірці, попередньо опроміненому за кімнатної температури.

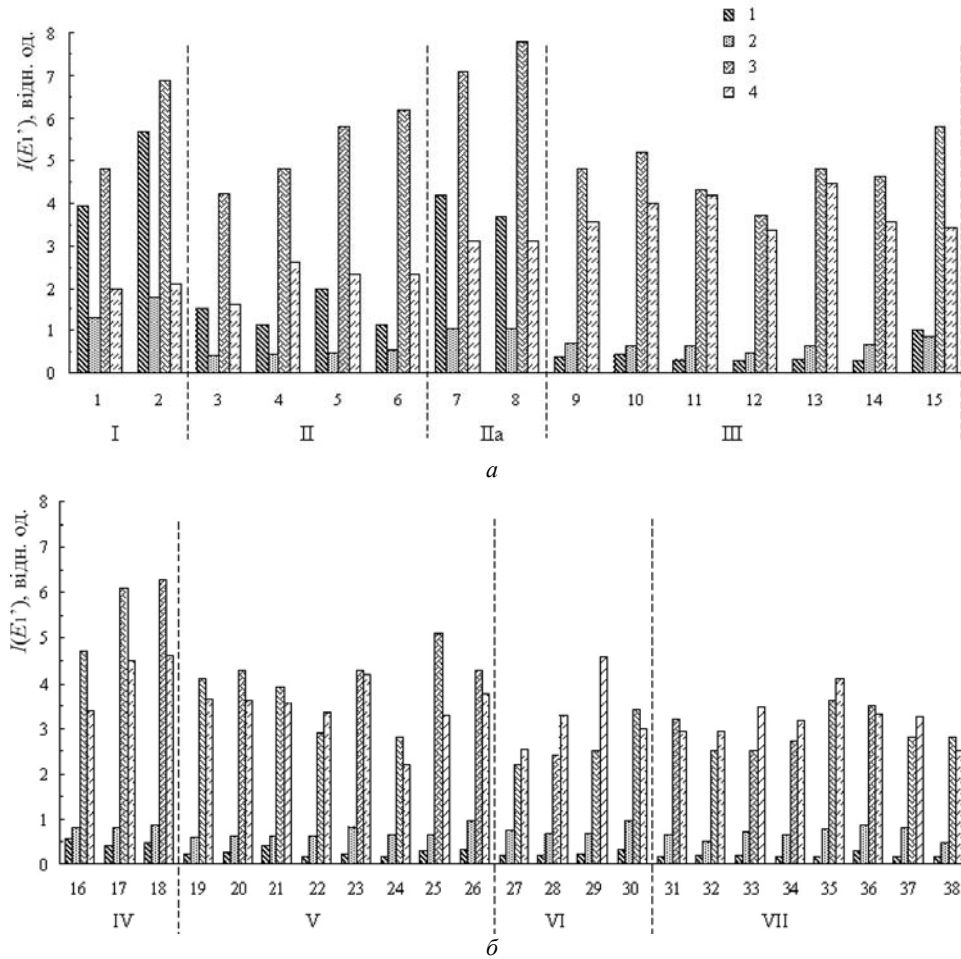


Рис. 2. Інтенсивність сигналу ЕПР від E_1' -центрів залежно від радіаційної і термічної обробки взірців по зонах кристала в α - (а) і β -кварці (б):

1 – вихідний взірець; 2 – опромінення дозою $D^{\gamma} = 0,15\text{ МГр}$ за кімнатної температури; 3 – подальше прогрівання опроміненого взірця при $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ упродовж 15 хв; 4 – повторне опромінення прогрітого взірця дозою $D^{\gamma} = 1\text{ МГр}$ за кімнатної температури.

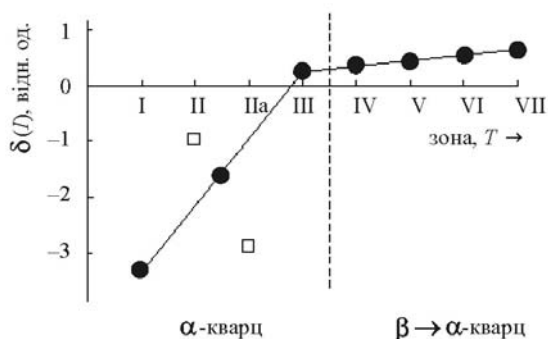
Концентрації центрів E_1' залежно від радіаційної й термічної обробки по зонах кристала показані на рис. 2. Як бачимо, γ -опромінення по-різному впливає на інтенсивність центра E_1' у взірцях кварцу з різних зон. У вихідних взірцях простеже-

но монотонне зменшення концентрації цього центра в разі переходу від низько- до високотемпературних зон. Причому в α -кварці вузька смуга (зона Па), зростання якої було загальмоване, містить набагато більше цих центрів, ніж широка смуга подібної зони (зона П). У широкій смузі світлого кварцу (зона III) кількість цих центрів ще менша. Цією смугою закінчується α -кварц. У цьому напрямі інтенсивність сигналу ЕПР від центра E_1' зменшилась майже у десять разів.

