

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.45.01.021>
УДК 535.37:549.651.11:553.2

Т.М. Лупашко, канд. геол.-мін. наук, старш. наук. співроб.
E-mail: lupashkot@ukr.net; Scopus ID: 7801653876

А.М. Таращан, д-р геол.-мін. наук, пров. наук. співроб.
E-mail: tarashchanan@gmail.com; Scopus ID: 7801337205

К.О. Ільченко, канд. геол. наук, старш. наук. співроб.
E-mail: K_Ilchenko@hotmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-4456-090X>

О.Є. Гречановська, канд. геол. наук, старш. наук. співроб.
E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com; Researcher ID: AAC-5285-2020

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Палладіна, 34

КРИСТАЛОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА ГЕОХІМІЧНІ АСПЕКТИ ФОРМУВАННЯ ЗЕЛЕНОГО І БЛАКИТНОГО АМАЗОНІТУ

Роботу виконано з метою виявлення геохімічних аспектів процесів формування зеленого і блакитного забарвлення амазоніту (Am). Зразки зеленого, блакитного і зеленувато-блакитного Am з рідкіснометалевих родовищ України (Пержанське, Український щит), рф (Гора Парусна і Плоскогірське, Кольський п-ів; Орловське, Західне Забайкалля) і США (Резерфорд, штат Вірджинія) вивчено за допомогою методів рентгенолюмінесценції, інфрачервоної спектроскопії і рентгенівського аналізу. Також досліджено породоутворювальний мікроклін із Пержанського, Орловського та Катугінського (рф) рідкіснометалевих родовищ. Виявлено, що за ступенем Si/Al упорядкованості структури різнобарвні кристали Am подібні між собою і представлені максимальним мікрокліном з $2t_1 = 0,959 - 1,0$. Зразки суттєво відрізняються лише за вмістом Pb, який у зелених різновидах Am сягає 2000—10000 ppm, а в блакитних — 200 ppm. Вивчено відмінності у складі і співвідношенні оптично активних центрів та киснев-гідрогенних дефектів у вихідних і відпалених на повітрі (1173 K) і в струмені He (923 K) зразках різноколірного Am. Показано, що їхній склад і концентрація у вихідних зразках відображають генетичну природу відповідних материнських порід і, насамперед, Red/Ox і fO_2 водовмісних флюїдів, що впливає на ізоморфне входження Pb ($2Pb + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Pb(OH)_2$) у структуру кристалів зеленого і блакитного кольору, механізми кристалохімічної компенсації іонів Pb^{2+} у ній і ступінь окиснення феруму ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$) в мінералоутворювальному середовищі. Еволюційні зміни параметрів Red/Ox та fO_2 є найважливішими факторами, які спричиняють активність і кислотно-основну взаємодію компонентів у суттєво водних залишкових флюїдах, зумовлюючи процеси відновлення (приєднання електронів, $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$), або ж окиснення (втрата електронів, $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$). Сукупність цих факторів створює умови для формування в структурі кристалів Am специфічних нанорозмірних дефектів — домішкових ($[Pb^{2+} - Pb^{+}]^{3+}$) і домішково-вакансійних ($Pb^{2+} - V_K$) кластерів — хромофорних центрів зеленого і блакитного забарвлення відповідно.

Ключові слова: амазоніт, кристалохімія, рідкіснометалеві родовища, рентгенолюмінесценція, інфрачервона спектроскопія.

Цитування: Лупашко Т.М., Таращан А.М., Ільченко К.О., Гречановська О.Є. Кристалохімічні особливості та геохімічні аспекти формування зеленого і блакитного амазоніту. *Мінерал. журн.* 2023. 45, № 1. С. 21—40. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.45.01.021>

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2023. Стаття опублікована на умовах відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Вступ. Наскрізним мінералом практично усіх парагенезисів субсольвусних масивів рідкіснометалевих двопольовошпатових порід є максимальний мікроклін, формування рівноважної структури якого визначають специфічні термодинамічні параметри (температура, тиск, хімічний склад) мінералоутворювального середовища. Вони, залежно від умов рудоутворення, призводять до розпаду твердих розчинів лужних алюмосилікатів на натрієву і калієву фази, з різним ступенем Si/Al упорядкованості калієвої фази, створення пертитових і двійникових структур, ізоморфних заміщень іонів К у М-позиціях та іонів Si і Al — у тетраедричних. На завершальних стадіях кристалізаційної диференціації розплавів мікроклін накопичує високі концентрації Rb, Cs, Tl, Pb, H₂O, а його кристали з максимально упорядкованою структурою, забарвлені в широкий спектр біло-рожевих і блакитно-зелених кольорів і збагачені ізоморфною домішкою плюмбуму, широко розповсюджені у відкладах цілого ряду рідкіснометалевих масивів [2—6, 19, 20, 28]. Зважаючи на те, що висока концентрація іонів Pb²⁺ в позиціях іонів K⁺ — типохімічна ознака не лише блакитно-зеленого амазоніту (*Am*) [4], виявлення інших геохімічних чинників його забарвлення є актуальним і сьогодні. До вирішення цього питання в своїй роботі ми залучили методи рентгенолюмінесценції (РЛ), інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії та рентгенівського аналізу, а зразки амазоніту відібрали з кількох "модельних" промислово важливих типів рідкіснометалевих об'єктів, генетично пов'язаних із лужним магмоутворенням.

Мета роботи — дослідження кристалохімічних особливостей різнобарвного *Am* за використання комплексу методів РЛ, ІЧ-спектроскопії та рентгенівського аналізу для одержання інформації щодо атомної будови його кристалів і виявлення генетичних індикаторів зміни параметрів геохімічних процесів формування зеленого і блакитного забарвлення.

Об'єкти і методи дослідження. Критеріями вибору зразків *Am* для досліджень стали чистота й інтенсивність кольору і макроскопічна відсутність пертитових вrostків білого альбіту (*Ab*). Основу колекції склали зраз-

ки амазоніту, вивчені раніше [4]. Це спайні пластинки по (001) і (010) кристалів *Am* із великих блокових виділень у пегматитах з: 1) рідкісноземельною мінералізацією — родовища Гора Парусна і Плоскогірське (Кольський п-ів, рф), які генетично пов'язані з масивом лужних егірин-арфведсонітових гранітів, Західні Кейви, і розробляються як ювелірно-виробний камінь, колір *Am* — зелений; 2) рідкіснометалевою мінералізацією — родовище Резерфорд в окрузі Амелія (штат Вірджинія, США), колір *Am* — зеленувато-блакитний. До цієї колекції також долучені: зонально забарвлений рожево-зелений кристал мікрокліну (головка кристала — зелена, а основа — рожева) із грейзенізованих порід Пержанського гентгельвінового родовища (Волинський блок, Український щит (УЩ), Україна [2, 19]) й ідіоморфні кристали блакитного амазоніту з цинвальдит-альбіт-амазонітових грейзенів Орловського мікроліт-танталітового родовища (Східне Забайкалля, рф [3, 5, 6, 28]). Усі зелені *Am* генетично пов'язані з породами лужногранітної формації (докембрій), а блакитні — сублужнолейкогранітної (мезозой) [4].

Також детально проаналізовано отримані раніше люмінесцентні параметри пороудоутворювального мікрокліну із генетичних серій порід Пержанського гентгельвінового і Орловського мікроліт-танталітового родовищ, що вміщують *Am*, і Катугінського пірохлорового (Алданський щит, рф), в якому *Am* відсутній [9—12].

Спектри РЛ розтертих до 0,05 мм (наважка 80 мг) кристалів *Am* реєстрували у спектральному діапазоні 220—1000 нм за кімнатної температури і атмосферного тиску. Рентгенівське опромінення зразків здійснено від апарату УРС-556 (трубка БСВ-2, напруга 45 кВ, струм 20 мА).

