



О возможностях использования минералов ряда амблигонит – монтебразит в качестве геохронометра

Вяткин С.В.¹, Гриценко Ю.Д.^{1,2}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет; уут_box@mail.ru

²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва; ygritsenko@rambler.ru

С применением метода электронного парамагнитного резонанса исследована радиационная чувствительность и термическая стабильность парамагнитного центра O^- в кристаллической структуре минералов ряда амблигонит $LiAlPO_4F$ – монтебразит $LiAlPO_4(OH)$, образующегося на ионе кислорода группы (OH). Оценена эффективность образования центров при лабораторном γ -облучении и величина C_p , лимитирующая их концентрацию. С помощью изохронного отжига проведено сравнение термической стабильности радиационно-чувствительных центров O^- , образованных в природе и в лабораторных условиях, а также показана неэквивалентность результатов воздействия на кристаллическую структуру природного и лабораторного γ -облучения. Исследованный центр O^- обладает характеристиками, подходящими для датирования промежутков времени в сотни миллионов лет, однако для его корректного использования в качестве геохронометра требуется дополнительная модификация методик ЭПР-датирования.

Ключевые слова: амблигонит, монтебразит, ЭПР, радиационно-чувствительный центр, датирование.

Введение

Резко увеличившаяся потребность мировой экономики в литии обусловила дополнительное изучение природных источников этого элемента [Dessemond et al., 2019, Braga et al., 2020]. При этом интенсивно исследуются минералы, содержание лития в которых ранее считалось нерентабельным для добычи [Dias et al., 2011, Toledo et al., 2020, Вяткин и др., 2024]. Многие из них изучались и ранее [Устиеv, 1945], однако в ходе современных исследований появляются новые данные о малоизученных свойствах этих минералов. В частности, в работах [Dias et al., 2011; Toledo et al., 2020] описаны радиационно-чувствительные парамагнитные структурные центры в минералах ряда амблигонит – монтебразит, а в работе [Вяткин и др., 2024]

показано, что эти центры могут образовываться и сохраняться в природных условиях, накапливаясь под влиянием природных доз радиации. На основе взаимодействий подобного типа для некоторых минералов созданы методики определения их возраста методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [Ikeya, 1993; Koshchug et al., 2005; Vyatkin et al., 2007], при этом авторам не известно об исследованиях, посвященных ЭПР-датированию каких-либо минералов лития. Данная работа посвящена изучению возможности использования в качестве геохронометра минералов ряда амблигонит $LiAlPO_4F$ – монтебразит $LiAlPO_4(OH)$. В кристаллической структуре этих минералов обнаружены дырочные радиационно-чувствительные парамагнитные

центры O^- (соседствующие с ионом Al^{3+}) и электронные центры Ti^{3+} [Dias et al., 2011; Toledo et al., 2020; Вяткин и др., 2024]. Выбор объекта исследования в данной работе обусловлен тем, что аналогичные по своей структуре центры используются в методике ЭПР-датирования по кварцу [Ikeya, 1993; Koshchug et al., 2005; Vyatkin et al., 2007]. В то же время следует отметить, что исследования радиационной чувствительности структурных центров в других минералах лития далеки от завершения.

Радиационно-чувствительные парамагнитные структурные центры – это элементы кристаллической структуры, обладающие парамагнитными свойствами, возникающими при потере либо захвате электрона в результате воздействия облучения: природного (распад ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K в самом минерале либо окружающей породе) либо лабораторного (как правило, от источника ^{60}Co). Часто источниками их возникновения являются структурные примеси, однако возможно образование таких центров и на регулярных узлах кристаллической решетки. Накопление радиационно-чувствительных центров в природных условиях теоретически может быть использовано для ЭПР-датирования. Главной задачей при этом является установление зависимости увеличения концентрации центров от облучения – дозовой зависимости. Для этого используются две основных методики ЭПР-датирования – методика добавочных доз и методика регенерации [Ikeya, 1993; Koshchug et al., 2005]. И в том, и в другом случае необходимо определение природной концентрации исследуемых центров в образце (ЭПР), а также установление концентрации U, Th и K в образце и окружающей его породе (ICP, нейтронная активация).

При использовании методики добавочных доз образец последовательно облучают от лабораторного γ -источника (как правило, ^{60}Co), измеряя концентрацию образующихся парамагнитных центров после каждой дозы облучения (рис. 1). Отметим, что любая дозовая зависимость ограничена сверху значением C_p , к которому асимптотически приближается. Физический смысл величины C_p – количество позиций в структуре (предцентров), которые могут быть преобразованы облучением в парамагнитные центры. На графике приближение к величине C_p отражается вы полаживанием дозовой зависимости, ее «выходом на плато» [Ikeya, 1993].

Построенная дозовая зависимость экстраполируется в обратную сторону до пересечения с осью абсцисс. Определенное таким образом значение соответствует палеодозе – дозе облучения, полученной образцом в природных

условиях. Возраст образца рассчитывается как время, необходимое для получения такой дозы облучения при распаде U, Th и K, присутствующих в системе образец – порода в установленных ранее количествах.

