

*На правах рукописи*



**Рассулов Виктор Асафович**

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ  
ЦИРКОНА, ФЛЮОРИТА, ШЕЕЛИТА И АПАТИТА  
КАК ПОКАЗАТЕЛЬ  
РУДНО-ФОРМАЦИОННОГО ТИПА МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

Специальность 25.00.11 – Геология, поиски и разведка  
твердых полезных ископаемых, минерагения

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Москва – 2011

Диссертационная работа выполнена на кафедре минералогии, геохимии и петрографии Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский государственный геологоразведочный университет им. Серго Орджоникидзе».

**Научный руководитель:** профессор, доктор геолого-минералогических наук  
**Портнов Александр Михайлович**  
(РГГРУ им. С. Орджоникидзе).

**Официальные оппоненты:**

профессор, доктор геолого-минералогических наук  
**Белов Сергей Викторович** (МГОУ),

доцент, кандидат геолого-минералогических наук  
**Кононов Олег Васильевич**  
(Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова).

**Ведущая организация:** Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН.

Защита состоится 22 декабря 2011 г. в 15:00 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.121.04 при Российском государственном геологоразведочном университете им. Серго Орджоникидзе (РГГРУ) по адресу: 117997, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 23, аудитория 5-53.

Ваши отзывы и замечания на автореферат в 2-х экземплярах, заверенных печатью учреждения, просим направлять по адресу: 117997, Москва, ГСП-7, ул. Миклухо-Маклая, д.23, геолого-разведочный факультет, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.121.04.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке РГГРУ.

Автореферат разослан 21 ноября 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат геолого-минералогических наук



Бобков А.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Расширение минерально-сырьевой базы страны невозможно без внедрения прогрессивных методов поисков, оценки и разведки месторождений полезных ископаемых. Поэтому большое значение имеет дальнейшее развитие физических методов анализа вещества с повышением их метрологических и эксплуатационных характеристик (чувствительность, точность, информативность, экспрессность, стоимость анализа, надежность и т.д.). Одним из таких методов является люминесцентная спектрометрия, которая предоставляет в распоряжение исследователей и геологов-практиков простые и надежные способы выявления минералов и определения их типоморфных свойств, применимые не только в специализированных лабораториях, но и в полевых условиях (Горобец, Гафт, 1985; Гафт и др., 1988).

**Актуальность работы.** Как показала практика многолетних исследований (Таращан, 1978; Горобец, Рогожин, 2001; Gaft et al., 2005) наибольшей генетической информативностью и типоморфной значимостью среди люминесцентных, обладают фотолюминесцентные характеристики минералов как наиболее контрастные. При этом максимальную информацию несут в себе полигенные минералы вследствие их распространенности и образования в различных геолого-геохимических обстановках. Находящиеся в кристаллической структуре минералов примеси, особенно редкоземельных элементов, могут быть центрами люминесценции и при этом – индикаторами физико-химических условий минералообразования и источников рудного вещества.

Одно из преимуществ люминесцентного метода - высокая чувствительность при выявлении люминесцирующих минералов с низким содержанием в породе, другая особенность - возможность установления примесных РЗЭ и их валентного состояния и наконец, в экспрессности изучения минералов с помощью сравнительно простой, в том числе полевой, аппаратуры (Степина, 1980; Куприянова, Морошкин, 1987; Горобец, Рогожин, 2001; Рассулов и др., 2009).

Типоморфная значимость примесей-люминогенов, образующих оптически активные центры (ОАЦ), в минералах может быть настолько высокой, что позволяет использовать люминесцентные свойства в качестве поисковых признаков месторождений минерального сырья различных генетических типов, критериев оценки их качества и разделительных свойств при кусковой сепарации руд в процессах их обогащения. Однако, использование люминесцентных свойств минералов в поисково-оценочной практике и в технологии обогащения минерального сырья, к сожалению, очень ограничено вследствие отсутствия серийного оборудования, методик и программного обеспечения (Бартошинский и др. 1990; Горобец, Кудрина, 1976, Смоленский, 1989; Вотяков и др., 1993; Gaft et al., 2005).

Логическим развитием прикладных исследований в минералогии месторождений полезных ископаемых является переход от использования отдельных минералогических признаков продуктивной минерализации к прогнозно-поисковым комплексам признаков с использованием люминесцентных характеристик широко распространенных сквозных минералов.

Параметрами, характеризующими ОАЦ, являются спектры возбуждения и люминесценции, а также кинетика затухания, что позволяет подбирать оптимальные характеристики источников возбуждения и регистрации для решения конкретной задачи.

Проблема использования люминесцентной спектроскопии минералов для реализации практических задач прикладной минералогии в значительной мере связана с недостаточной проработкой методов проведения измерений и расчета интенсивно-

сти полос в спектре, а также отсутствие отечественной серийной аппаратуры, что и обуславливает актуальность данной работы.

**Цель работы.** Создание научно-методических основ определения рудно-формационной принадлежности геологических объектов по данным локальной люминесцентной спектрометрии циркона, флюорита, шеелита и апатита с учетом кинетики затухания при лазерном возбуждении.

**Основные задачи исследований.**

1. Создание аппаратурно-программного комплекса и разработка методики исследования и расчета спектрально-кинетических характеристик локальной люминесценции оптически активных центров в минералах при возбуждении импульсным излучением лазера на молекулярном азоте ( $\lambda_{\text{изл}}=337,1$  нм).

2. Изучение спектрально-кинетических свойств люминесценции циркона, флюорита, апатита и шеелита из месторождений различных рудно-формационных типов, а также их синтетических аналогов. Построение модели центра люминесценции циркона в желтой области спектра на основе исследования образцов активированных примесью алюминия и фосфора.

3. Формирование базы данных люминесцентных свойств циркона, флюорита, шеелита и апатита из различных пород и разработка методики определения рудно-формационного типа источника циркона на основе определения его спектроскопических характеристик.

**Фактический материал.** В работе использованы результаты анализа более 16 тысяч спектров минералов, полученные за двадцать лет исследований. Автором изучены цирконы, синтезированные расплавным методом И. Шинно (I. Shinno) в Японии, Дж. Ханчаром (J.M. Hanchar) в США, а также кристаллы апатита, флюорита и шеелита синтезированные с различными примесями в ВИМСе.

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. Дэлгэрмаа. В работе использованы также результаты исследования образцов циркона, флюорита, апатита, касситерита и шеелита из литотеки ВИМСа, предоставленные Н.В. Скоробогатовой. Используемые в работе выборки минералов, по мнению авторов коллекций, вполне представительны для изученных объектов - типов месторождений и горных пород.

**Методы исследования.** Основной объем исследований выполнен по разработанным автором Методическим рекомендациям №156 утвержденным НСОММИ. Применялись рентгено-, криофото- и лазеролюминесцентный методы. Для контроля полученных результатов использовались данные аналитических методов: НАА (ВИМС), ICP-MS (ИГЕМ) при анализе флюорита; LA-ICP-MS (Австралия, США)

образцов циркона “91500” и “Timora”, рентгеноспектрального микроанализа (МГУ) части образцов циркона; рентгенофлюоресцентный анализ (ВИМС) шеелитсодержащих проб.

Основная масса исследованных минералов представлена кристаллами и обломками размером  $-0,25+0,05$  мм, соизмеримых с диаметром анализируемого участка (0,05 мм), для описания люминесцентных свойств образца использована выборка из 10 – 15 спектров с крупных ( $>2$  мм) кристаллов или отдельных зерен.

**Достоверность научных результатов** исследования подтверждается: значительным объемом экспериментальных исследований репрезентативных выборок минералов из представительных коллекций ведущих специалистов; обработкой полученных результатов методами математической статистики; согласованностью с геологическими данными и результатами аналитических исследований, полученных с использованием современных методов изучения вещества; согласованностью с результатами предыдущих исследований по тематике работы; включением разработанных рекомендаций в нормативные документы.

#### ***Научная новизна работы.***

Разработана методика исследования спектрально-кинетических характеристик люминесценции минералов с высокой локальностью при возбуждении излучением  $N_2$ -лазера и расчета интенсивности характеристических линий с нормированием на интенсивность в максимуме полосы люминесценции стекла активированного ураном (ЖС-19).

Определены спектрально-кинетические характеристики люминесценции (СКХЛ) центров возбуждаемых излучением  $N_2$ -лазера в цирконе, флюорите, апатите, шеелите из объектов различной формационной принадлежности.

Установлены отличия в интенсивности и сочетании полос в спектрах люминесценции в вышеупомянутых минералах из различных пород, указывающие на специфичность геохимических условий их минералообразования.