Для чіткої генетичної інтерпретації РЛ-параметрів різнобарвних кристалів *Am* вивчено не лише склад і концентрацію центрів РЛ у структурі вихідних (природних) зразків, а й досліджено кінетику їхньої температурної стійкості у зразках, що за різних умов було прожарено на повітрі (1173 К, 30 хв) та в атмосфері гелію в піролізаторі (923 К, 30 хв, витрати газу 40 мл/хв). Зауважимо, що на повітрі зразки *Am* прожарено за однакової тем-

Рис. 1. Ідеалізована проєкція структури мікрокліну на площину (001) вздовж осі c , за (Laves, 1956)

Fig. 1. Idealized projection of the microcline structure onto the (001) plane along the c axis, according to (Laves, 1956)

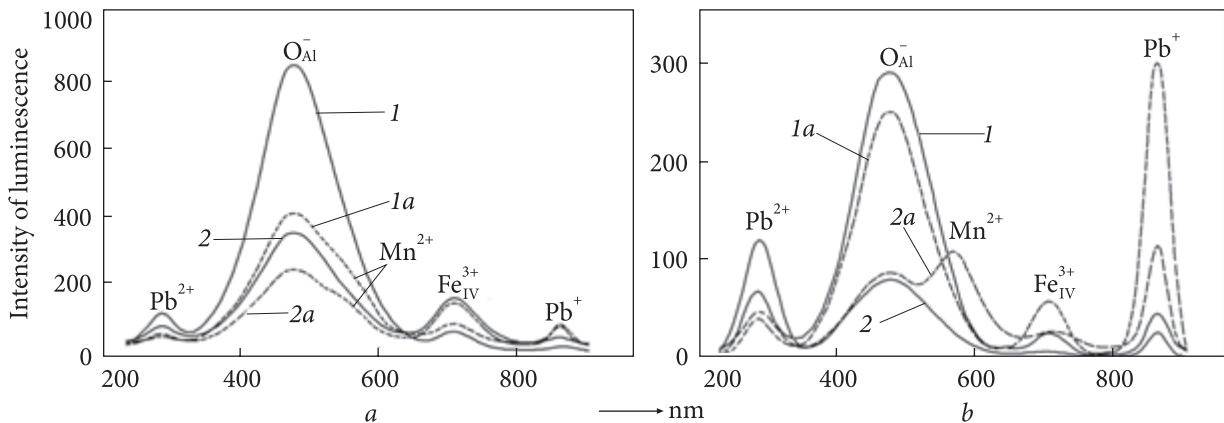
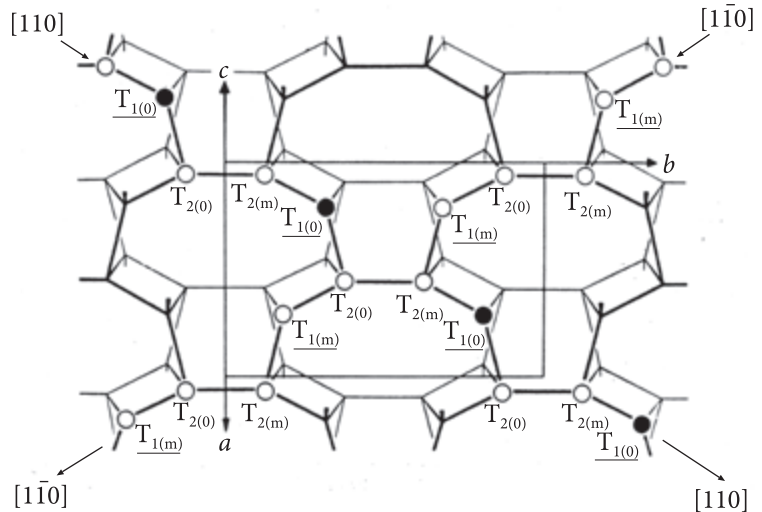


Рис. 2. Спектри РЛ кристалів Am зеленого (а) і блакитного (b) кольору у спектральному діапазоні 220—1000 нм (300 К, атмосферний тиск). а: зелений Am з родовищ Гора Парусна (1, 1a) і Пержанське (2, 2a). b: зеленувато-блакитний і блакитний Am з родовищ Резерфорд (1, 1a) і Орловське (2, 2a), відповідно. Зразки Am : вихідні (1, 2); прожарені-I за 1173 К, 30 хв на повітрі (1a—2a)

Fig. 2. X-ray luminescence (XRL) spectra of green (a) and light-blue (b) crystals of Am in the spectral range 220—1000 nm (300 K, atmospheric pressure). a: green Am from the deposits Gora Parusna (1, 1a) and Perzhanske (2, 2a). b: greenish-blue and light-blue Am from Rutherford (1, 1a) and Orlovskoe (2, 2a) deposits, apparently. Am samples: initial (1, 2); annealed-I at 1173 K, 30 min in air (1a—2a)

ператури (1173 К) двічі: *прожарювання-I* — вихідних зразків і *прожарювання-II* — зразків, попередньо прожарених в атмосфері гелію.

ІЧ-спектри в спектральному діапазоні 2000—7000 cm^{-1} спайних пластинок (товщина 0,15—0,92 мм) вихідних, прожарених-I на повітрі (1173 К, 60 хв) і прожарених у струмені гелію (923 К, 30 хв) кристалів Am , виміряно на ІЧ Фур'є-спектрометрі Nicolet 6700 з ІЧ-мікроскопом Nicolet Continuum. Розкладання спектральних кривих на гаусові компоненти (*Gauss Area*) виконано за допомогою програми *PeakFit v 4.11*.

Вміст альбітової (Ab) фази, ступінь триклінності ($\Delta\rho$), упорядкованість Si/Al ($2t_1$) і

розподіл алюмінію в позиціях тетраєдрів T_{1o} , T_{1m} , T_{2o} і T_{2m} кристалічної структури вихідних і прожарених на повітрі (1173 К, 60 хв) зразків Am досліджували на дифрактометрі ДРОН-3М ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінювання). Зауважимо, що один Al -тетраєдр (T_{1o}) і три Si -тетраєдри (T_{1m} , T_{2o} і T_{2m}), які поєднуються в просторі через іони оксигену, складають основу каркасної структури максимального мікрокліну (рис. 1). Часткова заміна іонів Si^{4+} на іони Al^{3+} є важливою ознакою кристалохімічної трансформації його структури.

Ступінь Si/Al упорядкованості, триклінність і вміст Na у структурі калієвого польового шпату визначали за методом "трьох пі-

ків" [40], згідно з яким реєстрація рентенограм відбувалась у режимі $\Theta/2\Theta$ в інтервали кутів 20—25, 29—33, 41—43 і 50—53° 2Θ — для фази калієвого польового шпату і 29—32° 2Θ — для фази плагіоклазу. Швидкість сканування — 0,25 град/хв, крок сканування — 0,02 град.

Склад елементів-домішок в *Am* визначено емісійно-спектральним аналізом (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) ім. М.П. Семененка НАН України, аналітик А.Я. Таращан).

Результати досліджень. За високим ступенем Si/Al упорядкування структури різнокольорові кристали *Am* подібні між собою

(табл. 1), представлені максимальним мікрокліном з $2t_1$ від 0,959 до 1 й не відрізняються від інших його індивідів з рідкіснометалевих парагенезисів. Чіткі відмінності зелених і блакитних *Am* виявлені за вмістом плюмбуму і конфігурацією спектрів РЛ (рис. 2). У зелених різновидах вміст плюмбуму сягає 2000—10 000 ppm, в блакитно-зелених — 450 ppm і блакитних — 200 ppm (табл. 1).

Рентгенолюмінесценція і рентгенівський аналіз. За основу генетичної інтерпретації спектрів РЛ *Am* взято емпіричні співвідношення складу і інтенсивності смуг випромінювання домішкових і електронно-діркових центрів РЛ у польових шпатах, найповніша

Таблиця 1. Спектроскопічні і структурні параметри, фазовий і домішковий склад різнобарвного мікрокліну
Table 1. Spectroscopic and structural parameters, phase and impurity composition of variously colored microcline

Родовище	Колір	Зразок	Склад і концентрація (ум. од.) центрів РЛ			
			Pb ²⁺	O ⁻ _{Al}	Fe ³⁺ _{IV}	Pb ⁺
Пержанське, гентгельвінове (УЩ, Україна)	Рожевий	Вихідний	35	748	83	25
		¹ Прожарений-I	28	210	31	77
	Зелений	Вихідний	50	335	136	15
		¹ Прожарений-I	35	277	130	58
Плоскогірське, пегматитове з рідкісноземельною мінералізацією (Кольський п-ів, рф)	Зелений	Вихідний	40	420	76	40
		¹ Прожарений-I	25	252	60	118
Гора Парусна, пегматитове, з рідкісноземельною мінералізацією (Кольський п-ів, рф)	Зелений	Вихідний	112	910	57	Сл.
		¹ Прожарений-I	20	388	60	49
		² Прожарений-He	75	700	35	24
		³ Прожарений-II	28	272	32	114
Резерфорд, пегматитове, з рідкіснометалевою мінералізацією (округ Амелія, штат Вірджинія, США)	Зеленувато-блакитний	Вихідний	68	336	25	45
		¹ Прожарений-I	40	330	55	270
Орловське, мікроліт-танталітове (Східне Забайкалля, рф)	Блакитний	Вихідний	112	75	Сл.	27
		¹ Прожарений-I	40	75	20	115
		² Прожарений-He	100	70	10	60
		³ Прожарений-II	51	58	32	114

Примітка. Сл. — концентрація центрів РЛ на рівні чутливості установки; дуже слабкі — дуже слабкі смуги фази *Ab*). Прожарювання: ¹ вихідних зразків на повітрі (1173 К, 30 хв) — прожарений-I; ² вихідних зразків у потоці He — прожарений-II.