Радиационно-чувствительные центры способны возвращаться к исходному непарамагнитному состоянию, рекомбинировать. Этот процесс имеет вероятностный характер и зависит от температуры и времени. При использовании методики регенерации (рис. 2) образец отжигается после измерения природной концентрации парамагнитных центров, что имитирует возвращение к началу его геологической истории. Восстановление концентрации парамагнитных центров производится путем воздействия лабораторного γ -облучения. Когда концентрация образующихся центров становится равной природной, потребовавшаяся для этого доза лабораторного облучения принимается равной палеодозе.

Для корректного и результативного применения методик ЭПР-датирования должны быть соблюдены следующие условия.

- Радиационно-чувствительные центры, используемые для датирования, должны накапливаться в природных условиях, а также при лабораторном γ -облучении – под действием природного радиационного фона и искусственных источников γ -облучения

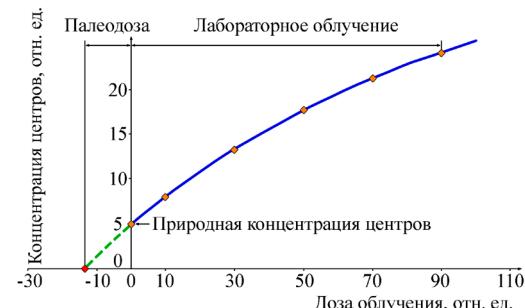


Рис. 1. Методика добавочных доз.

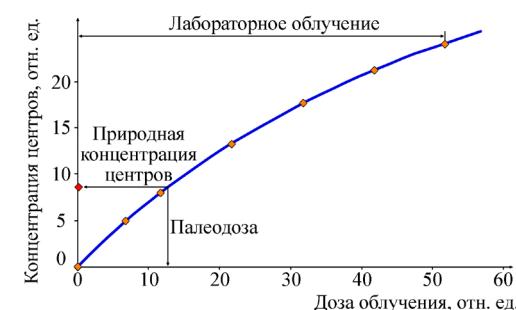


Рис. 2. Методика регенерации.

соответственно. При этом центры в исследуемом образце должны присутствовать в концентрации, соответствующей корректному для датирования интервалу дозовой зависимости, ее начальному, почти линейному участку.

- Центры должны быть стабильными в интервале температур, отвечающих геологической истории датируемого объекта.

- Воздействие природного и лабораторного γ -облучения должно быть эквивалентным, приводящим к образованию идентичных по структуре и свойствам центров.

Установление соответствия этим условиям радиационно-чувствительного парамагнитного центра O^- в кристаллической структуре минералов ряда амблигонит – монтебразит является задачей данной работы.

1. Накопление радиационно-чувствительных центров в природных условиях происходит в случае преобладания их образования над рекомбинацией [Шабалин и др., 2004]. Баланс этих процессов для природной системы, приближенной к изотермической, можно описать как

$$\frac{dy}{dt} = \lambda(C_p - y) - k_i(T_i)y, \text{ где } \lambda = f \cdot \frac{p}{C_p} \quad (1)$$

где y – относительная концентрация парамагнитных центров, T – температура, t – время, λ – эффективность образования центров (f – радиационная чувствительность, p – радиационный фон, C_p – концентрация предцентров), $k_i(T_i)$ – вероятность рекомбинации центров при температуре T_i .

Первая часть соотношения (1) описывает процесс образования, а вторая – рекомбинации центров (использован механизм реакции первого порядка, [Шабалин и др., 2004; Vyatkin et al., 2007]). На скорость образования центров влияют радиационные характеристики f и p , а также величина C_p , ограничивающая максимальное количество образуемых центров.

Следует отметить, что высокое значение радиационной чувствительности f соответственно увеличивает эффективность образования центров λ . Однако высокоэффективный процесс образования центров может привести к быстрому исчерпанию «резервуара» для их создания, характеризуемого величиной C_p . В этом случае скорость образования новых центров уменьшится и система стабилизируется в состоянии, когда число образующихся парамагнитных центров будет равно числу рекомбинирующих за тот же период времени. Эта ситуация отражается на дозовой зависимости выполаживанием ее крайней правой части, когда кривая насыщается и выходит на плато, асимптотически приближаясь к величине C_p . При ЭПР-датировании такого образца будет

получен возраст, значительно меньший истинного, несмотря на «правильный» температурный режим в течение его геологической истории. Именно для исключения подобных ошибок концентрация центров в образце, предназначенному для ЭПР-датирования, должна соответствовать начальному почти линейному участку дозовой зависимости.

Минералы с радиационно-чувствительными центрами, обычно используемые для ЭПР-датирования – кварц, карбонаты и фосфаты кальция, – малоэффективны при определении возрастных интервалов более миллиона лет [Ikeya 1993]. Парамагнитные структурные центры в минерале, которые предполагаются для ЭПР-датирования интервалов времени в десятки и сотни миллионов лет, теоретически должны обладать низкими значениями параметров λ и f при значительных величинах C_p .