Предложена методика статистически-вероятностного определения принадлежности индивидов циркона к формационно-генетическому типу коренного источника по соотношению нормированных интенсивностей оптически активных центров в спектре люминесценции.

#### ***Практическая значимость работы.***

1. Разработаны и утверждены в НСОММИ методические рекомендации №156 по исследованию спектрально-кинетических характеристик минералов. Предложенные рекомендации апробированы и приняты к внедрению как имеющие научное и прикладное значение для геологоразведочного комплекса.

2. Анализ результатов расчета нормированных интенсивностей полос в спектре люминесценции показал значимое различие для цирконов из различных по генезису пород, что позволяет использовать это свойство для генетической типизации циркона.

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

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

5. На основе экспериментальных данных создана основа базы спектрально-кинетических данных люминесценции циркона, флюорита, шеелита и апатита различной формационной принадлежности.

6. Продемонстрирована эффективность использования излучения N<sub>2</sub>-лазера для выявления касситерита непосредственно в горных выработках.

7. Результаты проведенных исследований и предложения, сформулированные в работе, могут быть использованы при создании опытных образцов лабораторных и полевых приборов.

8. Возможности разработанного аппаратно-программного комплекса используются студентами и аспирантами кафедры минералогии геологического факультета МГУ и кафедры минералогии, геохимии и петрографии РГГРУ.

**Личный вклад.** Автором создан аппаратно-программный комплекс и методическое обеспечение, зарегистрированы и проанализированы спектры и кинетика затухания активированных и природных кристаллов циркона, флюорита, апатита, шеелита, касситерита и алмаза. Внедрение современных инструментальных методов, адаптация и разработка новых методик исследования, в которых автор принимал непосредственное активное участие, позволили создать базу данных оптико-спектроскопических характеристик минералов 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 образцов.

**Апробация работы.** По теме диссертации опубликовано 43 печатных работы, из которых 12 в журналах, рекомендованных ВАК РФ, Методические рекомендации № 156 утверждены НСОММИ. Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на 29 собраниях научной общественности: международном геологическом конгрессе (Вашингтон, 1989), 8 Международных совещаниях и симпозиумах (Париж, Нанси и Орлеан, Франция; Франкфурт, Германия; Львов, Украина; Москва, Санкт-Петербург), 16 российских и региональных совещаниях, 5 годичных собраниях Всесоюзного (ныне Российского) Минералогического общества и семинаре отдела люминесценции Физического института им. П.Н. Лебедева (Москва, 2007). Две разработки, созданные с участием соискателя, признаны изобретениями.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Она содержит 164 страницы, включая 56 рисунков, 21 таблицу, и библиографический список из 172 наименований, в том числе 32 на англ. языке.

*В первой главе* в кратком обзоре излагается современное состояние и перспективы развития аппаратуры и методов исследования спектрально-кинетических характеристик люминесценции минералов.

*Во второй главе* дается теоретическое обоснование использованного метода расчета интенсивности полос в спектре люминесценции. Представлены примеры использования созданного спектрально-вычислительного комплекса и разработанного программного обеспечения для расчета интенсивностей полос на примере циркона из пород различного генезиса.

*В третьей главе* обоснована донорно-акцепторная модель «желтой» люминесценции циркона. На основе спектроскопических характеристик циркона из кимберлитов, карбонатитов и метасоматитов определены параметры для каждого типа, а для кимберлитового типа, критерии прогноза уровня алмазонаосности трубок. Продемонстрирована возможность прогноза и поиска коренных источников алмазов на основе люминесцентных свойств цирконов из современной россыпи. Определены

люминесцентные характеристики циркона из олово-вольфрамовых, медно-молибден-порфириновых и оловорудных месторождений.

*В четвертой главе* рассмотрены примеры решения задач рудно-формационного анализа на основе люминесцентных свойств минералов кальция. Определены критерии оценки масштабов и качества руд по флюориту из месторождений урана, олова, вольфрама. Определены люминесцентные свойства шеелита из «стратиформного» вольфрамового оруденения и месторождений золота, показано типоморфное значение этих свойств. Обосновано доказательство единой природы фоскоритов и карбонатитов различных массивов Кольского полуострова и их генетическое отличие от флогопитовых руд на массиве Ковдор на основе люминесцентных свойств апатита из этих объектов.

*В пятой главе* продемонстрировано использование люминесцентных свойств минералов в дистанционных методах поисков и разведки: 1) для идентификации касситерита в горных выработках; 2) обнаружения шеелита на поверхности Земли с использованием лидара установленного на борту вертолета.

*В заключении* сформулированы основные результаты диссертационной работы, отмечены проблемы, которые нуждаются в дальнейшей более углубленной проработке, а также поставлены задачи, не нашедшие решения в настоящей работе, но представляющие интерес для развития этой тематики.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю профессору, д. г.-м. н. А.М. Портнову. За поддержку, неоценимую помощь в работе и полезные дискуссии сотрудников ВИМСа д.г.-м.н. Г.А. Сидоренко, В.Т. Дубинчуку Б.И. Пирогову и В.И. Кузьмину, к.г.-м.н. В.В. Морошкину и С.В. Соколову. Особая благодарность коллегам и соавторам работ - М.Л. Гафту, Т.И. Гетманской, Б.С. Горобцу, Т.Н. Сириной, Т.А. Смирновой, Н.В. Скоробогатовой, И.И. Куприяновой, Т.Н. Шуриге, В.Е. Исаеву, Г.К. Кривоконевой, Л.Т. Ракову, А.А. Рогожину, И.А. Брызгалову, С.С. Матвеевой и Э.М. Спиридонову (МГУ), С.П. Максимиюк (ИМГРЭ), А.П. Алешину (ИГЕМ), А.М. Хмелькову (АЛРОСА) и многим другим, кто, так или иначе, способствовал выполнению данной работы.

## **ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ИХ ОБОСНОВАНИЕ**

**1. Разработан метод расчета нормированных интенсивностей полос оптически активных центров по спектрам люминесценции минералов, полученным на установке с локальным лазерным возбуждением и регулируемой временной задержкой регистрации.**

Переход от качественных характеристик – цвет, яркость, на количественный уровень, когда работает «число и мера» - положение максимума ( $\lambda$ ) полосы или линии, кинетика затухания ( $\tau$ ) и интенсивность ( $I$ ) оптически активного центра связаны 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.

Отсутствие серийного оборудования для исследования СКХЛ микрокристаллов и микроучастков минералов при возбуждении лазерным излучением потребовало создания компьютеризированного аппаратного комплекса с использованием отечественных серийных приборов: микроспектрофотометра (МСФУ-312, НПО «ЛЮ-

МО», Россия), N<sub>2</sub>-лазера (ЛГИ-505, НПО «Плазма», Россия) и системы регистрации в стандарте КАМАК (ФГУП ЭЗАН, Россия). Автором разработано программное обеспечение для проведения экспериментов, обработки и хранения полученных результатов, что и позволило выявить новые типоморфные признаки и обосновать использование параметров люминесценции минералов для решения геологических задач.

**Система регистрации спектральных и кинетических характеристик люминесценции.** Система регистрации люминесценции обеспечивает возможность измерения спектра люминесценции без задержки после импульса лазера (интегральный по времени спектр), а также спектр люминесценции объекта с регулируемой временной задержкой после импульса лазера (спектр с временным разрешением).

Часть лазерного излучения, выделенная светоделительной кварцевой пластинкой, используется для учета нестабильности лазерного излучения и синхронизации системы регистрации.

Анализатор кинетики затухания люминесценции построен на базе быстродействующей платы аналого-цифрового преобразования (АЦП) LA-n150-14PC1, (ЗАО «Руднев-Шиляев», Россия) параллельно-последовательного типа с 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.

Для решения поставленных задач с учетом специфики регистрируемых сигналов была разработана специализированная программа «Кинетика», работающая в среде операционной системы Microsoft Windows 2000. Характеристики устройства позволяют определять кинетику затухания люминесценции  $\tau$  от 200 нс до 40 мс с использованием пакета Origin 6.1 (OriginLab Corporation, USA). Встроенные функции пакета позволяют определить не только значение времени затухания при аппроксимации одной или суммой нескольких экспонент, но и оценить качество аппроксимации с использованием параметров  $\chi^2$  и  $R^2$ .

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<sup>3+</sup> в цирконе (рис. 1а) и урана в стекле (ЖС-19) обладает высокой линейностью в логарифмическом масштабе.