У перехідній зоні IV простежено незначне зростання інтенсивності сигналу ЕПР від цього центра, а потім знову зменшення в разі переходу до більш високотемпературних зон (див. рис. 2).

Лабораторне γ -опромінення α -кварцу приводить до зменшення інтенсивності сигналу ЕПР від центра E_1' , і це зменшення тим помітніше, чим нижча температура кристалізації (див. рис. 2). Однак від зони III у випадку додаткового γ -опромінення сигнал ЕПР від цього центра ($E_1'\gamma$) збільшується. Зазначимо, що є прямий кореляційний зв'язок між різницею середніх концентрацій по зонах γ -активованих і вихідних E_1' -центрів, $\delta(I) = I(E_1'\gamma) - I(E_1')$, і температурою утворення кварцу (рис. 3).

Рис. 3. Залежність різниці середніх інтенсивностей E_1' -центрів у γ -активованих і вихідних взірцях $\delta(I) = I(E_1'\gamma) - I(E_1')$ від температури утворення кварцу по зонах кристала.



Характерно, що для α -кварцу ця різниця від'ємна, а для β – додатна. Закономірності, одержані щодо зонального кристала кварцу, виконуються практично для всіх взірців кварцу з інших пегматитових тіл (табл. 1). Наприклад, взірці β -модифікації потрапляють у поле високотемпературного кварцу (див. рис. 3), а взірці α -кварцу – у поле низькотемпературного кварцу. Лише для взірців 47 і 48 $\delta(I) \approx 0$, тобто ці взірці утворились за температури, близької до температури інверсійного переходу для кварцу (573 °C).

Інтенсивність сигналу від центра E_1' завжди збільшується після термоактивації взірців при 300 °C [13]. Це правило виконується для досліджуваної серії взірців кварцу з деякими відмінностями (див. рис. 2). Термоактивація низькотемпературного кварцу зони I приводила до зростання концентрації E_1' -центрів усього на 20 % порівняно з вихідними взірцями. У взірцях із зон II–V концентрації термоактивованих центрів зросли у 2, 4, 11, 12 і 15 разів, відповідно. У вузькій смузці стільникового кварцу зони VI простежено деяке сповільнення темпів зростання (11 разів), яке знову відновлюється в центральній стільниковій зоні VII для взірців до 38 включно (17 разів). Отже, для всіх цих взірців зафіксована обернена кореляційна залежність між концентрацією центрів E_1' і $E_1'_{T}$.

Таблиця 1

Концентрація парамагнітних центрів у кварці з інших пегматитових тіл

Номер взірця	Інтенсивність сигналу ЕПР від центра											
	E_1'	O_2^{3-} (H^+)	O_2^{3-} (Al^{3+})	D	E_1'	O_2^{3-} (H^+)	O_2^{3-} (Al^{3+})	D	E_1'	O_2^{3-} (H^+)	O_2^{3-} (Al^{3+})	D
	D_1^{γ}				$D_1^{\gamma} + T_1$				$D_1^{\gamma} + T_1 + D_2^{\gamma}$			
39	2,68	0,68	0,77	0,40	7,90	0,26	0,84	–	4,58	6,80	1,18	0,35
40	0,84	–	0,40	–	2,25	0,40	–	–	4,85	1,11	0,94	0,14
41	1,13	–	0,84	0,22	3,14	0,50	0,17	–	4,48	1,14	1,00	0,17
42	0,35	0,22	0,38	0,18	4,00	0,25	0,64	–	3,64	0,56	0,35	0,18
43	1,02	0,13	0,21	0,08	5,10	0,13	0,44	–	4,37	0,29	0,26	0,23
44	0,51	0,27	0,59	0,27	3,90	0,58	0,53	–	2,62	5,50	1,70	0,48
45	1,77	–	0,71	0,20	6,85	0,46	0,28	–	4,15	0,66	0,66	0,17
46	0,66	0,28	0,49	0,22	3,90	0,43	0,43	–	2,21	4,63	1,59	0,47
47	0,65	0,52	0,69	0,35	6,00	0,26	1,10	–	3,75	2,57	0,60	0,26
48	0,74	0,49	0,60	0,37	6,80	0,23	1,37	–	3,57	2,17	0,51	0,26
49	0,63	–	0,74	0,25	2,00	0,56	–	–	3,64	1,07	1,06	0,23
50	0,65	0,11	0,26	0,10	5,00	0,32	0,27	–	2,33	3,79	1,23	0,43
51	0,42	0,33	0,33	0,13	3,80	0,27	0,49	–	2,14	4,41	1,03	0,35
52	0,38	0,26	0,77	0,17	4,00	0,37	0,80	–	2,35	3,56	0,90	0,30

Примітка. $D_1^{\gamma} = 1,5 \cdot 10^5$ Гр; $D_2^{\gamma} = 10^6$ Гр; $T_1 = 300$ °С.