2. Скорость распада, рекомбинации парамагнитных центров контролируется главным образом температурой. Поскольку суммарный радиационный фон в системе образец – порода, а также радиационную чувствительность парамагнитных центров можно считать величинами практически неизменными, то, следовательно, именно температура системы является величиной, определяющей баланс между накоплением и распадом радиационных парамагнитных центров. Как видно из уравнения (1), для каждой системы с определенными значениями радиационного фона, эффективности образования центров и C_p существует такая температура, при которой скорость рекомбинации центров пренебрежимо мала по сравнению со скоростью их образования – температура закрытия системы. Именно с момента остывания природной системы до этой температуры начинается отсчет возраста, определяемого при корректном ЭПР-датировании. Если в результате какого-либо природного процесса температура вновь превышает этот предел, то «часы обнуляются». Таким образом, важным критерием применимости того или иного типа центров к ЭПР-датированию является температура закрытия системы для него. Ее можно определить путем построения диаграммы Аррениуса по данным серии изотермических отжигов [Ikeya 1993; Vyatkin et al., 2007] либо оценить приближенно на основании изохронного отжига.

3. Еще одним важным фактором пригодности радиационно-чувствительного центра для ЭПР-датирования является эквивалентность воздействия на него природного и лабораторного облучения. Степень их соответствия обсуждается разными авторами с начала применения методов ЭПР-датирования [Моисеев, 1985; Мельников и др., 1989; Porat, Schwarcz, 1995]. Трудностью для

оценки разницы является невозможность по очевидным причинам экспериментально сравнить влияние на образец очень долгого воздействия малыми дозами радиации (такого как природное) и мощного, но краткосрочного лабораторного облучения. Косвенная оценка возможна по вторичным признакам, в частности, по термической стабильности центров, образованных в природных и лабораторных условиях. Даже при наличии неэквивалентности воздействия на образец природного и лабораторного облучения ЭПР-датирование может быть возможным при некоторой модификации его методики [Vyatkin et al., 2007].

Минералы изоморфного ряда амблигонит LiAlPO_4F – монтебразит $\text{LiAlPO}_4(\text{OH})$ обладают кристаллической структурой триклинической сингонии с пространственной группой С. Структура состоит из цепочек связанных по вершинам октаэдров $\text{AlO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$, которые, в свою очередь, соединены друг с другом тетраэдрами PO_4 [Groat et al., 1990]. В пустотах этого каркаса располагаются ионы Li^+ . В структуре присутствуют два типа Al-октаэдров, чередующихся в упомянутых выше цепочках и различающихся длинами связей Al–O, а также ориентацией (два типа октаэдров в цепочках развернуты друг относительно друга). Важно отметить, что Al-октаэдры связаны между собой через вершины $(\text{OH}, \text{F})^-$, ионы O^{2-} других четырех вершин Al-октаэдров соединяют их с тетраэдрами PO_4 . В то же время в природных минералах в позиции $(\text{OH}, \text{F})^-$ резко преобладает группа $(\text{OH})^-$, встречаются образцы состава, близкого к формульному $\text{LiAlPO}_4(\text{OH})$, тогда как минералы с заполнением хотя бы 60% этой позиции ионами F^- крайне редки [Groat et al., 1990].

Минералы ряда амблигонит – монтебразит часто встречаются в гранитных пегматитах, обогащенных литием и фосфором, и являются поздними первичными продуктами пегматитового процесса, также они типичны для богатых фосфором альбитизированных гранитов, наряду с другими литиевыми минералами входят в состав ценных литиевых руд. В фосфор-танталлитиевых пегматитах минералы изоморфной серии амблигонит – монтебразит встречаются в качестве породообразующих, в литиевых и tantalолитиевых пегматитах как второстепенные и акцессорные минералы [London D., Burt, 1982; Baldwin et al., 2000; Кузнецова, Шокальский, 2011; Владимириров и др., 2012; Курдяшов и др., 2023]. Амблигонит и монтебразит встречаются в ассоциации с кварцем, калишпатом, альбитом, сподуменом, петалитом, турмалином, лепидолитом и др.

Как отмечалось выше, среди встречающихся в кристаллической структуре минералов ряда

амблигонит – монтебразит парамагнитных центров радиационной чувствительностью обладают два: дырочный O^- и электронный Ti^{3+} [Dias et al., 2011; Toledo et al., 2020; Вяткин и др., 2024].

Спектр ЭПР дырочного парамагнитного центра O^- представлен 11 линиями суперсверхтонкой структуры и отражает взаимодействие неспаренного электрона, локализованного на ионе O^- , с двумя Al^{3+} (^{27}Al , $I = 5/2$; природная распространность 100%). Неспаренный электрон возникает после потери регулярным ионом O^{2-} одного электрона в результате радиационного воздействия.