NOTE. Сл. — concentration of RL centers is at the sensitivity level of the equipment; дуже слабкі — very weak absorbance *Ab* phase). Annealing of: ¹ initial samples in the air (1173 K, 30 min) — annealed-I; ² initial samples in He flow in pyro

систематизація кристалохімічних і енергетичних моделей яких була запропонована раніше [7, 24–26]. Згідно з цією систематизацією, конфігурацію спектрів РЛ калієвого польового шпату визначає змінна інтенсивність чотирьох смуг випромінювання з λ_{\max} (нм) — 285, 470, 700 і 865, зумовлених центрами Pb^{2+} , O_{Al}^- , Fe_{IV}^{3+} і Pb^+ відповідно. Як правило, головним чинником розмаїття конфігурації спектрів РЛ мікрокліну є наявність (або ж відсутність) у них однієї або обох смуг випромінювання різновалентних іонів пльомбуму — смуги 285 нм центрів Pb^{2+} (електронний перехід $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$) та смуги 865 нм центрів Pb^+ ($7^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$) [33].

За цими параметрами спектри РЛ мікрокліну, зокрема, з рідкіснометалевих парагенезисів (табл. 2), поділяються на: 1) ті, що містять лише смугу центрів Pb^{2+} 285 нм, за відсутності смуги центрів Pb^+ 865 нм; 2) ті, в яких фіксуються одночасно обидві згадані вище смуги центрів Pb^{2+} і Pb^+ та 3) ті, в яких смуги обох центрів пльомбуму відсутні.

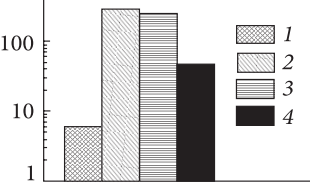
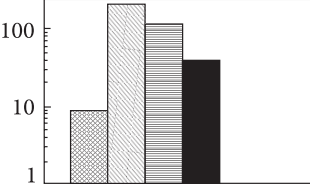
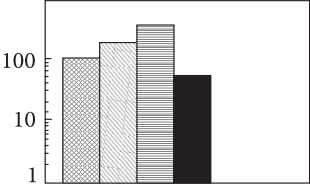
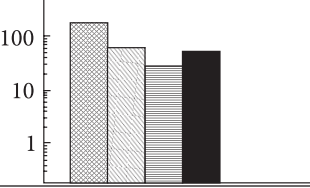
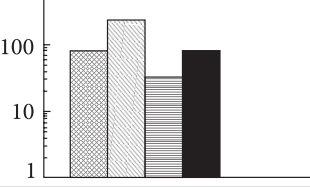
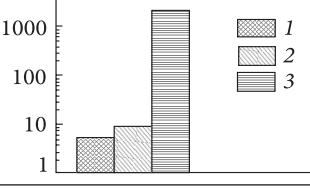
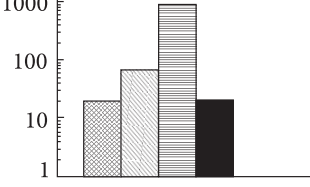
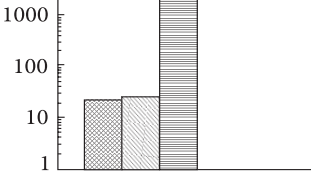
У спектрах РЛ вихідних кристалів *Am* різного кольору є обидві смуги випромінювання іонів пльомбуму. Смугу 285 нм пов'язують зі "стабільними" локально скомпенсованими Pb^{2+} -іонами, які не змінюють свій заряд під час опромінення, а смугу 865 нм — з тою частиною "нестабільних" Pb^{2+} -іонів, які легко

Склад OH_n , за даними ІЧ-спектрів	Вміст Ab , %	Структурні параметри					Вміст домішок, ppm	
		$2t_1$	$\Delta\rho$	Вміст Al			Pb	Fe
				t_{1o}	t_{1m}	$t_{2o} = t_{2m}$		
H_2O_{str}, H_2O_{incl}	Відсутня	0,995	0,948	0,971	0,023	0,003	1000	~3000
OH_n відсутні								
H_2O_{str}, H_2O_{incl}	4	0,995	0,948	0,971	0,023	0,003	2000	2000
OH_n відсутні		0,99	0,983	0,986	0,003	0,005		
H_2O_{incl} , OH дуже слабкі	Відсутня	0,995	1,0	0,979	0,021	0,00	>10 ⁴	1500
OH_n відсутні								
H_2O_{incl} , OH дуже слабкі	13	0,959	0,885	0,94	0,055	0,0025	>10 ⁴	1000
OH_n відсутні		0,969	0,998	0,983	0,015	0,001		
OH_n відсутні								
$OH, H_2O_{str}, H_2O_{incl}$	9	1,0	0,968	0,989	0,011	0,00	450	600
OH, H_2O_{str}								
$OH, H_2O_{str}, H_2O_{incl}$	10	1,0	0,961	0,98	0,019	0,00	200	~800
$OH, H_2O_{str}, H_2O_{incl}$								
OH, H_2O_{str}								

поглинання дефектів OH_n ; відсутні (відсутній) — не містить смуг поглинання OH_n в ІЧ-спектрах (не містить тоці гелію в піролізаторі (923 К, 30 хв) — прожарений-He; ³ зразків, прожарених на повітрі (1173 К, 30 хв) після

tion bands of defects OH_n ; відсутні (відсутній) — does not contain absorption bands of defects OH_n (do not contain lyzer (923 K, 30 min) — annealed-He; ³ samples after annealing, He, in the air (1173 K, 30 min) — annealed-II.

Таблиця 2. Концентрація центрів РЛ і вміст плумбуму в мікрокліні у породах рідкіснометалевих родовищ
 Table 2. Concentration of the XRL centers and plumbum content in microcline from rocks of rare metal deposits

Родовище	Порода	Склад і концентрація (ум. од.) центрів РЛ	Кількість зразків	Pb, Інтервал значень / середнє значення, ppm
Орловське мікроліт-танталітове (Східне Забайкалля, рф)	Біотитові граніти		2	0—30 15
	Аляскітові граніти		1	150
	Цинвальдит-альбіт-амазонітові апограніти		5	150—200 180
	Лепідоліт-амазоніт-альбітові жильні утворення		1	180
	Кварц-альбіт-амазонітові пегматоїдні утворення		7	100—150 125
Пержанське гентгельвінове (УЩ, Україна)	Гнейсоподібні егірин-рибекіт-біотитові граніти		7	10—50 23
	Грейзенізовані граніти з блакитним кварцом		3	100—200 150
	Порфіроподібні біотитові граніти		3	15

Закінчення табл. 2
The end of Table 2

Родовище	Порода	Склад і концентрація (ум. од.) центрів РЛ	Кількість зразків	Pb, Інтервал значень / середнє значення, ppm
Пержанське гентгельвінове (УЩ, Україна)	Грейзенізовані порфіроподібні мусковіт-хлоритові граніти		2	20
	Біотит-мікроклін-пертитові метасоматити		4	10—30 14
	Альбіт-мікроклін-пертитові метасоматити		7	10—80 38
	Кварц-мікроклін-пертитові-метасоматити		6	10—100 45
	Мусковіт-біотитовий грейзен		10	35—150 87
Катугінське, пірохлорове (Алданський щит, рф)	Рибекіт-арфведсоніт-егіринові граніти		25	0—30 13
	Біотит-амфіболові і біотитові граніти		11	0—4 2
	Польовошпатові і кварц-польовошпатові пегматоїдні гранітоїди		13	10—30 18

Примітка. 1—4 — центри РЛ: Pb²⁺ (1); O⁻_{Al} (2); Fe³⁺_{IV} (3); Pb⁺ (4).