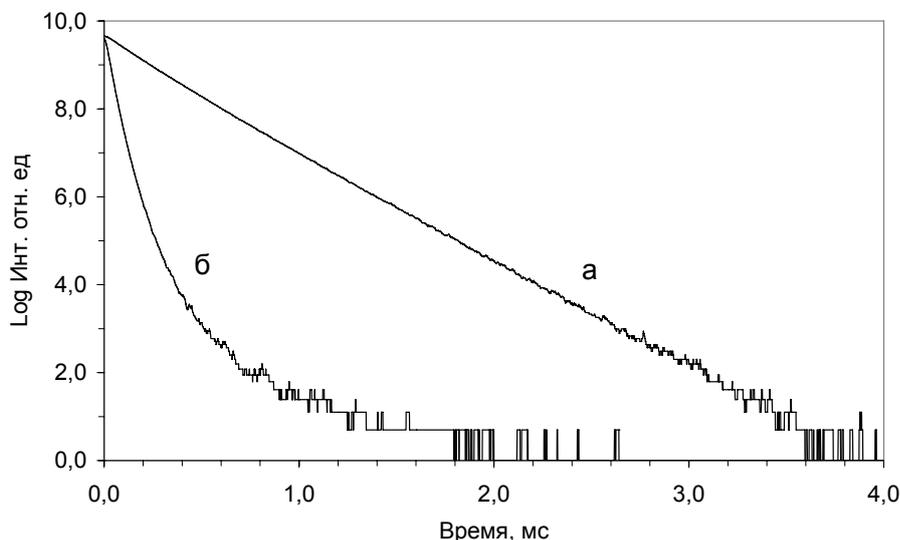


Рис. 1. Кинетика затухания  
а) Dy<sup>3+</sup>-центров,  
б) Al<sup>3+</sup>-P<sup>5+</sup>-центров в цирконе

### ***Методика локальной лазерной люминесцентной спектрометрии минералов.***

В соответствии с разработанными и утвержденными в Научном совете по минералогическим методам исследования (НСОММИ) методическими рекомендациями №156 (Рассулов, 2005) 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.

Нормирование интенсивностей измеряемых центров, контроль чувствительности установки и учет изменения мощности излучения лазера ведется по эталону - образцу уранового стекла ЖС-19, входящего в набор микроспектрофотометра. Измерение интенсивности люминесценции эталона, принятую за опорное значение, проводят в одной точке спектра - максимуме интенсивности - на длине волны 532 нм до начала измерения образцов и после. Многократные длительные измерения интенсивности люминесценции эталонного образца показали, что введение канала учета интенсивности лазерного излучения позволило снизить ошибку воспроизводимости до 1% после 30 минут прогрева установки.

### ***Метод расчета интенсивности полос в спектре люминесценции циркона.***

Опыт разработки методики количественного определения вещества в жидкости позволил автору разработать методику определения интенсивности характеристических полос в спектре люминесценции циркона и установить спектрально-кинетические характеристики центров люминесценции в цирконе из пород различного генезиса.

В данной работе используется математический аппарат, разработанный для применения в энерго-дисперсионном методе анализа 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 позиционно чувствительного детектора и цифровой системы регистрации результатом измерения является не непрерывная функция  $\varphi(E)$ , а набор дискретных отсчетов по отдельным длинам волн  $\varphi_n$  ( $1 \ll n \ll N$ ), где  $N$  определяется дискретностью измерения спектра ( $d\lambda$ ), начальной ( $\lambda_{нач}$ ) и конечной ( $\lambda_{кон}$ ) длиной волны в спектре:

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

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

Для расчетов по данному алгоритму разработана программа, использующая макросы Excel 2002 в среде операционной системы Microsoft Windows 2000. С целью метрологической оценки аналитических возможностей метода была измерена представительная коллекция цирконов из пород различного генезиса (табл. 1, рис. 2). Расчет интенсивности полос и среднего квадратического отклонения проводился по 10 и более измерениям в различных точках образца.

Проведенные исследования показали бóльшую дисперсию интенсивностей характеристических полос в спектре люминесценции для зерен в выборке, чем в разных точках одного зерна.

Таблица 1.

## Спектроскопические параметры люминесценции опорных образцов циркона

Породы	Место отбора	Тип центра								
		Al-P	Sm		Dy		Tb	Fe	(UO <sub>2</sub> ) <sup>2+</sup>	
		Характеристическая длина волны полосы, нм								
		560	602	613	481	577	548	725	532	
Кимберлиты	Трубка Мир	56±5	-	-	-	-	-	-	5,5±0,3	-
Альбититовые жилы в нефелин-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	-	-	-
Щелочные кварциты	Улуг-Танзек, Тыва	-	3,3±0,2	3,2±0,3	3,3±0,5	3,9±0,4	0,7±0,1	-	-	-
Щелочные пегматиты	Г. Вавнбет, Ловозеро	32±3	10±1	9,1±0,8	30±5	26±3	3,9±0,2	12±1,4	-	-
Карбонатиты	Белая Зима, Сибирь	-	-	-	12±1,5	11±1,5	-	-	-	10±1,2
Диоритовый гнейс	Турку, Финляндия	-	7,2±1	4,1±0,3	-	-	-	-	-	-
Пегматит	Бефотака, Мадагаскар	-	--	-	1,1±0,1	1,3±0,2	-	-	-	-

Необходимо отметить, что интенсивность полос 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 типов дефектов связанных с оптически активными центрами и оценки неоднородности распределения их по кристаллу на основе измерения интенсивности полос в спектре люминесценции. Анализ результатов расчетов (табл. 1) демонстрирует значимое различие нормированных интенсивностей характеристических полос в спектре люминесценции цирконов из контрастных по генезису и формации пород, что позволяет использовать это свойство для типизации цирконов.

**2. Создан способ определения принадлежности объектов к кимберлитовому, карбонатитовому и редкометалльно-альбититовому рудно-формационным типам, а для кимберлитового типа прогнозирование степени алмазности, на основе соотношения нормированных интенсивностей полос оптически активных центров в спектрах люминесценции циркона.**

Теоретическим основанием для решения задач распознавания является теорема компактности (Дорохов, 1989). Процедура «обучения» при распознавании складывается из трех последовательных операций: измерение; отбор признаков; классификация. В соответствии с методическими рекомендациями №156 измеряют нормированные интенсивности характеристических полос ОАЦ - Al-P, Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> в спектре люминесценции цирконов с задержкой регистрации на 180 мкс при возбуждении излучением N<sub>2</sub>-лазера (Int (Al-P, Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)), характеризующие исследуемые объекты.

Для определения критериев и разработки процедуры принятия решения (Фор, 1989) о принадлежности образцов циркона по классификационным функциям к од-

ной из апостериорных групп (Фролов, 2005) на основе Int (Al-P, Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) была исследована представительная коллекция: алмазные кимберлиты (группа G1) - 7 трубок, 47 образцов; слабоалмазные кимберлиты (G2) – 17 трубок, 104 образца; неалмазные кимберлиты (G3) – 10 трубок, 103 образца;