Для взірців з інших пегматитів, починаючи з 39, концентрація радіаційних центрів E_1' у разі термоактивації збільшується, проте обернена кореляційна залежність виконується (див. табл. 1).

Особливості розподілу E_1' -центрів простежуються й у випадку повторного γ -опромінення (центри $E_1'_{T\gamma}$). Концентрація $E_1'_{T\gamma}$ -центрів більша від концентрації $E_1'_{\gamma}$ -центрів у зоні I на 25 %, у ділянках II і Па – приблизно в три і чотири рази, відповідно. У зонах III–V це перевищення зросло до п'яти разів, але концентрація $E_1'_{T\gamma}$ -центрів була меншою від концентрації $E_1'_{T}$ -центрів. У центральних зонах VI і VII перевищення становило чотири рази, що більше від концентрації термоактивованих центрів на 25 і 10 %, відповідно (див. рис. 2). У кварці з інших пегматитів такі закономірності зареєстровано, проте з іншим числовим перевищенням концентрації центрів $E_1'_{T\gamma}$ над $E_1'_{\gamma}$.

Концентрація $O_2^{3-}(H^+)$ -центрів з різних зон кристала кварцу змінювалась нерівномірно, як з номером зони, так і в разі термо- й γ -активації. У взірцях кварцу із зон I–II сигнали від центрів $O_2^{3-}(H^+)$ і $O_2^{3-}(H^+)_{\gamma}$ не виявлені, а сигнали центрів $O_2^{3-}(H^+)_{T}$ і $O_2^{3-}(H^+)_{T\gamma}$ були низької інтенсивності, причому $I(T)$ перевищувала $I(T\gamma)$ у 4, 2 і 1,6 рази, відповідно (у дужках зазначена активація взірців). У взірцях із зон III і IV співвідношення інтенсивностей між цими центрами пропорційне γ - і термоактивації: $I(T\gamma) > I(T) > I(\gamma) > I(\text{вих.})$. Останнім трьом зонам властиве деяке збільшення сигналів ЕПР від E -центрів у разі γ -активації і значне зростання у випадку повторної γ -активації: $I(T\gamma) \gg I(\gamma)$. Однак взірці з цих зон розрізняються за дією термоактивації – під час прогрівання опромінених взірців із зони V концентрація центрів $O_2^{3-}(H^+)$ не змінюється, а із зон VI і VII – ці центри рекомбінують.

Зазначимо, що під час кристалізації цього кристала кварцу відбулися зупинка й часткове розчинення (взірці 11, 12), що відображено в максимальних концентраціях $O_2^{3-}(H^+)_{T\gamma}$ -центрів для цих взірців (рис. 4). Це означає, що концентрація цих центрів є показником рН мінералоутворювального флюїду. Залежність концентрації O_2^{3-}

(H^+)-центрів у взірцях кварцу з різних зон після максимальної активації відображає криву фазового $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу (див. рис. 4).