Note. 1—4 — X-ray luminescence centres: Pb²⁺ (1); O⁻_{Al} (2); Fe³⁺_{IV} (3); Pb⁺ (4).

захоплюють вільні електрони ($Pb^{2+} + e^- \rightarrow Pb^+$) і утворюють електронні центри Pb^+ [24]. У момент потрапляння зразка *Am* в пучок рентгенівських променів у смузі 865 нм його спектра фіксується ІЧ-спалах, інтенсивність якого за кілька секунд падає (на порядок і більше) і стабілізується. Сумарна концентрація центрів плюмбуму (параметр $Pb^{2+} + Pb^+$) у зразках зеленого *Am*, що вміщують 2000—10000 ppm плюмбуму, фіксується на досить низькому рівні — 65—112 ум. од., і, практично на такому ж, як і в блакитному — 139 ум. од., але в 5—50 разів меншого його вмісту (табл. 2).

Конфігурацію спектрів РЛ вихідних зразків *Am* формує різна кількість "мікроклінових" смуг випромінювання. У спектрах зелених і зеленувато-блакитних *Am* є смуги усіх чотирьох центрів випромінювання — Pb^{2+} , O_{Al}^- , Fe^{3+}_{IV} і Pb^+ . За інтенсивністю домінує смуга діркових центрів типу $Al^{3+} - O^- - Al^{3+}$ [16, 17]), що стабілізуються на алюмокисневих тетрадрах AlO_4^{4-} , позначених, відповідно до тетраедра, як O_{Al}^- (рис. 2, а). Зауважимо, що центри O_{Al}^- виникають на власних дефектах структури калієвих польових шпатів у випадку, коли іони Al^{3+} ($r_i = 0,39 \text{ \AA}$) заміщують іони Si^{4+} ($r_i = 0,26 \text{ \AA}$) у T_1m Si-тетрадрах, найближчих до T_1o Al-тетрадрів. Стабілізацію O_{Al}^- -центрів пов'язують із високою активністю водовмісного флюїду (звичайно негативний заряд на містковому іоні O^- структури калієвого польового шпату компенсується протоном (H^+)) [7, 18, 24]).

У спектрах РЛ зеленого *Am* (родовище Гора Парусна) і зеленувато-блакитного (родовище Резерфорд) відмічено довгохвильове зміщення максимуму смуги центрів Fe^{3+}_{IV} (700—720 нм), що вказує на суперпозицію випромінювання іонів Fe^{3+}_{IV} у калієвій (мікроклінова матриця) і натрієвій (пертити *Ab*) фазах [8]. У цих зразках за рентгенівським аналізом домішка *Ab* складає 13 і 9 ваг. % відповідно. Зазначимо, що в структурі максимального мікрокліну іони Fe^{3+} ($r_i = 0,49 \text{ \AA}$), як правило, заміщують іони Al^{3+} ($r_i = 0,39 \text{ \AA}$) в T_1o [7, 24, 26], тоді як у санідині й ортоклазі вони можуть розподілятися по усіх чотирьох нееквівалентних позиціях тетрадрів T_1o , T_1m і T_2o , T_2m [38].

Найвищі концентрації центрів іонів Fe^{3+}_{IV} (136 ум. од.) і вміст домішки феруму (2000 ppm), порівняно з іншими дослідженими зразками *Am*, зафіксовані для зеленого *Am* (головка кристала) з Пержанського родовища (табл. 1). Зауважимо, що концентрація центрів Fe^{3+}_{IV} у рожевому мікрокліні з егірин-рибекітових гранітів цього родовища — на порядок-півтора більша (див. табл. 2) [11].

Конфігурацію спектрів РЛ блакитних кристалів *Am* формують три смуги центрів Pb^{2+} , O_{Al}^- і Pb^+ , за інтенсивністю домінує смуга Pb^{2+} (285 нм). Смуга центрів Fe^{3+}_{IV} (700—720 нм) відсутня, або ж фіксується на рівні слідів (рис. 2, б). Проте, вміст домішки феруму в блакитних *Am*, хоча, порівняно з зеленими, майже в 2—3 рази менший, але все ж є досить високим (~800 ppm) (табл. 1).

Закономірною для усіх досліджуваних *Am* різного кольору є залежність концентрації центрів O_{Al}^- від вмісту Al у позиціях T_1m , T_2o і T_2m Si-тетрадрів (пряма) і ступеня триклінності $\Delta\rho$ (обернена) (табл. 1). Найчіткіше вона проявлена в зеленому *Am* із родовища Гора Парусна, для якого, порівняно з іншими *Am*, зафіксовано максимальну концентрацію O_{Al}^- (910 ум. од.) і входження значної кількості Al у позиції T_1m , T_2o і T_2m ($t_1m = 0,055$ і $t_2o = t_2m = 0,0025$), помітне зниження триклінності кристалів ($\Delta\rho = 0,885$) і упорядкованості Si/Al ($2t_1 = 0,959$). У блакитному *Am* з Орловського родовища ця закономірність також витримується, але вже для низьких значень концентрації O_{Al}^- (75 ум. од.) і вмісту Al у тетрадрічних позиціях ($t_1m = 0,019$ і $t_2o = t_2m = 0,00$) і високих — ступеня триклінності ($\Delta\rho = 0,961$) і упорядкованості Si/Al ($2t_1 = 1,0$) (табл. 1).

Після прожарювання-I на повітрі (1173 К, 30 хв) зразки *Am* знебарвлюються і за подальшого РЛ-опромінювання їхній колір не відновлюється. Характер кінетики люмінесценції зразків не змінюється: інтенсивність смуг 285 нм (центри Pb^{2+}), 470 нм (O_{Al}^-) і 700—720 нм (Fe^{3+}_{IV}) плавно зростає, а смуги 865 нм (Pb^+) — загугає (зменшується). Слід підкреслити, що ІЧ-спалах у смузі 865 нм у спектрах прожарених різнобарвних зразків, порівняно з вихідними, стає потужнішим, що супроводжується досить значним (у кілька разів) зменшенням концентрації центрів

Pb^{2+} і збільшенням — центрів Pb^+ . Імовірно, високотемпературний прогрів на повітрі послаблює щільність просторової ґратки кристалів *Am* і сприяє вільнішому переміщенню збуджених до метастабільного стану електронів, які руйнують компенсаційні механізми "нестабільних" іонів Pb^{2+} , рекомбінуючи на їхніх зарядах ($Pb^{2+} + e^- \rightarrow Pb^+$) [24, 30]. Після прожарювання-I співвідношення концентрації центрів різнозарядних іонів Pb^{2+} і Pb^+ в зразках *Am* змінюється, але сумарна концентрація $Pb^{2+} + Pb^+$ зберігається на тому ж рівні, що і у вихідних (табл. 1). Для прожарених-I на повітрі *Am* зеленого кольору (найпоказовіше для родовища Гора Парусна) зафіксовано значне зменшення (приблизно вдвічі) концентрації центрів O_{Al}^- (рис. 1), що відображає зафіксований перерозподіл Al по нееквівалентних тетраедричних позиціях T_{1o} , T_{1m} , T_{2o} і T_{2m} ($t_{1o} = 0,983$, $t_{1m} = 0,015$ і $t_{2o} = t_{2m} = 0,001$) та проявляється у збільшенні параметрів ступеня триклінності ($\Delta r = 0,998$) і Si/Al упорядкування ($2t_1 = 0,969$) (табл. 1). У блакитних і зеленувато-блакитних *Am* (родовища Орловське і Резерфорд відповідно), на протигагу зеленим кристалам, концентрація центрів O_{Al}^- після прожарювання-I лишається стабільною (табл. 1).

Після прожарювання-I на повітрі в спектрах РЛ різнобарвних кристалів *Am*, що вміщують *Ab* фазу пертитів (табл. 1), з'являється смуга з $\lambda_{max} = 570$ нм центрів випромінювання іонів Mn^{2+} [25], яка в спектрах вихідних зразків, як зелених, так і блакитних, відсутня (рис. 2, *a*, *b*). У момент включення РЛ-опромінення найстрімкіше зростання її інтенсивності, що за деякий час досягає динамічної рівноваги і стабілізується, зафіксовано для блакитного *Am* з Орловського родовища та зеленувато-блакитного — з родовища Резерфорд (рис. 2). Імовірно, *M*-позиції іонів Na^+ в пертитових вростках *Ab* вихідних зразків цих *Am* займають іони мангану вищого ступеня валентності, а саме іони Mn^{4+} , амфотерні оксиди MnO_2 яких є найстійкішими і водорозчинними. Поява і сплеск інтенсивності смуги 570 нм центрів Mn^{2+} в спектрах РЛ прожарених-I зразків *Am* спричинені активацією внутрішньоцентрових електронних переходів у "високосиметричних" іонах Mn^{4+} натрієвої фази пер-

титів ($Mn^{4+} + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}$), подібно до інтенсивності смуги 865 нм центрів Pb^+ в спектрах РЛ калієвої матриці ($Pb^{2+} + e^- \rightarrow Pb^+$).