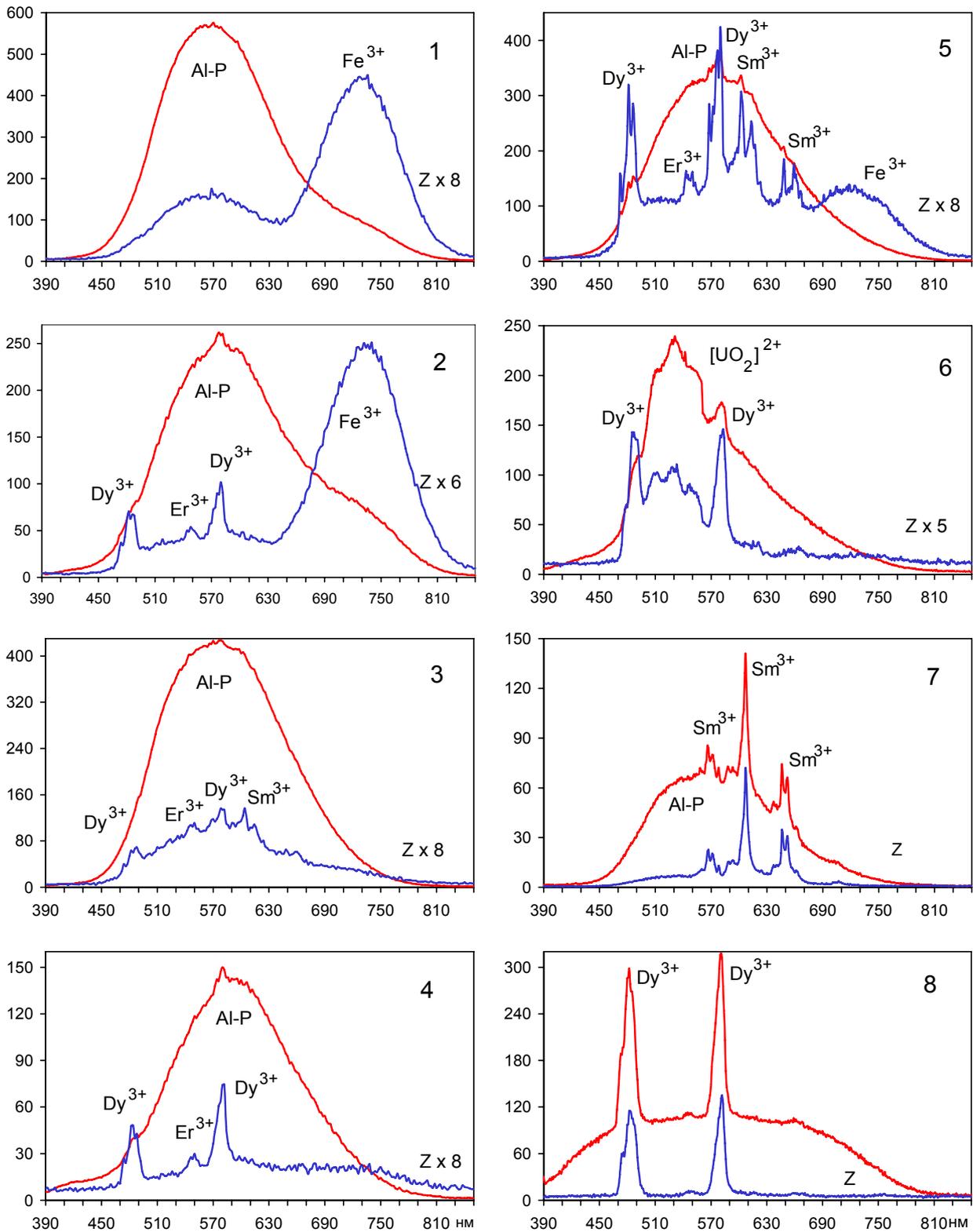


Рис.2. Спектры люминесценции цирконов из пород различных формационных типов: 1) кимберлиты; 2) альбититовые жилы в нефелиновых сиенитах; 3) миаскиты; 4) щелочные кварциты; 5) щелочные пегматиты; 6) карбонатиты; 7) диоритовый гнейс; 8) пегматит

карбонатиты линейных зон (G4) – 2 объекта, 54 образца; карбонатиты кольцевых структур (G5) – 2 объекта, 88 образцов. Фигуративные точки образцов циркона из различных по алмазонасности кимберлитов и карбонатитов линейных и кольцевых структур в координатах  $\text{Int}(\text{Al-P}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Fe}^{3+})$  располагаются компактно, но области точек, которые они образуют, нельзя охарактеризовать как полностью не пересекающиеся. Следовательно,  $\text{Int}(\text{Al-P}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Fe}^{3+})$  в отдельности не являются четкими критериями принадлежности объекта к одной из групп.

Критерий принадлежности образца циркона к одной из групп определяют решающим правилом, построенным с использованием дискриминантного анализа (Ким, 1989).

Значения F-статистики (Фишера), которые характеризуют различия между группами,  $F(16; 1222; 0,01) = 311,5 > F(\text{табличное})$ , равное 1,89, поэтому можно отвергнуть нулевую статистическую гипотезу о неразличии между группами на уровне значимости  $\alpha = 0,01$ . Вклад дискриминантных переменных в различие между группами:  $F(4; 400; 0,01) > F(\text{табличное})$  - поэтому можно утверждать, что четыре исходные переменные –  $\text{Int}(\text{Al-P}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Fe}^{3+})$  в цирконе значимы при разделении объектов на пять групп при уровне значимости  $\alpha = 0,01$  в следующей последовательности:  $\text{Int}(\text{Al-P}) < \text{Int}(\text{Dy}^{3+}) < \text{Int}(\text{Sm}^{3+}) < \text{Int}(\text{Fe}^{3+})$ .

Величина собственного значения дискриминантной функции (ДФ) связана с дискриминирующей способностью этой функции: чем больше собственное значение, тем лучше различение. Основная доля дискриминирующей способности приходится на 1 и 2 ДФ, которая составляет 93% при значимом доминировании первой ДФ с 71%.

В табл. 2 представлены значение стандартизованных дискриминантные коэффициентов, которые применяют для выявления тех переменных, которые вносят наибольший вклад в значение дискриминантной функции: чем они больше по абсолютной величине, тем больше вклад этой переменной. Это является одним из критериев значимости переменных.

Таблица 2

Стандартизованные дискриминантные коэффициенты

Наименование переменной	Номер дискриминантной функции			
	1	2	3	4
$\text{Int}(\text{Al-P})$	-0,43	-0,32	0,03	-0,85
$\text{Int}(\text{Dy}^{3+})$	0,32	0,14	-0,91	-0,21
$\text{Int}(\text{Sm}^{3+})$	0,73	0,29	0,43	-0,45
$\text{Int}(\text{Fe}^{3+})$	-0,50	0,86	-0,01	-0,10

Анализ полученных результатов показывает, что во-первых, для первой ДФ переменные по знаку подразделяются следующим образом: с положительным знаком – интенсивности  $\text{Dy}^{3+}$ -,  $\text{Sm}^{3+}$ - центров, с отрицательным  $\text{Al-P}$ -,  $\text{Fe}^{3+}$ - центров, во-вторых, по абсолютному значению доминируют переменные – интенсивности  $\text{Sm}^{3+}$ - и  $\text{Fe}^{3+}$ - центров. Для второй ДФ характерно различия по знаку переменных – интенсивности  $\text{Al-P}$ - и  $\text{Fe}^{3+}$ - центров, имеющих бóльшие по абсолютной величине значения.

На рис. 3 представлено расположение фигуративных точек цирконов в координатах первой и второй ДФ. Видно, что образцы G1, G2, G3 и G4 групп расположены более компактно, около групповых центроидов, в отличие от образцов из карбонатитов линейных зон (G5). Заметна тенденция увеличения значения первой дискриминантной функции в ряду от алмазонасных кимберлитов к карбонатитам кольце-

вых структур в координатах первой и второй дискриминантной функции.

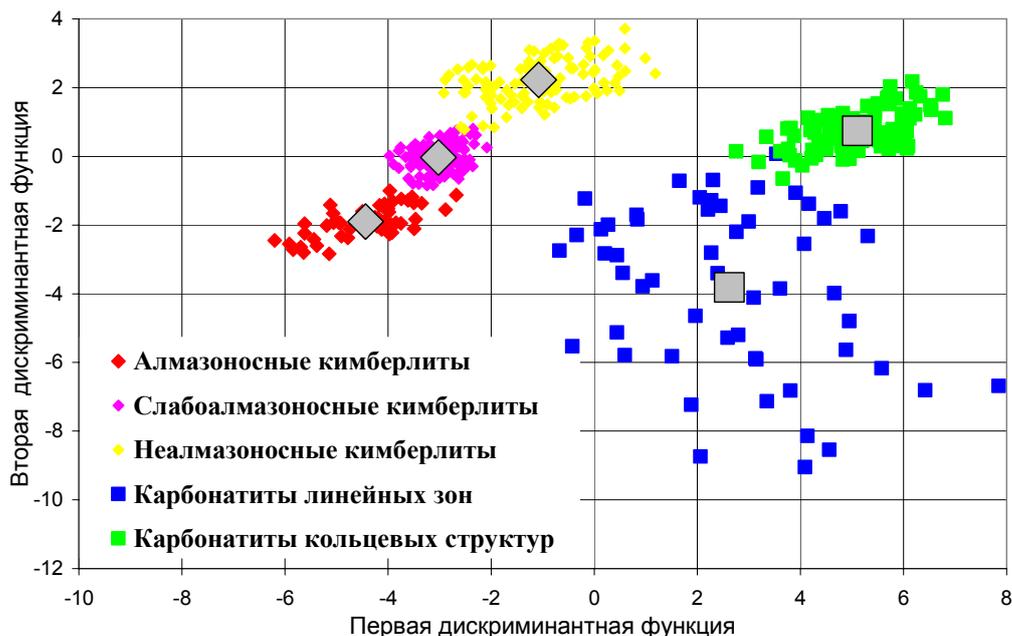


Рис. 3. Расположение фигуративных точек цирконов и групповых центроидов в координатах первой и второй дискриминантной функции

Классификация – это процесс, который помогает принять решение: «принадлежит к» или «очень похож на» указанный образец к данной группе. Такое решение принимается на основе информации, которая содержится в классификационных функциях представленных в таблице 3.