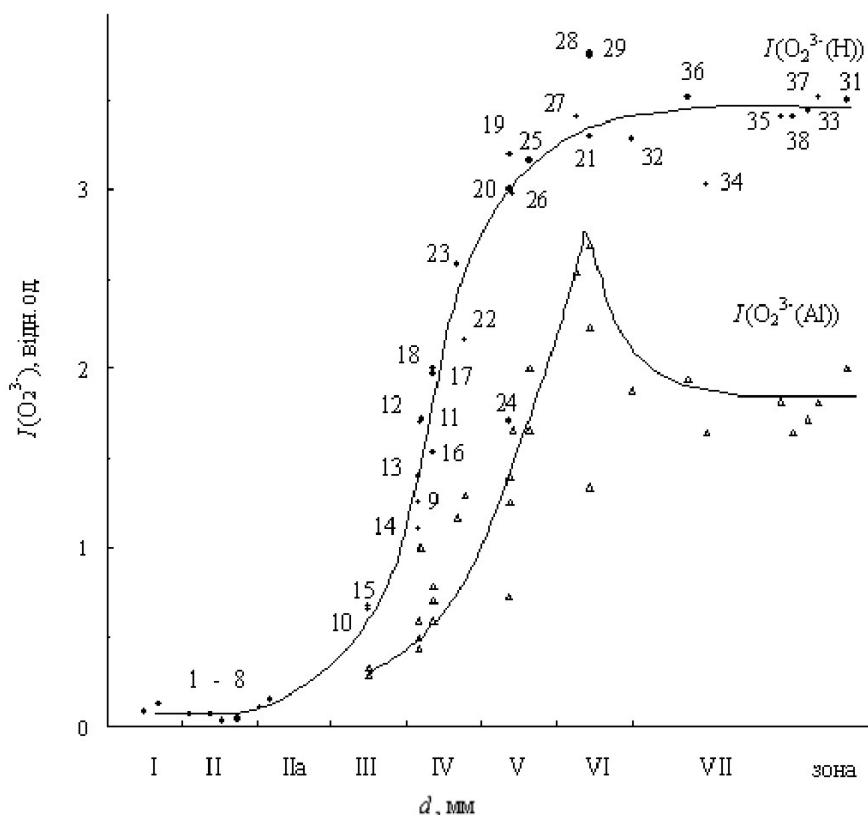


Рис. 4. Інтенсивності сигналів ЕПР від центрів $\text{O}_2^{3-}(\text{H})_{\text{T}\gamma}$ і $\text{O}_2^{3-}(\text{Al}^{3+})_{\text{T}\gamma}$ по зонах кристала залежно від відстані до краю зони.

Взірці кварцу з інших пегматитових тіл мали значні коливання концентрацій $\text{O}_2^{3-}(\text{H}^+)$ -центрів (див. табл. 1), однак після повторної γ -активації їхні модифікації, визначені за іншими критеріями, збігаються з модифікаціями, показаними на рис. 4.

Для концентрації $\text{O}_2^{3-}(\text{Al}^{3+})$ -центрів з різних зон кристала кварцу простежено такі закономірності. У вихідних взірцях цих центрів нема. У взірцях кварцу із зон I–II сигналів від цих центрів нема після будь-якої активації. У взірцях із зон III–VII центри $\text{O}_2^{3-}(\text{Al}^{3+})$ наявні після всіх трьох типів активації. У кварці з зони III концентрації цих центрів після максимальної активації приблизно однакові, проте з зони IV ця концентрація після прогрівання зменшується приблизно наполовину порівняно з опроміненими взірцями (тобто під час відпалювання відбувається часткова рекомбінація центрів). У взірцях із зон V–VII концентрація цих центрів в опромінених і прогрітих після опромінення взірцях приблизно однакова, а після повторного опромінення значно зростає – приблизно в два, три–чотири і два–три рази, відповідно: $I(\gamma) \approx I(\text{T}) \ll I(\text{T}\gamma)$. Отже, у цих взірцях кварцу під час опромінення утворились досить стабільні радіаційні центри, які не рекомбінували в разі від-

палювання, а у випадку повторного опромінення радіаційні порушення структури значно зросли. Залежність концентрації $O_2^{3-}(Al^{3+})$ -центрів після максимальної активації по зонах кристала кварцу подібна до залежності для $O_2^{3-}(H^+)$ -центрів (див. рис. 4), проте з чіткішим виявленням особливості для зони VI; ця зона відрізняється тим, що вузька смуга димчастого кварцу зі стільниками дещо більшого розміру міститься між зонами типового стільникового кварцу. Це може означати, що під час її кристалізації відбулася зміна хімічного складу мінералоутворювального розчину, незначно підвищилась кислотність або лужність і збільшилась концентрація Al й Ge. Кварц з інших пегматитових тіл за наведеним вище показником відповідає структурній модифікації, визначеній іншим способом.

Залежності, подібні до концентрації $O_2^{3-}(Al^{3+})$ -центрів, простежено і в розподілі по зонах кристала кварцу концентрації D -центрів. У всіх вихідних взірцях із зон I–III і VI та в більшості взірців із зони VII цих центрів не виявлено, у взірцях із зон IV і V наявні малі їхні концентрації, однак у деяких взірцях із зони VII ці концентрації досягають чималих значень. Гамма-активація приводить до появи D -центрів як у вихідних взірцях, так і після прогрівання. Ці центри у взірцях із зон I–IV і VI та більшої частини зони VII після термоактивації рекомбінують ($D_T = 0$). Повторна γ -активація приводить до того, що в α -кварці концентрація D -центрів зростає з номером зони, причому $D_\gamma \leq D_{T\gamma}$. У взірцях із зони IV концентрація D -центрів приблизно така, як і у взірцях із зони III, однак після повторного опромінення трохи знижується ($D_{T\gamma} < D_\gamma$). Отже, у взірцях із зон I–IV центри частково рекомбінують унаслідок термоактивації, а повторне γ -активування відновлює їхню концентрацію.