Після прожарювання в потоці гелію спайні пластинки вихідних кристалів *Am* блакитного (Орловське родовище), зеленувато-блакитного (родовище Резерфорд) і зеленого (родовище Гора Парусна) кольорів також знебарвлюються. У спектрах РЛ *Am* фіксується незначне, але чітко проявлене зменшення концентрації центрів Pb^{2+} і O_{Al}^- зі збереженням співвідношення $Pb^{2+} > Pb^+$, що, вірогідно, є наслідком деякого послаблення компенсаційних механізмів надлишкових зарядів цих центрів у результаті прогріву (табл. 1).

Лише наступне прожарювання-II на повітрі *Am*, забарвленого у природному стані в зелений колір (родовище Гора Парусна), подібно як і прожарювання-I його вихідних зразків, призводить до різкого порушення стабільного стану і зменшення (практично втричі) концентрації електронно-діркових центрів Pb^{2+} і O_{Al}^- у його структурі (табл. 1).

На початку РЛ-опромінення усіх різнокольорних кристалів *Am*, відпалених у потоці He і прожарених-II на повітрі, у смугі 865 нм зі стрімким зростанням її інтенсивності був зафіксований згадуваний вище ІЧ-спалах, який вражає своєю яскравістю і тривалістю (до 20 с) і супроводжується значним зростанням концентрації центрів Pb^+ зі зміною співвідношення $Pb^{2+} > Pb^+$ на $Pb^{2+} \ll Pb^+$ (табл. 1). Певно, в їхній атомній структурі процеси хімічної взаємодії шляхом втрати або приєднання електронів були термічно активовані і стали потужнішими, що прискорило міграцію останніх з релаксацією на іонах Pb^{2+} . Тенденція до зростання інтенсивності смуги 570 нм центрів Mn^{2+} у спектрах РЛ амазоніт-пертитів, прожарених-II на повітрі, порівняно з прожареними-I, вказує на значну активацію процесів приєднання електронів і в катіонній підґратці *Ab* фази.

ІЧ-спектроскопія. Між ІЧ-спектрами кристалів зеленого, зеленувато-блакитного і блакитного *Am* в діапазоні 2800—3800 cm^{-1} виявлені суттєві відмінності в кількості, спектральному положенні і ширині смуг поглинання оксиген-гідрогенних дефектів OH_n , а саме — OH -груп, молекул структурно

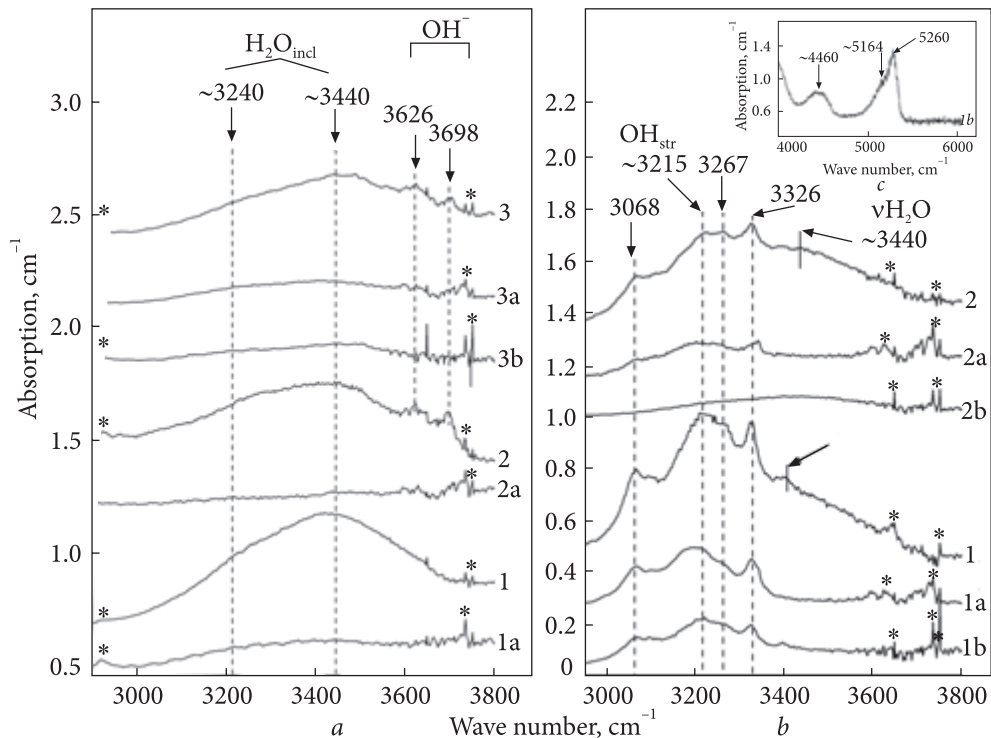


Рис. 3. Типові ІЧ-спектри спайних пластинок *Am* в діапазоні валентних — 2950—3800 cm^{-1} (*a* і *b*) та комбінаційних — 4000—6000 cm^{-1} (*c*) коливань OH_n -груп. *a*: зелений *Am* з Пержанського (1, 1а); Плоскогірського (2, 2а) і Гора Парусна (3, 3а, 3б) родовищ; *b*: блакитний *Am*, Орловське родовище (1, 1а, 1б) і зеленувато-блакитний *Am*, родовище Резерфорд (2, 2а, 2б); *c*: комбінаційні коливання OH -груп (смуга $\sim 4460 \text{ cm}^{-1}$) та H_2O (смуги 5164 та 5260 cm^{-1}) в спектрі товстої пластинки блакитного *Am* 1б. Зразки *Am*: вихідні (1—3); прожарені-I за 1173 K, 60 хв на повітрі (1а—3а) і прожарені в струмені гелію (1б, 2б, 3б) за 923 K, 30 хв; * паразитні смуги

Fig. 3. Typical IR spectra of amazonite (*Am*) cleavage plates in the spectral ranges of stretching (*a* and *b*) and combination (*c*) vibrations of OH_n -groups 2950—3800 (*a* and *b*) and 4000—6000 cm^{-1} (*c*), apparently. *a*: green *Am* from the Perzhanske (1, 1a); Ploskogirskie (2, 2a) and Gora Parusna (3, 3a, 3b) deposits; *b*: light-blue (1, 1a, 1b) and greenish-blue *Am* (2, 2a, 2b) from Orlovske and Rutherford deposits, apparently; *c*: combinational vibrations of OH groups (band $\sim 4460 \text{ cm}^{-1}$) and H_2O (bands 5164 and 5260 cm^{-1}) in the spectrum of a thick cleavage plate of light-blue *Am* 1b. 1—3 — initial samples; 1a—3a — annealed-I in the air at 1173 K, 60 min; 1b—3b — annealed in a helium flow at 923 K, 30 min; * parasitic bands

зв'язаної води H_2O_{str} , або ж води у включеннях $\text{H}_2\text{O}_{incl}$ (рис. 3, *a* і *b*). За результатами розкладання кривих поглинання на гаусові складові ІЧ-спектри зелених кристалів *Am* з усіх трьох родовищ — Пержанського, Плоскогірського і Гора Парусна схожі між собою і складаються з широкої смуги 3440—3456 cm^{-1} та смуги 3240—3235 cm^{-1} в її низькочастотному крилі (ширина на половині висоти $\Delta\nu = 305$ і 285 cm^{-1} відповідно). В діапазоні 3600—3700 cm^{-1} часом фіксуються дуже слабкі (на рівні шуму) смуги поглинання, що, вірогідно, пов'язані з поверхневими OH -групами (рис. 4, *a*). У ІЧ-спектрах блакитних (Орловське родовище) і зеленувато-блакитних *Am* (родовище Резерфорд) зареєстрована

но ряд значно інтенсивніших і вузких смуг поглинання ($\Delta\nu$ — 27—78 cm^{-1}) з максимумами 3068, 3267, 3326 та 3396, 3407 cm^{-1} , які накладаються на ширші смуги ($\Delta\nu$ — 144—425 cm^{-1}) з максимумами близько 3012, 3215 і 3440 cm^{-1} (рис. 3, *b*: 1, 2; рис. 4, *c*). Остання частіше наявна у спектрах зеленувато-блакитних зразків.