Классификационные функции имеют следующий вид:  $h_K = b_{K0} + b_{K1}X_1 + \dots + b_{Kp}X_p$ .

где  $h_K$  – значение функции для класса  $K$ ;  $b_{Kn}$  – коэффициенты классификационных функций (табл. 3);  $X_n$  – значения нормированных интенсивностей характеристических полос в спектре люминесценции циркона.

Для определения принадлежности нового образца к одной из групп применяют эти пять классификационных функций к новым данным, и получают пять значений  $h_K$ . Образец относится к группе с максимальным значением  $h_K$ .

Таблица 3

Коэффициенты классификационных функций

Исходные переменные	Группа				
	G1	G2	G3	G4	G5
Int(Al-P)	76,28	72,88	68,68	69,50	63,13
Int(Dy <sup>3+</sup> )	3,34	7,51	7,60	8,82	8,79
Int(Sm <sup>3+</sup> )	-1,05	-0,99	0,92	1,36	4,37
Int(Fe <sup>3+</sup> )	31,25	32,85	34,46	22,65	27,15
Константа	-587,96	-593,98	-575,25	-478,44	-475,95

С целью оценки применимости люминесцентного метода при поиске алмазных россыпей были измерены люминесцентные свойства 609 зерен циркона из 15 проб, отобранных сотрудниками Амакинской ГРЭ АК «АЛРОСА» в районе бассейна р. Чимидикян (Якутия) где до настоящего времени коренных источников алмазов не обнаружено (ни алмазоносных, ни пустых). Однако, русловой аллювий этих рек обладает относительно повышенной алмазоносностью.

На основании измерения спектров каждого зерна из пробы, с использованием базы данных эталонных цирконов (табл. 1), и полученных классификационных функций определены зерна циркона «алмазоносного» и «не алмазоносного» генезиса. Доля цирконов алмазоносного генезиса в пробах по люминесцентным данным ( $K_{\text{люм}}$ ) определялась как отношение количества зерен циркона «алмазоносного» генезиса к «не алмазоносного». На рис. 4 показана зависимость алмазоносности проб по данным опробования ( $K_{\text{опр}}$ ) к доле цирконов в этих пробах алмазоносного генезиса по люминесцентным данным ( $K_{\text{люм}}$ ), а так же рассчитан коэффициент корреляции.

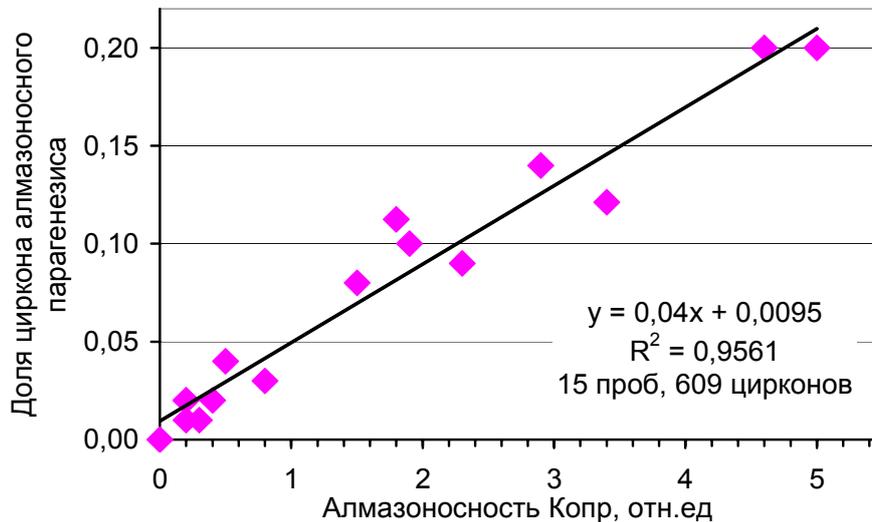


Рис. 4. Доля циркона алмазоносного генезиса по люминесцентным характеристикам  $K_{\text{люм}}$  и алмазоносность по данным опробования ( $K_{\text{опр}}$ ) (Хмельков, Рассулов, 2007).

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  $\text{Fe}^{3+}$  и средних и тяжелых РЗЭ в СКХЛ цирконов происходит параллельно с увеличением степени редкометалльной рудоносности гранитов и отражает общее накопление в них редких элементов - как люминогенов ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , в меньшей степени Al-P), так и рудных компонентов – Nb, Ta, Li, Sn и др.

Ион  $\text{Fe}^{3+}$  служит 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,  $\text{Fe}^{3+}$ , Al-P, может служить оценочным признаком степени редкометалльной рудоносности гранитных массивов.

К настоящему времени в базе данных находятся параметры люминесценции цирконов из представительной коллекции молибден-медно-порфирирового месторождения Эрдэнэт (Монголия) и основных промышленных типов редкометалльно-вольфрам-оловянной формации (Карнаб, Трудовое, Мушистон, Заречное - Средняя Азия и Надежда - Приморье, Россия).

Разработанное программное обеспечение позволяет в полуавтоматическом режиме рассчитать нормированные интенсивности характеристических линий в спектре люминесценции циркона, сохранить эти значения и определить формационный тип источника на основании базы данных по опорным объектам.

### 3. Предложен способ определения на основе люминесцентных свойств:

- по *флюориту* формационного типа уран-молибденовых, редкометалльных флюоритсодержащих и флюоритовых месторождений, с прогнозом качества урановых руд на примере Стрельцовского месторождения;

- по *шеелиту* формационной принадлежности шеелитовых и золоторудных шеелитсодержащих месторождений.

Установлено различие люминесцентных свойств *апатита* редкометалльно-магнетит-апатитового и флогопитового месторождений на массиве Ковдор.

Созданная в ВИМСе система формирования компьютерных банков данных по твердым полезным ископаемым (Борискин, 2006) с индивидуальными классификаторами рудно-формационных и геолого-промышленных типов месторождений значительно облегчили процесс организации компьютерного банка данных по люминесцентным свойствам минералов.

*Флюорит.* В результате рентгенолюминесцентного изучения большого массива образцов флюорита из месторождений различных типов (табл. 4) выявлены особенности, присущие спектрам РЛ флюорита из каждого типа, а также из металлогенически специализированных групп внутри некоторых типов (грейзеновых, оловянно-полиметаллических, эпитеpmальных флюоритовых месторождений). Эти особенности могут служить поисково-оценочными признаками месторождений, их формационной принадлежности и металло-минерагенической специализации.

Известно (Красильщикова и др., 1981), что главным фактором, непосредственно определяющим распределение во флюорите важнейших изоморфных примесей - ионов редкоземельных элементов, отличающихся кислотно-основными свойствами, является регулируемый температурой кислотно-основной режим формирования месторождений. Различия в интенсивности полос и наборе центров предложено использовать для типизации спектров (Таращан, 1978; Куприянова и др., 2000; Смоленский, 2002). Соотношение относительных интенсивностей полос в спектрах РЛ флюорита связывается с кислотно-основной инверсией в гидротермальном растворе, приводящей, в частности, к накоплению во флюорите среднетемпературных месторождений средних и легких лантаноидов ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ , частично  $\text{Ce}^{3+}$ ) (Морошкин, Рассулов, 2002).

Люминесцентные исследования флюорита месторождения Стрельцовское, отобранного в пределах урановорудных тел различной продуктивности и за их пределами, во вмещающих дацитах, выявили прямую зависимость между интенсивностью линий REE на спектрах и содержаниями урана в образцах.

Установленные закономерности позволяют экспрессно определять формационную принадлежность оловянного оруденения и его перспективность по соотношению ( $\text{Yb}^{2+}/\text{Eu}^{2+}$ ) на спектрах криофотолюминесценции и ( $\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ ) на спектрах рентгенолюминесценции флюорита.