На відміну від цього, у кварці із зон V–VII концентрація $D_{T\gamma}$ -центрів унаслідок термоактивації зростає. Вплив термоактивації на ці центри такий же, як і на центри $O_2^{3-}(H^+)_{T\gamma}$, однак залежність концентрації від зони й місця взірця в кристалі близька до лінійної (рис. 5). Зазначимо, що у взірцях із зони V і в частині взірців із зони VII під час прогрівання відбувається лише часткова рекомбінація центрів.

Концентрація D -центрів у кварці інших пегматитових тіл змінюється в широких межах. Характерною особливістю взірців є високі концентрації цих центрів у вихідних взірцях 39, 46 і 48 (див. табл. 1). Це означає, що концентрація D -центрів може відтворювати геохімічну специфіку пегматитового тіла.

Між концентраціями ПЦ різної природи по зонах досліджуваного кристала кварцу є кореляційні залежності, які в деяких випадках відрізняються для α - і β -кварцу.

У α -кварці (зони I–III) простежено пряму кореляційну залежність між концентрацією електронних E_1' -центрів і діркових центрів $O_2^{3-}(H^+)$, однак для його параморфози по β -кварцу (зони IV–VII) така залежність обернена (рис. 6, а). Концентрації діркових $O_2^{3-}(Al^{3+})$ - і $O_2^{3-}(H^+)$ -центрів прямо корелюють між собою як для α -кварцу (зони I–III), так і для його параморфози по β -кварцу (зони IV–VII) (див. рис. 6, б). Аналогічно, і в α -кварці (зони I–III), і в його параморфозі по β -кварцу зафіксовано пряму кореляційну залежність між концентрацією D -центрів і діркових центрів $O_2^{3-}(H^+)$ (див. рис. 6, в).

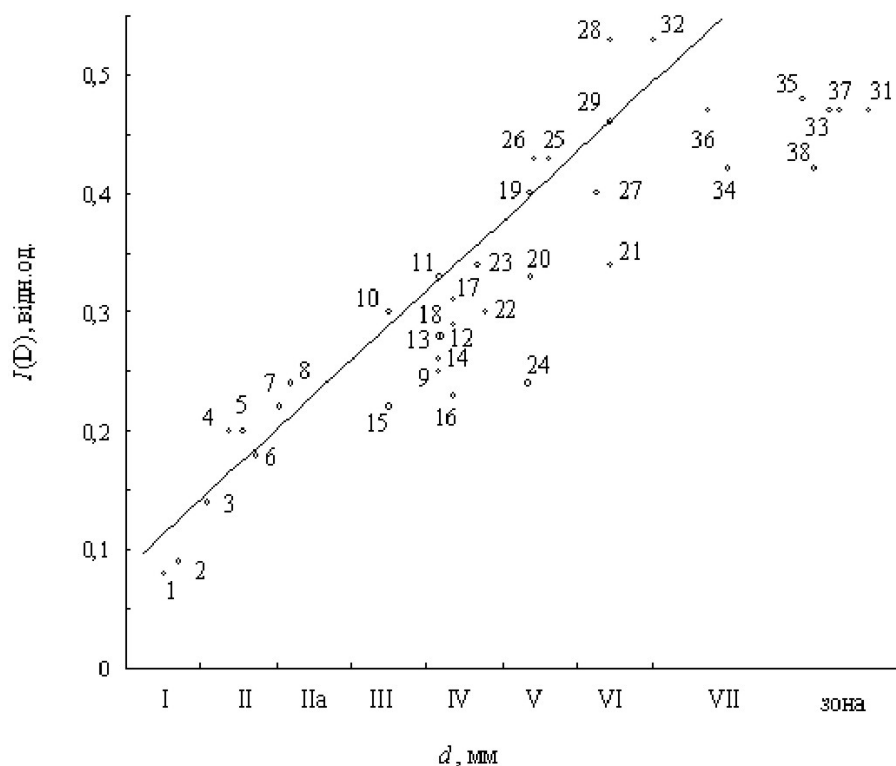


Рис. 5. Інтенсивності сигналів ЕПР від $D_{T\gamma}$ -центрів по зонах кристала залежно від відстані до краю зони.

Зазначимо, що концентрації центрів $O_2^{3-}(H^+)$ у повторно опромінених після термоактивації взірцях найоб'єктивніше відтворює температуру кристалізації кварцу. Наприклад, у перехідній зоні III взірці 10 і 15 виділені з середини зони, а інші – з вузької смуги біля зони IV; концентрація цих центрів у них у 1,5–3,0 рази більша (див. рис. 4).