Прожарювання-I на повітрі та прожарювання в потоці гелію зелених *Am* призводить до майже повної втрати в їхніх ІЧ-спектрах усіх смуг поглинання оксиген-гідрогенних дефектів OH_n (рис. 3, *a*: 1а—3а та рис. 4, *b*). Дуже слабкі смуги поглинання, що фіксуються в спектрах відпалених зразків за значного збільшення масштабу (рис. 4, *b*), напев-

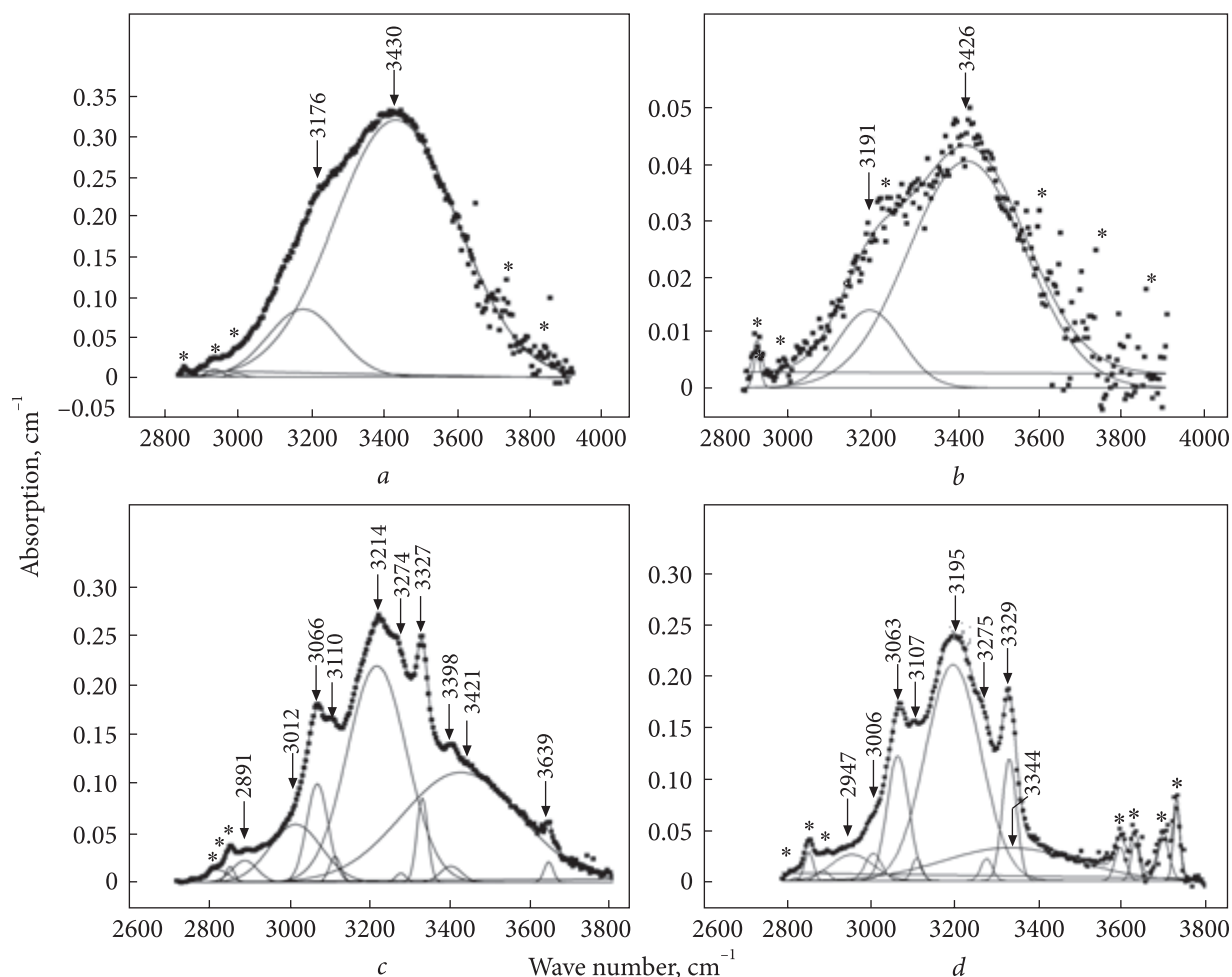


Рис. 4. Розкладання кривих поглинання на окремі гаусові складові в ІЧ-спектрах (діапазон 2800—3800 cm^{-1}) спайних пластинок зеленого *Am* (a і b) з Пержанського родовища та блакитного (c і d) — з Орловського, де a і c — вихідні кристали; b і d — прожарені-І на повітрі (1173 К, 60 хв); ** паразитні смуги

Fig. 4. Band-fitting into Gauss components of IR absorption spectra of green (a and b) and light-blue (c and d) amazonite cleavage plates from Perzhanske and Orlovske deposits, apparently, in 2800—3800 cm^{-1} spectral range; a and c — initial crystals; b and d — annealed in the air (1173 K, 60 min); ** parasitic bands

но, належать поглинанню молекул води, адсорбованої з повітря гарячою поверхнею під час охолодження ($\text{H}_2\text{O}_{\text{surf}}$). В ІЧ-спектрах блакитного і зеленувато-блакитного *Am* після прожарювання-І на повітрі зникає лише широка смуга поглинання дефектів OH_n , з частотою $\sim 3420 \text{ cm}^{-1}$, дещо вужчі смуги 3012 та 3215 cm^{-1} зміщуються, майже не втрачаючи інтенсивності, до 3005 та 3195 cm^{-1} , відповідно, а вузькі смуги зберігаються практично без змін (рис. 3, b: 1—1a і 2—2a). Висока стійкість більшості смуг поглинання в спектрі блакитного *Am* (Орловське родовище) спостерігається і після прожарювання в потоці гелію, водночас, як у спектрі зеленувато-блакитного *Am* (родовище Резерфорд),

вони практично повністю руйнуються (рис. 3, b: 1b і 2b).

Смуга поглинання з частотою 4460 cm^{-1} та смуга 5260 cm^{-1} з плечем $\sim 5164 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 3, c) у близькому ІЧ-діапазоні, що характерні, відповідно, для комбінаційних коливань OH -груп і молекул H_2O , були зафіксовані в спектрі товстої пластинки блакитного *Am* (Орловське родовище) навіть після його прожарювання в потоці He . Це дає підстави нам і [31, 34, 36], віднести вузькі смуги в спектрах блакитного і зеленувато-блакитного *Am* до поглинання валентних коливань кількох OH -груп, які, найвірогідніше, заміщують апікальні атоми оксигену в AlO_4 -тетрадрах і розташовані поблизу іонів Pb^{2+} (або інших ізоморфних

домішок), а ширші смуги, 3012 і 3215 cm^{-1} та інші — до поглинання H_2O_{str} відповідно. Смуга 3421 cm^{-1} , відсутня в спектрі відпалених зразків, вірогідно, належить поглинанню молекулярної води $\text{H}_2\text{O}_{incl}$ у включеннях. У спектрах зелених *Am* інтенсивні широкі смуги ~ 3440 та 3240 cm^{-1} віднесені також до поглинання вакуольної води $\text{H}_2\text{O}_{incl}$ (у включеннях) [35] (рис. 3, а: 1—3, рис. 4, а) та води $\text{H}_2\text{O}_{surf}$ адсорбованої поверхнею гарячого зразка з повітря (рис. 4, б).

Обговорення результатів. Вміст п्लумбуму і концентрація центрів РЛ Pb^{2+} і Pb^+ у мікрокліні є геохімічними індикаторами кристалізаційної диференціації рідкіснометалевих порід, сформованих в умовах різного градієнта значень окисно-відновного потенціалу (*Red/Ox*) і фугитивності кисню ($f\text{O}_2$) "сухої", чи "волої" петрогенетичних систем, залежно від їхнього материнського джерела [21]. Типовим представником першої є Катугінське родовище, а другої — Пержанське і Орловське (табл. 2). Зважаючи на особливості геолого-мінералогічної характеристики рідкіснометалевих порід цих родовищ [2, 6, 13, 19, 20], можна дійти висновку, що в магматичних флюїдах під час формування домінують дві різні рухомі форми переносу п्लумбуму: оксидна і гідроксидна. Перша призводить до кристалохімічного розсіювання п्लумбуму в мінералах (Катугінське родовище), друга — до його міграції у вигляді водорозчинного гідроксиду $\text{Pb}(\text{OH})_2$ і подальшого накопичення в структурі мікрокліну як головного мінералу-концентратора (Пержанське і Орловське родовища).