*Шеелит.* Характерная для беспримесного шеелита широкая полоса голубой люминесценции с максимумом около 420 нм связывается (Гурвич, 1972, Кононов, 1974, и др.) с возбуждением части анионных комплексов  $[\text{WO}_4]^{2-}$ , в которых вольфрам находится в восстановленной форме. В молибдошеелите полоса желтой люминесценции, смещенная в длинноволновую область, обусловлена возбуждением тех анионных комплексов  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ , в которых центральный атом также находится в восстановленном состоянии. По мнению других исследователей (Бордун, Дмитрук, 2007), люминесценция шеелита обусловлена автолокализованными френкелевскими экситонами. (Бордун, Дмитрук, 2007). На фоне этой полосы, люминесценция

Таблица 4

Люминесценция флюорита из месторождений различных формационно-генетических типов (Морошкин, Рассулов, 2002)

Формационно-генетический тип и металло-минерагеническая специализация месторождений, количество образцов	Месторождения, регионы	Частоты встречаемости ( $\rho$ ) характеристических полос в спектрах РЛ					
		$V_k$	$Mn^{2+}$	$Ce^{3+}$	$Sm^{3+}$	$Eu^{2+}$	$Dy^{3+}$
Флюоритоносных камерных гранитных пегматитов; Pgm., 30 обр.	Кент, Бектау-Ата, Каиб (Ц. Казахстан); Горихо, (МНР)	0,5	0,3	0,3	0,8	0	0,7
Грейзеновых апогранитных месторождений, жильных и штокверковых; Sn-W-Mo-(Be), 35 обр.	Тигриное, Забытое (Приморье); Джидинский узел, Шерлова гора, Белуха-Антоновогорское (Забайкалье); Кара-Оба (Ц. Казахстан); "W-проявл. № 50" (МНР)	0,4	0,6	0,1	0,7	0,3	0,9
Грейзеновых апокарбонатных и редкометалльно-гранитных месторождений; Ta-Be-Fl, 14 обр.	Вознесенское, Пограничное (Приморье)	0,8	0,6	0	0,4	0	0,5
Оловянно-полиметаллических жильных гидротермальных месторождений; Sn, 12 обр.	Учкошкон (Киргизия); Хрустальное, Арсеньевское, Дальнее (Приморье); Хинганское (Дальний Восток);	0,4	0,1	0,7	0,8	0,7	1,0
Гидротермальных жильных месторождений цветных металлов; Pb-Zn-Cu-Ag, 6 обр.	Ак-Джилга (4) (Таджикистан); Солонечное (1) (Красноярский край); Аурахмат (1) (Узбекистан)	0,2	0	0,7	1,0	0,8	1,0
Уран-иордизитовых вулканогенных месторождений; U-Mo, 17 обр.	Стрельцовское (15), Аргунское (2) (В. Забайкалье)	1,0	0,2	0	1,0	0,8	0,9
Плавигово-шпатовых эпитеpmальных месторождений кварц-флюоритовой формации; Q-Fl, 26 обр.	Абагайтуй (11), Наранское (6) (Забайкалье); Бороундур (3), Хар-Бичектын, Хаджиулан, Маль (МНР)	0,6	0	0,5	1,0	0,3	0,7
8. Баритовых жильных эпитеpmальных; Ba-(Fl), 6 обр.	Нуберин, Кередок (Иран)	1,0	0	0	1,0	0	1,0

связанная с примесями редкоземельных элементов, замещающими кальций, в обычных условиях подавлена и поэтому проведение исследований в стандартных условиях не эффективно. Однако опыт использования фотолюминесценции редкоземельных элементов в шеелите при решении проблем типоморфизма показал потенциальные

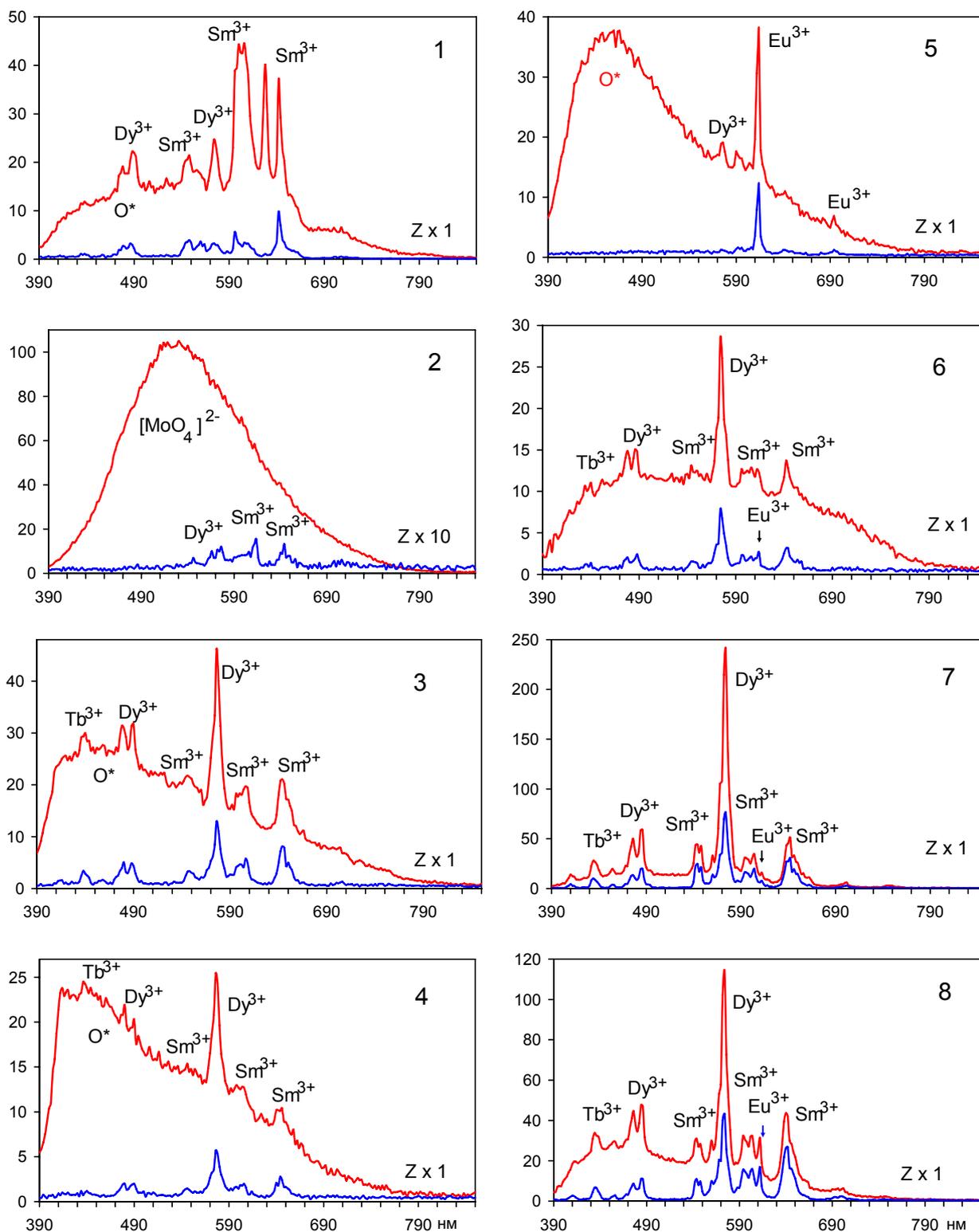


Рис. 5. Спектры люминесценции шеелита из пород различных формационных типов: 1) Акчатау (W), Казахстан; 2) Тырныауз (W-Мо), Кавказ; 3) Лермонтовское (W), Д. Восток; 4) Восток-2 (W), Д. Восток; 5) Бестюбе (Au), Казахстан; 6) Мурунтау, (Au) Узбекистан; 7) Березовское (Au), Урал; 8) Знаменитый (Au), Урал

возможности этого метода (Гордукалов, 1991). Также его эффективность была продемонстрирована при фотовозбуждении образцов, охлажденных до температуры жидкого азота (Горобец, Кудрина, 1976), а при рентгеновском возбуждении образцов, нагретых до 150°C (Успенский Е.И. и др., 1989).

Использование излучение N<sub>2</sub>-лазера слабо возбуждает свечение широкой полосы голубой люминесценции (рис. 5). Полосы, описывающие возбужденное состояние комплекса [WO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> в спектре шеелита с максимумами при 550 и 700 нм, также имеют слабую интенсивность. Указанные свойства источника возбуждения позволяют выявлять в спектре и оценивать интенсивности линий редких земель (Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> и Sm<sup>3+</sup>) и широкой полосы связанной с комплексом [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> в молибдошеелите используя безопасное излучение при нормальной температуре образца. В спектре шеелита из шеелитсодержащих месторождений золота заметны линии трехвалентного европия, что является четким отличием от вольфрамовых месторождений.

*Anatim.* Во многих щелочно-ультраосновных комплексах разных регионов мира карбонатитам сопутствуют фоскориты – карбонатсодержащие силикатно-фосфоро-железистые породы. Для установленной между этими породными сериями временной и пространственной сопряженности (Римская-Корсакова, Краснова, 2002), на основании минералого-петрографических данных было выявлено их генетическое родство (Соколов, 1983), подтвержденное результатами изучения люминесценции апатита из массивов Ковдор, Вуориярви, Себлявр, Турий Мыс (Sokolov, Rassulov, 2009; Sokolov, Rassulov, 2010).