Одновременно с центром O^- при радиационном воздействии на кристаллическую структуру возможно образование электронного парамагнитного центра Ti^{3+} . В отличие от центра O^- , он образуется не на регулярном узле кристаллической структуры, а на примесном ионе Ti^{4+} , замещающем Al^{3+} в октаэдрической позиции. Количество образующихся парамагнитных центров Ti^{3+} , таким образом, зависит от содержания в структуре изоморфного титана. Спектр ЭПР центра представлен тремя линиями суперсверхтонкого взаимодействия захваченного неспаренного электрона, локализованного на 3d-орбитали титана, и двух ядер с магнитными моментами $1/2$ (H^+ или F^-), входящих в его координационный полидэр.

Возможность образования значимого количества центров O^- в минералах ряда амблигонит – монтебразит в природных условиях была показана в предшествующей работе [Вяткин и др., 2024]. Исследование дозовой зависимости, а также оценка температурной устойчивости центров O^- в монтебразите были предприняты в работе [Toledo et al., 2020]. Однако ее результаты не позволяют ответить на ряд вопросов, поставленных в качестве задачи настоящего исследования. Основное ограничение полученных в работе [Toledo et al., 2020] данных определяется тем, что использованные в ней образцы монтебразита не содержали центров O^- , образованных в природных условиях, а дозовая зависимость и изохронный отжиг построены лишь по трем точкам доз облучения и температур соответственно. Тем не менее эта работа позволила оценить требуемые значения температур изохронного отжига и, что особенно важно, доз добавочного облучения.

Объекты и методы

В работе использованы образцы минералов ряда амблигонит – монтебразит из коллекции кафедры минералогии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Изученные образцы

происходят из жил редкометальных пегматитов рудного района Калба (С. Казахстан) и Кестер (Верхоянский хребет, Якутия). Калба-Нарымский редкометальный пояс объединяет целую серию пегматитовых полей и месторождений (Юбилейное, Белая Гора, Бакенное, Ак-Кезень, Унгурсай, Красный кордон и др.). Редкометальное оруденение является разновозрастным, сопровождает гранитоиды Калбинского и лейкограниты Монастырского комплексов [Лопатников и др., 1982]. Пегматитовые тела сложены кварц-микроклин-мусковитовым агрегатом с широким развитием зон с клевеландитом, лепидолитом, сподуменом, цветным турмалином, поллукцитом и др. Во многих пегматитах развиты минералы серии амблигонит – монтебразит, литионит, петалит, танталит-колумбит, тапиолит, микролит, берилл, берtrandит и др. Изученный образец сложен полупрозрачным светло-серым кварцем, пепельно-белым сподуменом, тонкочешуйчатым сиреневым лепидолитом и крупными (до 3 см) кристаллами молочно-белого амблигонит-монтебразита.

Олово-танталовое месторождение Кестер (северо-восток Якутии) было открыто в 1937 г. начальником Киргияхской геологической партии ЯОСНОРа (Якутского отделения СоюзОловоНикельРазведки) П.П. Епифановым [Кокунин, 2011]. Оловорудное месторождение Кестер примечательно набором своих фосфатных минералов [Соболева, 1949]. Присутствие фосфатных минералов в парагенезисах оловянных месторождений в мировой практике не новость, однако масштабы проявления, многочисленные минеральные виды и их разновидности (около 30), разнообразие форм и сочетание парагенетических ассоциаций, сконцентрированных на небольшом участке (менее 0.5 кв. км), переводят Кестерское месторождение в разряд уникальных. Изученные в работе образцы минералов ряда амблигонит – монтебразит образуют крупные блоки в практически мономинеральных пегматоидных жилах, содержащих также кварц и касситерит.

Подготовленные образцы (серия «Калба» и серия «Кестер») представляли собой моноокристаллические выколки массой 75–300 мг.

Спектры парамагнитных центров регистрировались на ЭПР-спектрометре Varian-E115 в X-диапазоне (~ 9.4 ГГц) при амплитуде модуляции 0.1 мТл, частоте модуляции 100 кГц и мощности СВЧ-излучения 5 мВт с использованием гониометрической приставки на кафедре минералогии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Отжиги проведены в программируемой муфельной печи Rinom-M3, точность терmostатирования ±2 °C. Расчет

содержания парамагнитных центров произведен с использованием эталона КПЦ УДА (ВНИИФТРИ). Облучение образцов производилось от γ-источника ^{60}Co , доза облучения рассчитывалась исходя из характеристик источника.

Результаты и их обсуждение

Центры O^- однозначно диагностируются как принадлежащие структуре минералов ряда амблигонит – монтебразит благодаря тому, что метод ЭПР является структурно-чувствительным: он позволяет наблюдать зависимость конфигурации спектра от ориентировки кристаллографических осей образца в магнитном поле, единую для всех образцов. Такая зависимость не наблюдается для поликристаллических образцов и невозможна в случае локализации парамагнитных центров на включениях. Содержание центров O^- , образовавшихся в исследованных образцах в природных условиях, составило $1.0 \cdot 10^{16}$ спин/г для образцов месторождения Калба и $2.9 \cdot 10^{16}$ спин/г для образцов месторождения Кестер. ЭПР-спектр образца «Калба-5» при направлении внешнего магнитного поля вдоль оси *b* кристалла представлен на рис. 3.