Звичайно п्लумбум виплавляється з глибинної речовини разом з Ta, Nb, Be, Sn, Li, Rb, Mo та ін., а його первинний ізоотоп ^{204}Pb не має радіоактивних попередників. Співвідношення концентрації ^{208}Pb до концентрації інших стабільних ізоотопів — ^{207}Pb , ^{206}Pb і ^{204}Pb поступово зростає у напрямі пізніших фаціальних утворень, що можна спостерігати в Пержанському родовищі на прикладі зеленого *Am*, для якого $^{208}\text{Pb} : ^{207}\text{Pb} = 1,4829$, $^{208}\text{Pb} : ^{206}\text{Pb} = 1,9692$ і $^{208}\text{Pb} : ^{204}\text{Pb} = 8,91$ [15], чи галеніту, де $^{208}\text{Pb} : ^{204}\text{Pb} = 35—37$ [23].

Високі значення *Red/Ox* і $f\text{O}_2$ "сухої" магматичної системи Катугінського родовища сприя-

ють окисненню феруму ($\text{Fe}^{2+} - e^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) й активному його входженню у формі іонів Fe^{3+} в структуру породоутворювальних лужних польових шпатів, піроксенів і амфіболів із формуванням, зокрема, в мікрокліні стабільно високої концентрації центрів РЛ на тетраедрично координованих іонах Fe^{3+}_{IV} [1, 10, 13, 18, 20]. Повна відсутність центрів іонів Pb^{2+} і Pb^+ та обмежений вміст (від 0 до 30 ppm) п्लумбуму в структурі кристалів мікрокліну з егірин-, арфведсоніт- і рибекіт-вмісних парагенезисів підтверджує його кристалохімічне розсіювання в супутніх мінералах, що, відповідно, унеможлиблює і утворення *Am* [9, 10, 13] (табл. 2).

У мікрокліні Пержанського родовища [11] у напрямі від граніту з егірином, рибекітом, анітом і біотит-, альбіт-, кварц-мікроклін-пертитового метасоматиту до грейзенізованого граніту з блакитним кварцом і мусковіт-сидерофілітового метасоматиту (з *Am* та без нього) вміст п्लумбуму зростає від 10—50 до 100—2000 ppm, а його спектри РЛ з однією смугою випромінювання іонів Pb^{2+} (285 нм) замінюють спектри, в яких реєструються обидві смуги різновалентних іонів Pb^{2+} (285 нм) і Pb^+ (865 нм) (табл. 2). Фіксація лише однієї смуги центрів п्लумбуму, а саме смуги з $\lambda_{max} = 285 \text{ нм}$ "стабільних" іонів Pb^{2+} , разом із інтенсивними смугами іонів Fe^{3+}_{IV} у спектрах РЛ мікрокліну в лужних парагенезисах, — ознака високого насичення мінералоутворювальних флюїдів киснем. За цих умов утворення в аніонній підґратці його кристалічної структури достатньої кількості вакансій кисню, необхідних для вільного переміщення електронів і подальшого їх захоплення іонами Pb^{2+} з формуванням центрів Pb^+ (табл. 2), є обмеженим.

Поступове збільшення вмісту п्लумбуму в структурі мікрокліну спостерігається і в ряду безперервної диференціації порід — біотитові граніти \rightarrow лейкограніти \rightarrow літій-фтористі граніти та в цинвальдит- і лепідоліт-амазонітвмісних парагенезисах Орловського родовища, яке, порівняно з Пержанським, є менш значимим (від 0—30 до 150—200 ppm) (табл. 2) [6]. У геологічному розрізі (знизу вгору) цих родовищ у структурі мікрокліну фіксується стійке зменшення концентрації центрів Fe^{3+}_{IV} і збільшення O^-_{Al} . Воно співпа-

дає з загальною тенденцією збіднення силікатного середовища на ферум і збагачення глиноземом, що є наслідком закономірного росту кислотності флюїдів і проходження процесів грейзенізації. Проте, за значеннями співвідношення концентрації центрів Pb^{2+} , O_{Al}^- і Fe_{IV}^{3+} — параметрів Pb^{2+}/O_{Al}^- і O_{Al}^-/Fe_{IV}^{3+} зразки мікрокліну Пержанського і Орловського родовищ суттєво різняться між собою (для першого вони на один, а інколи і два порядки менші), як і хімічний склад їхніх материнських порід лужно-гранітної і сублужно-лейкогранітної формацій відповідно. Так само принциповим для цих родовищ є утворення найбільш низькотемпературної модифікації калієвого польового шпату — амазоніту, інакшого за своїм кольором і специфічним набором оптично активних центрів (ОАЦ) у структурі.

Згідно з одержаними результатами дослідження, рівноважна електронейтральна структура вихідних кристалів зеленого *Am* (родовища Пержанське, Плоскогірське і Гора Парусна) містить високу концентрацію молекулярної води (H_2O_{str} і H_2O_{incl}), центрів O_{Al}^- і досить значну — центрів Fe_{IV}^{3+} . У складі центрів РЛ різновалентних іонів пюмбуму переважають центри "стабільних" іонів Pb^{2+} (285 нм), а значення співвідношення концентрації центрів Pb^{2+} до Pb^+ варіює в широких межах (від 1 до 10^2 , табл. 2). Наприклад, фіксація в спектрах РЛ зеленого *Am* з родовища Гора Парусна інтенсивності смуги Pb^+ (865 нм) лише на рівні слідів (рис. 2, а; табл. 1) може свідчити про досконалу будову кристалічної структури цього *Am*, відносно невеликої кількості локально не скомпенсованих "нестабільних" іонів Pb^{2+} , які можуть змінювати свій заряд, і вакансій кисню, що обмежує внутрішньоцентрові переходи електронів.

Великий вміст домішки пюмбуму (до 10000 ppm) у зеленобарвних *Am* передбачає неоднорідний розподіл іонів Pb^{2+} у їхній структурі з утворенням різних домішково-структурних дефектів — агрегації один з одним, або ж із іншими домішковими атомами, формування кластерів тощо. На жаль, люмінесцентні методи не можуть дати інформацію про структурні моделі цих дефектів, однак, їх прикладом можуть бути димерні

кластери $[Pb^{2+}-Pb^+]^{3+}$, виявлені в *Am* методом ЕПР [39]. Вони утворюються, коли два іони Pb^{2+} (на відстані $\sim 4,0$ Å) займають дві сусідні позиції іонів K^+ і за умов рентгенівського опромінення, внаслідок обмінної взаємодії між ними, один із них захоплює електрон і переходить в одновалентний стан. Відсутність лінійної залежності між вмістом домішки пюмбуму і концентрацією центрів РЛ іонів Pb^{2+} вказує на справедливості існування таких кластерів у структурі. Збереження електронейтральності кристалів зелених *Am* з великою кількістю обміннозв'язаних пар $[Pb^{2+}-Pb^+]^{3+}$ у структурі (наприклад, із родовища Гора Парусна) потребує для компенсації їхніх надлишкових зарядів додаткового входження іонів Al^{3+} , і не лише в позиції T_1m Si-тетраєдрів, а й у T_2 .

Це сприяє утворенню в кристалічній структурі максимального мікрокліну-амазоніту неупорядкованих доменів субмікроскопічного розміру, що призводить до зниження ступеня її триклінності (табл. 1).

Значно менший вміст (~ 200 ppm) домішки пюмбуму в кристалах блакитного *Am* з цинвальдит- і лепідолітвмісних апогранітів (Орловське родовище), порівняно з зеленими *Am* (родовища Пержанське, Плоскогірське і Гора Парусна), ставить під сумнів вірогідність доміантності "парного" розташування іонів Pb^{2+} в їхній структурі та створення достатньої кількості дефектів типу $[Pb^{2+}-Pb^+]^{3+}$ як хромоформних центрів його забарвлення [39].