Одержані результати засвідчили, що α -кварц і його параморфоза по β -кварцу по-різному реагують на γ - і термоактивацію.

Формула (1) дає змогу для більшості випадків пояснити термічну й γ -активацію кварцу, що спричинює накопичення та рекомбінацію E_1' -центрів. В інших зонах α -кварцу і, особливо, β -кварцу ця схема не виконується. Із зони IV не виявляються E_1'' -центри, хоча з огляду на концентрацію E_{1T}' -центрів, кисневих вакансій у β -кварці приблизно стільки, як і в α -кварці. Можна припустити таке: це пов'язано з тим, що дослідження проведено на полікристалах, тому в інтенсивностях сигналів ЕПР від E_1' -центрів є внесок від E_2' і E_4' -центрів.

Для з'ясування цього відібрано вісім взірців із кожної зони, які активовано за схемою

$$\text{вихідний взірець} + \gamma + 300^\circ\text{C} + \gamma. \quad (2)$$

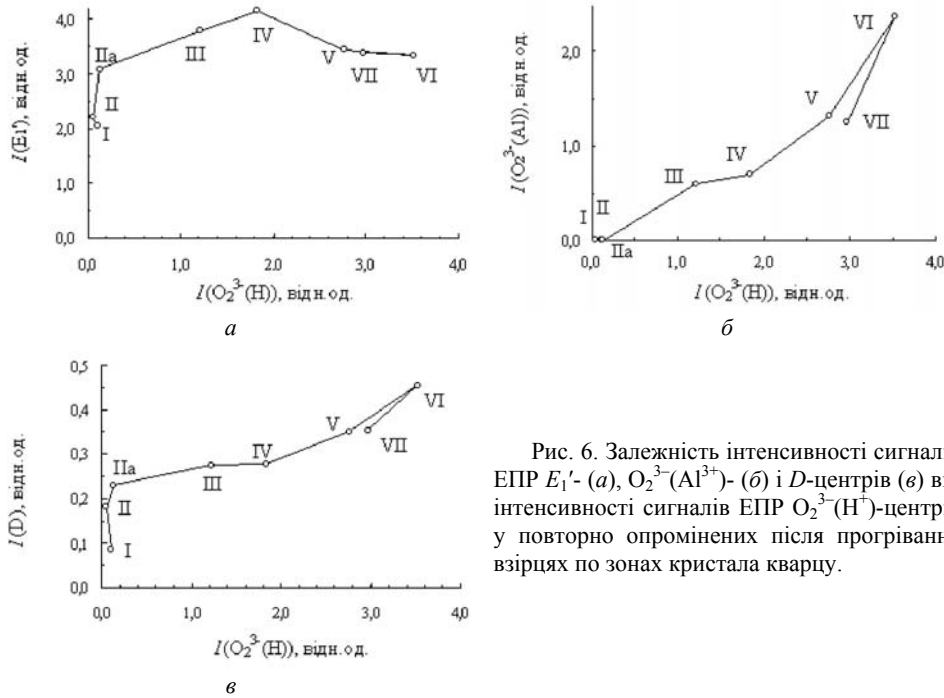


Рис. 6. Залежність інтенсивності сигналів ЕПР E_1' - (а), $O_2^{3-}(Al^{3+})$ - (б) і D -центрів (в) від інтенсивності сигналів ЕПР $O_2^{3-}(H^+)$ -центрів у повторно опромінених після прогрівання взірцях по зонах кристала кварцу.

Зміна інтенсивності сигналу ЕПР від E_1' -центрів за (1) практично відповідає тільки кварцу зони I у разі його γ - й термоактивації.

Відомо [13], що внаслідок термоактивації при 300 °С виявляються тільки центри E_1' , оскільки центри E_2' і E_4' повністю рекомбінують, хоча їхні передцентри залишаються. Отже, якщо після термоактивації знову опромінити взірці, то в інтенсивності сигналу ЕПР від E_1' -центрів частково буде внесок інтенсивності від центрів E_2' і E_4' . Для визначення кількості цих центрів усі вісім взірців кварцу, які обробляли за схемою (2), потім прогріли при 450 °С і за різницею в інтенсивностях визначили їхню кількість (табл. 2). Як видно з табл. 2, у розподілі центрів E_2' і E_4' по зонах кристала кварцу не виявлено закономірності, як для E_1' -центрів.

Це означає, що такі зміни не можна пов'язати з кількістю центрів E_2' і E_4' . Імовірно, такі зміни зумовлені умовами утворення кварцу і, перш за все, температурою кристалізації. Якщо зміна інтенсивності сигналів ЕПР від E_1' -центрів описувана схемою (1), то це низькотемпературний кварц, а якщо ця схема має вигляд $E_1^{\circ} = E_1'_{\gamma} + E_1'_{T} + E_1'_{T\gamma}$, то це параморфоза α -кварцу по β -кварцу.