Конфигурация спектра ЭПР подтверждает две структурные особенности центра O^- . Во-первых, 11-компонентный спектр, симметричный относительно центральной линии с максимальной интенсивностью, однозначно свидетельствует о том, что теряющий электрон ион O^{2-} является мостижевым между двумя Al^{3+} -октаэдрами. Таким образом, данный центр может возникнуть только на ионе кислорода (OH)-группы, другие ионы в кристаллической структуре связывают Al^{3+} -октаэдры и тетраэдры P^{5+} . Во-вторых, образующийся парамагнитный центр O^- стабилизируется потерей связи с ионом H^+ . Более того, спектры ЭПР

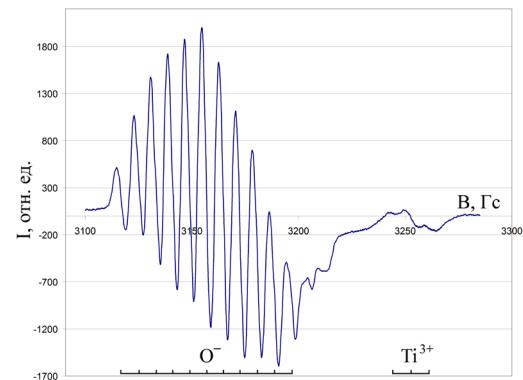


Рис. 3. Спектр ЭПР обр. «Калба-5» с парамагнитными центрами O^- и Ti^{3+} (без дополнительного облучения).

указывают на диффузию H^+ от новообразованного O^- парамагнитного центра. Если бы H^+ (или даже H^0) оставался поблизости от своей структурной позиции, магнитный момент его ядра ($1/2$) создал бы дополнительное суперсверхтонкое расщепление состояния локализованного на ионе O^- парамагнитного электрона, чего не наблюдалось ни на одном из экспериментальных спектров ЭПР.

Изучение эффективности образования радиационно-чувствительных центров Ti^{3+} , а также их температурной стабильности и возможного использования в ЭПР-датировании вынесено в отдельное исследование в рамках данной работы не проводилось.

Интерес к возможному использованию центров O^- в кристаллической структуре минералов ряда амблигонит – монтебразит для ЭПР-датирования обусловлен их особенностями, потенциально позволяющими вести датирование на интервалах времени в десятки и даже сотни миллионов лет. Такими особенностями являются: невысокие, проявляющиеся обычно лишь в сравнительно древних образцах природные концентрации центра и возможность его образования на регулярном узле кристаллической структуры. Первое свидетельствует о низкой эффективности образования центров λ , а второе – о предположительно большой величине C_p – источника для формирования центров. Эти факторы являются необходимыми, хотя и не достаточными для радиационно-чувствительных центров в минерале, предназначенных для датировки больших (в геологических масштабах) интервалов времени. Формирование центра на регулярном узле кристаллической структуры, а не на ионе структурной примеси также устраниет зависимость дозовой кривой от концентрации примеси, усложняющую расчеты.

Дозовые зависимости центра O^- , полученные для образцов серий «Калба» и «Кестер», отражены на рис. 4.

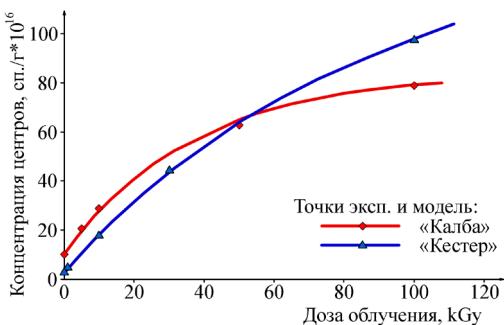


Рис. 4. Дозовые зависимости для центра O^- для образцов серий «Калба» и «Кестер».

Полученные данные позволяют количественно оценить параметры λ и C_p . Рассчитанная эффективность образования центров O^- составляет для обеих серий образцов величину $\lambda \approx 1.3 \cdot 10^{14}$ спин·Гу/г, что на порядок меньше средних величин λ , получаемых для используемого в ЭПР-датировании O^- ($[AlO_4]^{2-}$)-центра в кварце, определенных по материалам работ [Koshchug et al., 2005; Vyatkin et al., 2007]. В то же время моделирование дозовой зависимости согласно (2) приводит к сравнительно низкому значению величины C_p .

$$y = C_s + (C_p - C_s)(1 - \exp(-fD)), \quad (2)$$

где y – относительная концентрация парамагнитных центров, C_s – начальная концентрация парамагнитных центров, C_p – концентрация родительских предцентров, f – радиационная чувствительность, D – доза облучения.