Проведенное исследование, помимо того, показало общность люминесцентных свойств апатита из карбонатитов и фоскоритов Ковдорского массива, выразившееся в наличии интенсивных полос люминесценции Mn<sup>2+</sup> и Ce<sup>3+</sup> (при отсутствии полос других редких земель), и высокую интенсивность люминесценции Mn<sup>2+</sup> и тяжелых лантаноидов Dy<sup>3+</sup> и Tb<sup>3+</sup> в апатите из руд флогопитового месторождения того же массива (рис. 6). Данные факты, в сочетании с геологическими и минералого-петрографическими особенностями (Соколов, 2006) дополнительно подтверждают генетическое различие апатит-магнетитового и флогопитового месторождений на этом массиве.

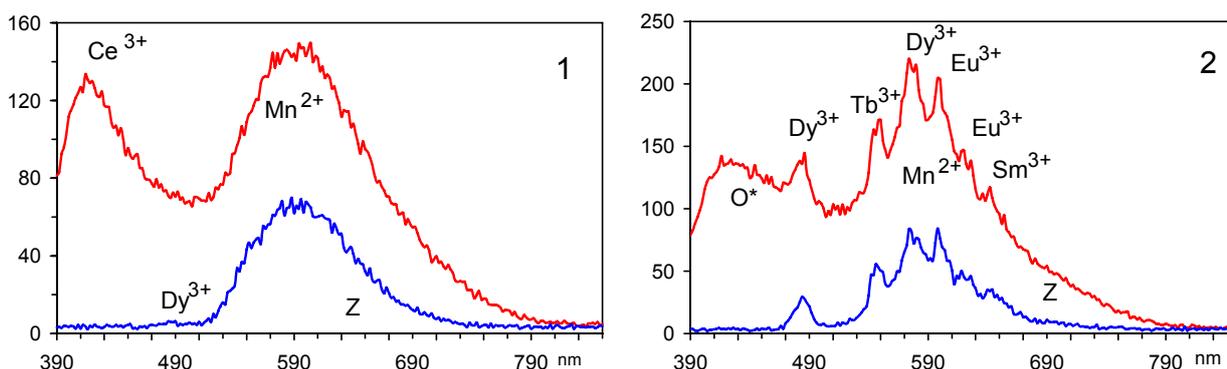


Рис. 6. Представительные спектры лазерной фотолюминесценции апатита из руд (1) редкометалльно-apatит-магнетитового и (2) флогопитового месторождений на массиве Ковдор; z спектры, полученные с задержкой регистрации на 180 мкс.

### Закключение

В диссертации предлагается решение актуальной научно-практической задачи, заключающееся в создании инструментального способа измерения нормированных интенсивностей характеристических полос в спектрах люминесценции циркона,

флюорита, апатита и шеелита. Это позволяет проводить рудно-формационный анализ с использованием апостериорных вероятностных минералого-геохимических моделей распределения интенсивностей оптически активных центров в спектрах люминесценции минералов.

В итоге выполненных исследований получены следующие результаты.

1. Создан измерительно-вычислительный комплекс локальной люминесцентной спектроскопии на базе микроспектрофотометра, N<sub>2</sub>-лазера и персонального компьютера и системы регистрации в стандарте КАМАК. Разработано программное обеспечение для проведения спектральных и кинетических измерений.

3. Разработан алгоритм для расчета интенсивности полос ОАЦ. Для расчетов создана программа, использующая макросы Microsoft Excel 2002 в среде операционной системы Microsoft Windows 2000 Professional. Расчет интенсивности индивидуальных полос связанных с ионами трехвалентных земель в спектре люминесценции природных образцов цирконов произведен на основе спектрально-кинетических характеристик этих центров в матрице синтезированного минерала. Проведенные измерения показали низкую систематическую погрешность и высокую повторяемость (сходимость) результатов. Анализ результатов расчетов показал значимое различие нормированных интенсивностей характеристических полос в спектре люминесценции минералов из различных по химизму и минеральному составу пород, что позволяет использовать это свойство для типизации.

2. На основе изучения представительной коллекции природных и синтезированных кристаллов циркона, флюорита, апатита и шеелита, экспериментально подтверждено предположение о том, что для каждой минералообразующей обстановки характерны собственные взаимоотношения люминогенов, входящих в структуру минерала и примесей влияющих на стабилизацию центров люминесценции. Это позволяет рассматривать изменчивость люминесцентных свойств минерала как генетически обусловленное явление, а изменяющиеся от образца к образцу параметры спектра его люминесценции - как критерий для оценки условий образования и последующих преобразований этого минерала.

4. В качестве классификационных параметров типизации предложено использовать нормированные интенсивности полос оптически активных центров. Построена статистическая модель по нормированным интенсивностям характеристических полос Al-P, Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> - центров люминесценции в цирконах из алмазоносных, слабоалмазоносных, и неалмазоносных кимберлитов, карбонатитов линейных зон и кольцевых структур, редкометалльных метасоматитов методом дискриминантного анализа и определены критерии отнесения по этим данным образца к одному из указанных типов.

5. Нарастание интенсивности люминесценции Fe<sup>3+</sup> 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<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>-P<sup>5+</sup> в меньшей степени), так и рудных компонентов - Nb, Ta, Li, Sn и др. Ион Fe<sup>3+</sup> 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<sup>3+</sup>-, Al<sup>3+</sup>-P<sup>5+</sup>-центров, может служить оценочным признаком степени редкометалльной рудоносности гранитных массивов.

6. В результате рентгенолюминесцентного изучения большого массива образцов флюорита из месторождений различных генетических типов выявлены особен-

ности, присущие спектрам РЛ флюорита для каждого типа, а также из металлогенически специализированных групп внутри некоторых типов (грейзеновых, оловянно-полиметаллических, эпитегрмальных флюоритовых месторождений). Эти особенности могут служить поисково-оценочными признаками месторождений, их формационной принадлежности и металло-минерагенической специализации.

7. Показано, что основным процессом, определяющим изменение набора центров и относительных интенсивностей полос в спектрах РЛ флюорита, является кислотно-основная инверсия в гидротермальном растворе, приводящая, в частности, к активному накоплению во флюоритах среднетемпературных месторождений легких лантаноидов ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ , частично  $\text{Ce}^{3+}$ ). Рентгенолюминесцентные исследования флюорита, отобранного в пределах урановорудных тел различной продуктивности и за их пределами во вмещающих дацитах на месторождении Стрельцовское, выявили прямую зависимость между интенсивностью линий REE на спектрах и содержаниями урана в местах локализации флюорита.

8. Установленные закономерности позволяют по характеру изменения на спектрах криофото- ( $\text{Yb}^{2+}/\text{Eu}^{2+}$ ) и рентгенолюминесценции ( $\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ ) флюорита экспрессно определять при геологическом картировании формационную принадлежность оловянного оруденения и его перспективность, а также выявлять перспективные площади при поисково-оценочных работах на вольфрам.

9. Полученные результаты показывают эффективность использования время-разрешенной люминесцентной спектроскопии шеелита для экспрессного определения рудно-формационного типа объекта с возможностью выявления золото-шеелитовых месторождений на ранних стадиях геолого-разведочных работ.

10. Изучение люминесценции апатита из фоскоритов и карбонатитов щелочно-ультраосновных массивов Кольского п-ва показало, что они характеризуются практически одинаковыми люминесцентными свойствами. Этот факт, в дополнение к ранее установленным, еще раз подтверждает генетическое единство фоскоритов и карбонатитов, которые слагают редкометалльно-фосфоро-железистые руды на массивах Ковдор, Вуориярви, Себлявр и Турий Мыс. Выявленные отличия спектров люминесценции апатита подтверждают генетическое различие апатит-магнетитового и флогопитового месторождений на массиве Ковдор.

Предлагаемые методы наряду с традиционными подходами могут быть использованы 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 и других люминесцирующих минералов – алмаза, карбонатов, полевых шпатов, корундов.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи в изданиях рекомендованных ВАК РФ*

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., Горобец Б.С., Маршукова Н.К., Павловский А.Б., **Рассулов В.А.**, Рогожин А.А. Диагностика касситеритового оруденения в естественном залегании по люминесценции при лазерном возбуждении /Докл. АН СССР. – 1988. Т. 299. №1.

– С. 176 – 178.

4. **Рассулов В.А.**, Рогожин А.А., Гафт М.Л., Горобец Б.С. Люминесцентно-спектральные характеристики наиболее распространенных минералов при возбуждении ультрафиолетовым лазером //ЗВМО. – 1988. Вып. 4. – С. 474 – 479.