Отримана лінійна залежність між різницею концентрацій $\delta(I) = I(E_1')^{\gamma} - I(E_1')$ і температурою кристалізації кварцу (див. рис. 3) повністю підтверджена на взірцях кварцу з інших пегматитових тіл. Другий об'єктивний критерій температури утворення кварцу, одержаний на монокристалі й підтверджений результатами з інших пегматитових тіл, – це концентрація $O_2^{3-}(H^+)$ -центрів у взірцях після трьохетапної активації. Очевидно, одержання такого критерію потребує значно більше затрат, ніж першого, для якого потрібна лише γ -активація. Суттєвою перевагою критерію температури кристалізації кварцу за концентрацією $O_2^{3-}(H^+)_{T\gamma}$ -центрів є те, що це

структурний дефект, не пов'язаний з геохімічною специфікою пегматиту, кварцової жили або інших кварцовмісних утворень.

Таблиця 2

Кількість центрів у відібраних взірцях кварцу після різних типів активації

Зона	Номер взірця	Інтенсивність сигналу ЕПР від центра											
		E_1'	O_2^{3-} (H^+)	O_2^{3-} (Al^{3+})	D	E_1'	O_2^{3-} (H^+)	O_2^{3-} (Al^{3+})	D	E_1'	O_2^{3-} (H^+)	O_2^{3-} (Al^{3+})	D
		$D^{\gamma}_1 + T_1 + D^{\gamma}_2$				$D^{\gamma}_1 + T_1 + D^{\gamma}_2 + T_1$				$D^{\gamma}_1 + T_1 + D^{\gamma}_2 + T_1 + T_2$			
I	2	0,67	–	–	–	2,06	0,20	–	–	0,29	–	–	–
II	5	0,40	–	–	0,01	2,36	0,01	–	–	0,19	–	–	0,02
IIIa	7	0,68	–	–	0,01	2,67	0,09	0,01	–	0,25	–	–	0,02
III	15	1,00	0,27	–	0,01	2,88	0,38	0,09	–	0,35	–	–	0,03
IV	16	0,90	0,58	–	0,01	2,26	0,51	0,11	–	0,15	–	–	0,01
V	25	1,50	1,35	–	0,15	2,07	0,76	0,17	–	0,28	–	–	0,01
VI	28	1,60	1,90	–	0,14	1,90	1,79	0,46	–	0,27	–	–	0,01
VII	37	2,40	0,98	–	0,16	1,80	1,18	0,28	–	0,46	–	–	0,01

Примітка. $D^{\gamma}_1 = 10^5$ Гр; $D^{\gamma}_2 = 10^6$ Гр; $T_1 = 300$ °C; $T_2 = 450$ °C.

Одержані результати засвідчують, що перший критерій значно змінюється зі зміною інших параметрів кристалізації. Це стосується зон II і IIIa, які кристалізувалися за однакової температури, а різниця у концентрації E_1' має різні значення. Однак цього не простежено щодо концентрації $O_2^{3-}(H^+)$ -центрів. У цих зонах вона низька, а з підвищенням температури кристалізації збільшується. Прикладом об'єктивності зазначеного критерію є дані для взірців 44 і 45. Концентрація $O_2^{3-}(H^+)$ -центрів у низькотемпературному кварці 45 майже у десять разів менша, ніж у високотемпературному кварці 44. Ця залежність, але менш чітка, зафіксована і для взірців кварцу 47 і 48.

Подальше дослідження процесів накопичення й рекомбінації радіаційних дефектів у кварці дасть змогу точніше пов'язати процеси накопичення і рекомбінації ПЦ у кварці з умовами його утворення.

Отже, різниця концентрацій $E_1'_{\gamma}$ - і E_1' -центрів прямо корелює з температурою утворення кварцу, а концентрація E_1' -центрів перебуває в оберненій кореляційній залежності від швидкості росту кристала.

Концентрація $O_2^{3-}(H^+)_{T\gamma}$ -центрів відтворює криву фазового $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу і за відповідного калібрування на синтетичних взірцях кварцу може бути використана як геотермометр. З'ясовано, що концентрація цих центрів є і показником рН мінералоутворювального середовища.

Концентрація $O_2^{3-}(Al^{3+})_{T\gamma}$ -центрів є типоморфною ознакою температури утворення кварцу і хімічного складу мінералоутворювального флюїду.

Концентрація $D_{T\gamma}$ -центрів прямо корелює з температурою утворення кварцу і, можливо, відтворює геохімічну специфіку пегматитового тіла. Разом з концентрацією центрів $O_2^{3-}(H^+)_{T\gamma}$ цей показник найоб'єктивніше відтворює температуру утворення кварцу й особливо його низькотемпературної модифікації.