В принятой модели полученное значение величины C_p для образцов серии «Калба» составляет $8.3 \cdot 10^{17}$ спин/г, а для образцов серии «Кестер» – $1.4 \cdot 10^{18}$ спин/г. Такие значения характерны скорее для содержания парамагнитных структурных примесных центров или дефектов, а не для количества ионов O^{2-} в $(OH)^-$ -позициях кристаллической структуры минералов ряда амблигонит – монтебразит, где порядок величины – $n \cdot 10^{21}$ шт/г (в зависимости от количества F^-). Таким образом, анализ полученных дозовых зависимостей позволяет заключить, что количество возможных к образованию центров O^- в кристаллической структуре минералов ряда амблигонит – монтебразит (C_p) ограничено не числом позиций $(OH)^-$, а величиной, на несколько порядков меньшей. Можно предположить, что полученная при моделировании величина $C_p \approx 10^{18}$ спин/г определяется числом структурных ловушек, в которых может стабильно локализоваться электрон, ушедший от новообразованного центра O^- , с поправкой на степень совершенства кристаллической структуры для беспрепятственной диффузии иона H^+ . Вероятно, именно стабилизация образующихся O^- -центров в результате этих двух процессов, локализации ушедшего электрона в ловушке и диффузии H^+ , является решающим фактором для ограничения максимального количества образующихся центров. Построенная дозовая зависимость показывает, что полученные значения λ и C_p характеризуют центр O^- как пригодный для датирования геологически больших временных интервалов. Накопленные в природных условиях количества центров O^- соответствуют начальному, практически линейному участку дозовой зависимости. Изохронный отжиг был проведен с шагом в 25 °С начиная с $T = 150$ °С. Время отжига на каждой

ступени 30 мин. Отжигу были подвергнуты три образца – два из серий «Калба» и «Кестер», предварительно получившие дозу лабораторного γ -облучения 100 kGy, а также один образец из серии «Калба» с природной концентрацией центров O^- .

Результаты изохронного отжига отражены на рис. 5 и в табл. 1. Согласно им O^- -центры, образовавшиеся в природных условиях, термически стабильны вплоть до температур порядка 200 °C, что выше, чем для O^- ($[AlO_4^- \cdot h^+]$)-центра в кварце [Koshchug et al., 2005; Vyatkin et al., 2007]. На практике эта величина означает, что прогрев, который может исказить результаты датирования, в природных условиях возможен лишь при воздействии магматических (вулканических) процессов.

В то же время результаты отжига демонстрируют отчетливое различие в температурной стабильности O^- -центров, присутствующих в кристаллической структуре образца, получившего природную дозу облучения, с одной стороны, и содержащихся в образцах, дооблученных в лабораторных условиях, с другой. Заметный отжиг центров O^- , образовавшихся в образце серии «Калба» с природной дозой облучения, начинается лишь после отжига при 200 °C, содержание центров при этом понижается до 92.7% от начального (табл. 1). На этой же стадии отжига в образце той же серии («Калба»), дополнительно облученном в лабораторных условиях, содержание O^- снижается более чем вдвое, до 44.8%, что однозначно свидетельствует о значительно более низкой температурной стабильности центров O^- , образованных при лабораторном γ -облучении. Однако наиболее важные и показательные изменения вскрываются на заключительных стадиях, после отжига при температурах 300–325 °C (рис. 5, справа). Содержание центров O^- в дополнительно γ -облученных образцах снижается ниже предела

обнаружения спектрометра, в то время как в образце серии «Калба» с природным содержанием центров они обнаруживаются и после отжига при этих температурах, опускаясь ниже предела обнаружения только после отжига при 350 °C.

Пониженную температурную стабильность образованных при лабораторном γ -облучении центров можно объяснить захватом теряемых новообразованными центрами O^- электронов структурными дефектами с уровнями энергии, близкими к валентной зоне – «мелкими ловушками». В рамках этой модели выявленную в отжиговом эксперименте разницу в термической стабильности между природными и образованными лабораторно центрами O^- можно было бы приписать «выживаемости» в природных условиях только тех центров, которые стабилизированы соседством с более глубокими ловушками. В этом случае ЭПР-датирование возможно при модификации методики добавочных доз дополнительными отжигами [Vyatkin et al., 2007]. Однако такая модель не объясняет исчезновения стабильных природных цен-

Таблица 1. Изохронный отжиг РЧ-центров O^- в образцах серий «Калба» и «Кестер» в % от их начального содержания

T, °C	«Кестер», лабораторная доза 100 kGy, %	«Калба», лабораторная доза 100 kGy, %	«Калба», природная доза облучения, %
До отжига	100.0	100.0	100.0
150	94.9	82.6	99.1
175	89.3	63.1	99.3
200	66.1	44.8	92.7
225	28.7	15.7	74.9
250	14.0	6.8	56.7
275	1.1	0.6	21.9
300	н.п.о.*	н.п.о.	5.0
325	н.п.о.	н.п.о.	2.0
350	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.

*н.п.о. – ниже предела обнаружения спектрометра.