5. Гетманская Т.И., Чернов Б.С., Морошкин В.В., **Рассулов В.А.** Люминесцентные свойства флюорита грейзеновых вольфрамовых месторождений – критерий оценки масштабов и качества руд //Разведка и охрана недр. – 1999. № 4, –С. 16 – 19.

6. Морошкин В.В., **Рассулов В.А.** Особенности рентгенолюминесценции флюорита из месторождений различных формационно-генетических типов //ЗВМО. – 2002. № 4. – С. 59–70.

7. Морошкин В.В., Леденева Н.В., **Рассулов В.А.** Фиолетово-синяя люминесценция кальцита и доломита как индикатор уранового оруденения. //ЗВМО. – 2003. № 1, – С. 94 – 101.

8. Куприянова И.И., Беляцкий Б.В., Шпанов Е.П., Кукушкина О.А., Кувшинова К.А., **Рассулов В.А.** Роль типоморфизма минералов в интерпретации изотопных данных (на примере флюорита Вознесенского рудного района) //Петрология. – 2004. – Т.12. № 5. – С. 530–546.

9. Морошкин В.В., **Рассулов В.А.** Люминесценция минералов из ураноносных щелочных метасоматитов //ЗРМО. – 2006. № 1. – С. 82 – 91.

10. 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.

11. **Рассулов В.А.**, Никитин М.В., Горячев Б.Е., Коленченко В.В., Пацианский Ф.А. Исследование спектрально-кинетических характеристик алмазов и сопутствующих минералов трубки Архангельская //Горный журнал. – 2009. №6. –С. 84–86.

12. 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  $Er_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-\delta}$  ( $x = 0, 0.096$ ) //Materials Research Bulletin 42. – 2007. – P. 742–752.

*Методические рекомендации*

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

*Сборники статей, материалы и тезисы конференций*

14. Гафт М.Л., **Рассулов В.А.**, Нуретдинов И.Н. Циркон – селективный детектор нейтронов и  $\alpha$ -частиц /Труды VI Всесоюзного симпозиума. – Львов. – 1988.

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

16. 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.

17. 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. – М.: ВИЭМС, 1989. – Вып. 11. – С. 39–53.

18. Жук С.В., **Рассулов В.А.** Лазерно-люминесцентное определение сурьмы в природных и сточных водах. /Минеральное сырье, №8. М.: ВИМС, 2000. – С. 39–41.
19. Uspensky E., Cole A., **Rassulov V.** Orogenic gold deposits in Europe REE geochemical systematics of scheelites from the Muruntau complex gold deposit (Uzbekistan) using luminescence spectroscopy //A Geode-GeoFrance 3D workshop on orogenic gold deposits in Europe with emphasis on the variscides. Extended abstracts. November 7-8, 2000 Orleans (BRGM), France. – P 114–115.
20. 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. France. Paris. – 2001. – С. 109–110.
21. Aleshin A.P., **Rassulov V.A.**, Velichkin V.I., Cuney M. X-ray, cryophoto and laser-excited luminescence of fluorite as typomorphic feature indicating uranium ore grade at the Mo-U deposits of the Streltsovskaya caldera (Eastern Transbaikalia, Russia) /International conference. Uranium geochemistry 2003. France. Nancy. April 13-16, 2003. – P. 33 – 36.
22. Сирина Т.Н., Салмин Ю.П., Морошкин В.В., **Рассулов В.А.** Особенности распределения РЗЭ во флюоритах как показатель перспективности оловянного оруденения. / «120 лет со дня рождения академика А.Е.Ферсмана». Тезисы докладов годичной сессии Московского отделения Минералогического Общества России, 4-5 ноября 2003 г. Москва, 2003, с. 106-107.
23. 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. – С. 93–94.
24. **Rassulov V.A.**, Aleshin A.P. Luminescence Features of Zircon From Various Rocks //EMPG X, Frankfurt, Germany. Conference Abstracts 2004.
25. 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. Пермский ун-т, 2005. 360 с.
26. Сирина Т.Н., Морошкин В.В. **Рассулов В.А.**, Салмин Ю.П. Особенности распределения флюорита в оловорудных месторождениях и его типоморфизм. XV Российское совещание по экспериментальной минералогии: материалы совещания (Сыктывкар, 22-24 июня 2005 г.) /Институт геологии Коми НЦ УрО РАН. – Сыктывкар: Геопринт, 2005. – С. 307–309.
27. **Рассулов В.А.** Спектрально-кинетические характеристики циркона из пород различного генезиса. Тезисы докладов совещания «Титано-циркониевые месторождения России и перспективы их освоения», Москва: ИГЕМ, 2006. – С. 52–55.
28. Гетманская Т.И., **Рассулов В.А.**, Материкова А.М. Минералогические особенности «стратиформного» вольфрамового оруденения Сихотэ-Алинской Центральной зоны. Годичная сессия МО РМО «Роль минералогии в познании процессов рудообразования». М., ИГЕМ РАН, 2007. – С. 106–110.
29. **Рассулов В.А.** Донорно-акцепторная модель желтой люминесценции циркона /Тезисы докладов годичного собрания РМО, «Минералогические исследования и минерально-сырьевые ресурсы России», Москва, 8-11 октября 2007. – С. 89–92.
30. **Рассулов В.А.**, Мацюк С.С. Люминесцентные свойства цирконов из кимберлитов и родственных им пород /Тезисы докладов годичного собрания РМО, «Минералогические исследования и минерально-сырьевые ресурсы России», Москва, 8-11 октября 2007. – С. 92–95.
31. **Рассулов В.А.**, Рассулов А.В. Вероятностные модели цирконов на основе ба-

зы 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. – С. 95–98.

32. **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. – С. 99–102.

33. 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. – С. 161–164.

34. **Рассулов В.А.** Спектроскопическая модель люминесцентных свойств циркона для определения формационной принадлежности оруденения / Тезисы докладов. Геохимия магматических пород. Школа «Щелочной магматизм Земли» Санкт-Петербург, 23-26 мая 2008 г. – С. 121–124.

35. **Рассулов В.А.** Классификация образцов циркона на основе интенсивности характеристических полос Al-P,  $Dy^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ -центров люминесценции /Федоровская сессия 2008. Тезисы докладов международной научной конференции. СПб, 2008. – С. 299–301.

36. **Рассулов В.А.** Люминесценция цирконов и апатитов из основных типов пород балтийского щита /Тезисы докладов годовичного собрания РМО, «Минералогические исследования и минерально-сырьевые ресурсы России», СПб, 8-11 октября 2009. – С. 254–256.

37. **Sokolov S.V., Rassulov V.A.** The luminescence of apatite from phlogopite and rare metal-apatite-magnetite ores of the Kovdor massif. XXVI International Conference Geochemistry of magmatic rocks. School «Geochemistry of alkaline rocks». Moscow, May 11-15, 2009. Abstract volume. Moscow, 2009, p. 142-143.

38. **Рассулов В.А.** Типоморфные особенности люминесцентной спектроскопии шеелита из месторождений золота /Материалы Всероссийской конференции (с международным участием) «Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований» Москва, ИГЕМ РАН, 29-31 марта 2010. Т. 2. – С. 159–161.

39. **Sokolov S.V., Rassulov V.A.** Laser-induced photoluminescence of apatite from carbonatites and phoscorites of ultrabasic-alkaline complexes of the Kola Peninsula, Russia. XXVII International conference School «Geochemistry of alkaline rocks». Moscow-Koktebel', Russia-Ukraine, September 9-16, 2010. Abstract Volume. 2010, p. 181-182.

40. Морочкин В.В., **Рассулов В.А.** Перспективы применения фотолюминесцентной сепарации для руд золота, серебра, цинка и урана Тезисы Плаксинских чтений. Казань, 13 - 18 сентября 2010 г. – С. 508–511.

41. **Рассулов В.А.** Идентификация источников россыпей на основе люминесцентной спектрометрии циркона, апатита и шеелита /XIV Международное совещание по геологии россыпей и месторождений кор выветривания (РКВ-2010) 2 - 10 сентября 2010 г., Новосибирск. – С. 156-158.

#### *Авторские свидетельства*

42. А.С. № 1484077, приоритет от 28.09.1987. Способ идентификации люминесцирующих минералов. Гафт М.Л., **Рассулов В.А.**, Жукова В.А.

43. А.С. № 1403784, приоритет от 15.02.1988. Способ идентификации люминесцирующих минералов. Гафт М.Л., **Рассулов В.А.**, Горобец В.С., Литвинцев Э.Г., Павловский А.Б., Рогожин А.А.

Заказ № 20. Тираж 100 экз.  
РГГУ, 2011 г.