Визначено, що між концентраціями електронних і діркових центрів по зонах кристала кварцу є кореляційні залежності, які відрізняються для α - і β -кварцу. В α -кварці концентрації E_1' -, $O_2^{3-}(Al^{3+})$ - і D -центрів прямо корелюють з концентрацією

$O_2^{3-}(H^+)$ -центрів. Однак для параморфози по β -кварцу така залежність концентрації електронних E_1' -центрів обернена.

1. *Балицкий В.С., Самойлович М.И., Новожилов А.И., Ступаков Г.П.* О влиянии температурных условий образования кварца на содержание структурной примеси алюминия // Минерал. сб. 1966. № 20. Вып. 3. С. 430–434.
2. *Бершов Л.В., Марфунин А.С., Сперанский А.В.* Новый стабильный радиационный центр в кварце // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1978. № 11. С. 106–116.
3. *Бершов Л.В., Марфунин А.С., Сперанский А.В.* Типы радиационных центров в жильных кварцах некоторых золоторудных месторождений // Геология рудных месторождений. 1981. № 3. С. 80–86.
4. *Брик О.Б., Снісар В.П., Матяш І.В.* ЕПР-характеристики кварцу як показники гідротермально-метасоматичних перетворень порід Клинівського рудопрояву золота // Доп. АН України. 1993. № 5. С. 51–54.
5. *Возняк Д.К., Павлишин В.І., Калініченко А.М., Багмут М.М.* Парамагнітні центри у кварці як індикатори його генезису (на прикладі зонального кварцу заноришевих пегматитів Волині // Мінерал. зб. 2002. № 52. Вип. 1. С. 109–114.
6. *Возняк Д.К., Павлишин В.І., Калініченко А.М., Багмут Н.Н.* Инверсионная трещиноватость и $\alpha \rightarrow \beta$ переход кварца // Кварц. Кремнезем: Материалы междунауч. семинара. Сыктывкар, 2004. С. 46–47.
7. *Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. Т. 4: Каркасные силикаты. М., 1966.
8. *Калюжний В.А.* Мінералоутворюючі флюїди та парагенезис мінералів пегматитів заноришевого типу України. К., 1971.
9. *Кисляков Я.М., Моисеев Б.М., Раков Л.Т., Кулагин Э.Г.* Распределение концентрации Е-центров в минералах рудовмещающих пород уранового месторождения // Геология рудных месторождений. 1975. № 3. С. 86–92.
10. *Мальшев А.Г., Миженев В.М., Новожилов А.И.* Содержание структурной примеси алюминия в различных генетических типах кварца Забайкалья // Геология рудных месторождений. 1979. № 2. С. 75–77.
11. *Марфунин А.С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М., 1975.
12. *Матяш І.В., Возняк Д.К., Брик А.Б., Мазыкин В.В.* Об образовании сотовых кварцев по данным ЭПР // Геохимия. 1984. № 4. С. 534–538.
13. *Моисеев Б.М.* Природные радиационные процессы в минералах. М., 1985.
14. *Павлишин В.І., Мазыкин В.В., Матяш І.В., Возняк Д.К.* Тенденция изменения содержания структурной примеси алюминия в процессе роста кристаллов кварца // Геохимия. 1978. № 2. С. 266–275.

ELECTRON-HOLE PARAMAGNETIC CENTRES IN QUARTZ – THE INDICATORS OF ITS FORMATION CONDITIONS

A. Kalinichenko¹, D. Voznyak^{1,2}, O. Kalinichenko¹, V. Pavlyshyn³, M. Bagmut¹

¹*Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU
Palladin Av. 34, UA – 03680 Kyiv, Ukraine*

E-mail: kalinichenko@igmof.gov.ua

²*Institute of Applied Physics of NASU
Petropavlivs'ka St. 58, UA – 40030 Sumy, Ukraine*

³*Taras Shevchenko National University of Kyiv
Vasil'kivs'ka St. 90, UA – 03022 Kyiv, Ukraine*

The types and concentrations of paramagnetic centres in the zoned quartz crystal and others quartz crystals from pegmatites have been investigated. It is found that the concentrations of the electron E_1' -centres and the hole O_2^{3-} -centres represent the quartz crystallization temperature, pH and chemical composition of the mineral-forming fluid. Correlations between the concentrations of electron and hole centres in quartz crystal zones, which are different for α - and β -quartz, have been established.

Key words: quartz, quartz generations, formation conditions, paramagnetic centres, electron paramagnetic resonance.

Стаття надійшла до редколегії 21.05.2007

Прийнята до друку 26.06.2007