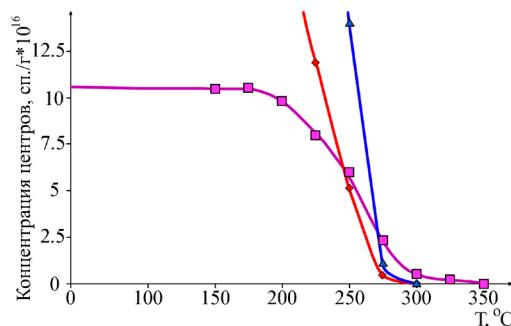
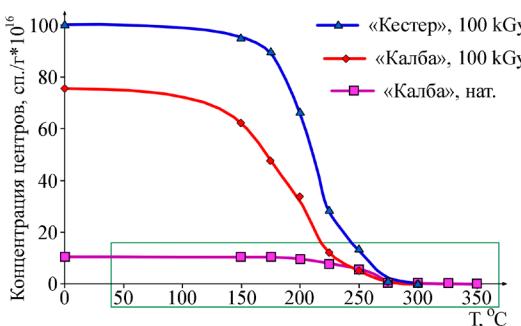


Рис. 5. Изохронный отжиг РЧ-центров O^- в образцах серий «Калба» и «Кестер» с их природной и увеличенной лабораторной γ -облучением концентрацией. Фрагмент, выделенный прямоугольником, приведен справа в увеличенном виде.

тров О⁻ в дополнительно облученных образцах, в которых они не выявляются после полного отжига центров с мелкими ловушками при температурах 300–325 °С. Необходимость учета этого обстоятельства приводит к процессу перезарядки ловушек как к наиболее вероятному объяснению экспериментальных данных. В процессе перезарядки возникающая в кристаллической структуре при поглощении энергии γ-кванта лавина электронов сначала высвобождает электроны из всех ловушек (в некоторой области кристалла), после чего бывшие некогда в глубоких ловушках электроны попадают в другие локализации, характеризующиеся гораздо меньшими значениями энергии, требующимися для их высвобождения. Массовое образование центров О⁻, стабилизированных мелкими ловушками, а также процесс перезарядки ловушек делают лабораторное γ-облучение неэквивалентным природному. В результате попытки ЭПР-датирования с применением стандартных методик добавочных доз или регенерации привела бы к заведомо ошибочным результатам, поэтому в рамках настоящей работы не была предпринята. Большое количество образующихся центров с низкой термической стабильностью сильно исказило бы результат применения методик ЭПР-датирования в сторону омоложения возраста образцов. Невозможность создавать дополнительным γ-облучением только центры, аналогичные природным, не позволяет использовать его для построения корректных дозовых зависимостей и получения величины палеодозы.

Таким образом, для успешного проведения ЭПР-датирования по О⁻-центру в минералах ряда амблигонит–монтебразит требуется модификация методики датирования, призванная исключить эффект перезарядки ловушек. Путем такой модификации может быть, например, снижение энергии добавочного лабораторного облучения

до рентгеновского либо ультрафиолетового диапазона, и/или его проведение при низких температурах. Для поиска необходимых условий необходимы дополнительные исследования.

Заключение

Радиационно-чувствительные центры О⁻ в минералах ряда амблигонит – монтебразит характеризуются эффективностью образования λ и величинами максимальной концентрации С_p, достаточными для ЭПР-датирования на рекордно больших временных интервалах до сотен миллионов лет. Кроме того, предцентрами для них являются не структурные примеси, а регулярные узлы кристаллической решетки, что позволяет не учитывать при расчетах вариации содержания такой примеси. Образующиеся в минералах ряда амблигонит – монтебразит под действием природного радиационного фона центры О⁻ термически стабильны при отсутствии наложенных магматических либо вулканических процессов. Все эти особенности делают центры О⁻ в минералах ряда амблигонит – монтебразит перспективными для ЭПР-датирования, однако для корректного и успешного их использования необходима модификация методики с целью устранить эффект перезарядки ловушек. Возможный путь такой модификации – снижение энергии добавочного лабораторного облучения до рентгеновского либо ультрафиолетового диапазона.

Финансирование

Работа выполнена по госбюджетным темам «Минералогическое изучение месторождений Арктической зоны России с целью их комплексного освоения», номер ЦИТИС 121061600049-4, и «Видовое и химическое разнообразие минералов и их парагенезисов в земных объектах и в метеоритном веществе», номер 1024031900273-2.

Список литературы:

- Владимиров А.Г., Ляхов Н.З., Загорский В.Е., Макагон В.М., Кузнецова Л.Г., Смирнов С.З., Исупов В.П., Белозеров И.М., Уваров А.Н., Гусев Г.С., Юсупов Т.С., Анникова И.Ю., Бескин С.М., Шокальский С.П., Михеев Е.И., Котлер П.Д., Мороз Е.Н., Гаврюшкина О.А. Литиевые месторождения сподуменовых пегматитов Сибири. Химия в интересах устойчивого развития. 2012. 20. С. 3–20.
- Вяткин С.В., Гриценко Ю.Д., Огородова Л.П., Вигасина М.Ф., Ксенофонтов Д.А., Мельчакова Л.В. ЭПР спектроскопическое и калориметрическое изучение минералов серии амблигонит–монтебразит из редкометальных пегматитов Вороных Тундр (Кольский п-ов) и Сангиленского нагорья (Тыва) // Геохимия. 2024. Т. 69. № 7. С. 596–607.
- Кокунин М.В. Редкие минералы забытого месторождения // Отечественная Геология. 2011. №1. С. 72–82.
- Кудряшов Н.М., Калинин А.А., Лялина Л.М., Удоратина О.В., Селиванова Е.А., Галеева Е.В., Зыкова Т.С. Редкометальные пегматитовые месторождений Охмыль и Васин-Мыльк (северо-восточная часть Фенноскандинавского щита): U-Pb изотопно-геохронологические исследования циркона. Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2023. 20. С. 588–596.
- Кузнецова Л.Г., Шокальский С.П. Месторождения

- лития в редкometальных пегматитах Республики Тыва. Материалы Всероссийского научно-практического совещания «Литий России». Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. С. 65–70.
- Лопатников В.В., Изох Э.П., Ермолов П.В., Пономарева А.П., Степанов А.С. Магматизм и рудоносность Калб-Нарымской зоны Восточного Казахстана. М.: Наука, 1982. 248 с.
- Мельников П.В., Моисеев Б.М., Шехватов Д.Б. Природные радиационные свойства центра Al-O в кварце // Геохимия. 1989. №7. С. 1015–1020.
- Моисеев Б.М. Природные радиационные процессы в минералах. М.: Недра, 1985. 175 с.
- Соболева В.Н. Материалы к минералогии месторождения Кестёр из бассейна реки Яны. Материалы по геологии Северо-Востока СССР. Вып. 6. Магадан. 1949. С. 42–53.
- Устинев Е.К. Гебронит – минерал из группы амблигонита с р. Яны // Записки Российской минералогической общества. 2004. № 2. С. 76–88.
- Baldwin J.R., Hill P.G., Knorring O., Oliver G.J.H. Exotic aluminium phosphates, natromontebrasite, brazilianite, goyazite, gorceixite and crandallite from rare-element pegmatites in Namibia // Mineral. Mag. 2000. 64(6). P. 1147–1164.
- Braga P.F.A., Franca C.A., Goncalves C.C., Ferraz P.F.V., Neumann R. Extraction of lithium from a montebrasite concentrate: Applied mineralogy, pyro- and hydrometallurgy // Hydrometallurgy. 2020. V. 191. No. 105249.
- Dessemond C., Lajoie-Leroux F., Soucy G., Laroche N., Magnan J.F. Spodumene: the lithium market, resources and processes // Minerals. 2019. V. 9 (6). No. 334.
- Dias L.N., Pinheiro M.V.B., Moreira R.L., Krambrock K., Guedes K.J., Menezes Filho L.A.D., Karfunkel J., Schnellrathe J., Scholz R. Spectroscopic characterization of transition metal impurities in natural montebrasite/amblygonite // Am. Mineral. 2011. V. 96. P. 42–52.
- Ikeya M. New application of electron spin resonance. Dating, dosimetry and microscopy. Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, Bangalore. Word Scientific, 1993. 500 p.
- Groat L.A., Raudsepp M., Hawthorne F.C. The amblygonite-montebrasite series: characterization by single-crystal structure refinement, infrared spectroscopy, and multinuclear MAS-NMR spectroscopy // Am. Mineral. 1990. V. 75. P. 992–1008.
- Koshchug D.G., Shabalin R.V., Vyatkin S.V., Gazeev V.M., Gurbanov A.G. EPR Dating and Evolution of the Elbrus Volcano // Appl. Magnetic Resonance. 2005. V. 28. P. 331–342.
- London D., Burt D.M. Alteration of spodumene, montebrasite and lithiophilite in pegmatites of the White Picacho District, Arizona // Am. Mineral. 1982. 67. P. 97–113.
- Porat N., Schwarcz H.P. Problems in determining lifetimes of ESR signals in natural and burned flint by isothermal annealing // Radiation Measurements. 1995. V. 24. P. 161–167.
- Toledo J.R., de Oliveira R., Dias L.N., Chaves M.L.C., Karfunkel J., Scholz R., Pinheiro M.V.B., Krambrock K. Radiation-induced defects in montebrasite: An electron paramagnetic resonance study of O[–] hole and Ti³⁺ electron centers // Am. Mineral. 2020. V. 105(7). P. 1051–1059.
- Vyatkin S.V., Koshchug D.G., Makhotin S.S. Various recombination kinetics of Al-centers in quartz from the Elbrus volcano and the Eldzhurtinsky granite rocks // Appl. Magn. Res. 2007. V. 32. P. 333–344.