Виявлені ОН-групи у складі оксиген-гідрогенних угруповань у структурі блакитного *Am* з Орловського родовища свідчать про відновні ($2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$) умови його кристалізації, головним чинником яких є дефіцит кисню у водовмісних флюїдах залишкового розплаву. За таких умов у кристалічній структурі блакитного *Am* стимулюється утворення вакансій кисню, позиції яких займають іони гідроксилу (OH^-), формуючи специфічні механізми локальної компенсації утворених діркових центрів типу O_{Al}^- [37].

Дуже слабке, або ж повністю відсутнє випромінювання іонів Fe_{IV}^{3+} у блакитних *Am* (рис. 2, табл. 1), за загального вмісту феруму в них на рівні ~ 800 ppm, може свідчити про

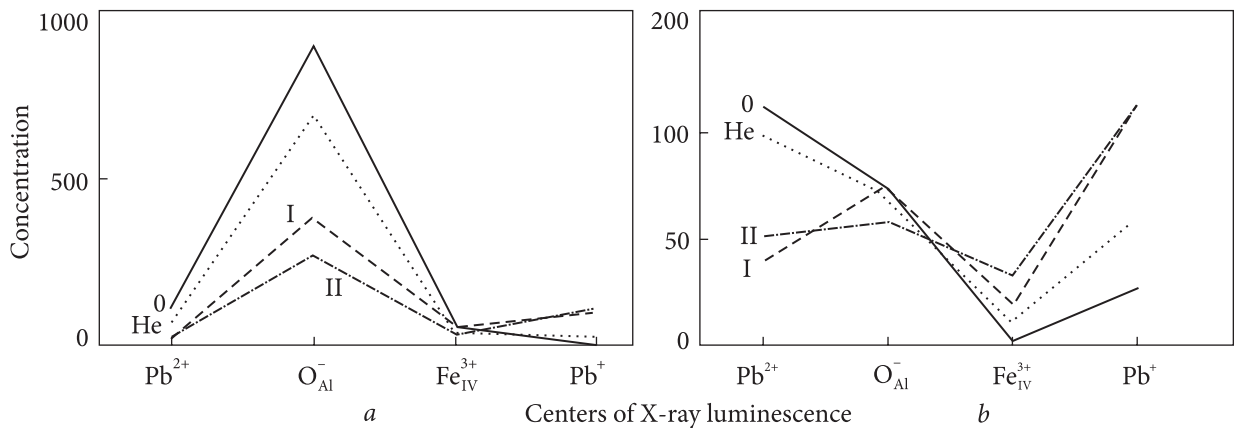


Рис. 5. Концентрація центрів РЛ (Pb^{2+} , O_{Al}^- , Fe_{IV}^{3+} і Pb^+) в амазоніті зеленого (а) і блакитного (б) кольору. Зразки: 0 — вихідні; I — прожарені на повітрі за 1173 К, 30 хв; He — прожарені в піролізаторі за 923 К, 30 хв у струмені гелію; II — прожарені на повітрі за 1173 К, 30 хв після попереднього прожарювання в струмені гелію

Fig. 5. Concentration of XRL centers (Pb^{2+} , O_{Al}^- , Fe_{IV}^{3+} and Pb^+) in green (a) and light-blue (b) amazonite. Samples: 0 — initial; I — annealed in air at 1173 K, 30 min; He — annealed in a pyrolyzer at 923 K, 30 min in helium flow; II — annealed in air at 1173 K, 30 min after preliminary annealing in the helium flow

його ізоморфне входження в структуру кристалів у відновленій формі іонів Fe^{2+} , які, вірогідно, разом з іонами Pb^{2+} займають М-позиції в катіонній підґратці. Подібні припущення були висловлені і раніше [4, 34, 36]. Зокрема, в оптичних спектрах блакитно-зеленого *Am* були виявлені дві смуги поглинання, одна з яких, з $\lambda_{max} = 720$ нм, відповідає за зелене забарвлення і пов'язується з ізоморфізмом тетраедрично координованих іонів Fe^{3+} , а друга, з $\lambda_{max} = 625$ нм, — з іонами Fe^{2+} і блакитним кольором.

Отже, виявлені склад і концентрація ОАЦ (Pb^{2+} , O_{Al}^- , Fe_{IV}^{3+} і Pb^+) і окисген-гідрогенних дефектів (OH -груп, H_2O_{str} і H_2O_{incl}) у вихідних зразках різнобарвного *Am* відображають генетичну природу їхніх материнських порід і, насамперед, *Red/Ox*, і fO_2 водовмісних флюїдів, що впливає на ізоморфне входження п्लумбуму ($2Pb^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Pb(OH)_2$) в структуру кристалів зеленого і блакитного кольору, механізми кристалохімічної компенсації іонів Pb^{2+} і корелює з різним ступенем окиснення феруму ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$). Широка варіація концентрації центрів РЛ іонів Fe_{IV}^{3+} мікроклінів у геологічному розрізі масивів рідкіснометалевих об'єктів є відображенням еволюції окисдно-відновних процесів формування вмісних порід і ступеня їхньої диференційованості. Особлива роль у цих процесах належить воді флюїдів, еволюційні змі-

ни *Red/Ox* якої визначають активність електронів у окисно-відновних реакціях, в яких вона може бути як окиснювачем ($2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$), так і відновником ($2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$).

Виконані експериментальні дослідження терморадіаційного впливу на різноколірні кристали *Am* продемонстрували, що вони рівною мірою знебарвлюються як за умов прожарювання на повітрі, так і в струмені гелію, але найзначніші структурно-хімічні трансформації, відмінні для кожного кольорового різновиду *Am*, були зареєстровані в результаті високотемпературного прожарювання (I і II) на повітрі (табл. 2, рис. 5). У зелених *Am* термічно стабільними лишаються тільки центри Fe_{IV}^{3+} , а концентрація центрів на власних дефектах структури O_{Al}^- зменшується майже вдвічі (рис. 5, а). Руйнація частини центрів O_{Al}^- у цих кристалах, вірогідно, пов'язана з відривом протонів (H^+) унаслідок процесів загального зневоднення під час прожарювання. Втрата води кристалами відкриває шляхи для дифузії електронів і їхньої локалізації на іонах Pb^{2+} ($Pb^{2+} + e^- \rightarrow Pb^+$), що призводить до зменшення концентрації центрів Pb^{2+} і збільшення — Pb^+ та зміни співвідношення $Pb^{2+} > Pb^+$ на $Pb^{2+} < Pb^+$ (табл. 2).

Подібна термічна іонізація центрів РЛ іонів Pb^{2+} спостерігається і в структурі крис-

талів блакитного *Am* (Орловське родовище), яка відбувається за умов прожарювання як на повітрі, так і в атмосфері гелію, практично без зміни концентрації діркових центрів на власних дефектах типу O_{Al}^- (табл. 1, рис. 5, *b*) і зі збереженням спектрального положення і сталих значень інтенсивності вузьких смуг поглинання ОН-груп (3068, 3110, 3267, 3326 cm^{-1}) та дещо ширшої смуги H_2O_{str} ($\sim 3200 cm^{-1}$) в ІЧ-спектрах. Ці смуги поглинання ОН-груп та H_2O_{str} зберігаються також і в ІЧ-спектрах зеленувато-блакитного *Am* (родовище Резерфорд) унаслідок прожарювання-І на повітрі, однак повністю зникають після прожарювання в атмосфері гелію (рис. 3, *b*: 1 і 1а та 2 і 2а). Імовірно, висока термічна стабільність власних дефектів структури в блакитному *Am* з літій-фтористих гранітів Орловського родовища, порівняно із зеленувато-блакитним з родовища Резерфорд, є наслідком його кристалізації за нерівноважних умов високого *T*-градієнта і осциляції флюїдного тиску, які супроводжуються поперемінним перенасиченням залишкового розплаву альбітовою і калішпатовою компонентами з послідовним формуванням амазонітових і альбітових зон у тілі грейзену [28]. Стабілізувати структуру кристалів блакитного *Am* в цьому об'єкті може і флуор, який у водовмісному флюїді бере участь у каталітичному переносі флуоркомплексів рубідію, плюмбуму та інших елементів, що разом із гідроксидом можуть займати вакансії кисню в кристалічній ґратці мікрокліну, подібно до літєвих слюд [6, 29].

Отже, результати експериментального дослідження терморадіаційного впливу на характер трансформації ОАЦ — Pb^{2+} , O_{Al}^- , Fe_{IV}^{3+} і Pb^+ у структурі різнобарвних кристалів *Am* засвідчили, що:

1. Важливим стабілізаційним фактором номінально безводної структури *Am* є вода, яка проявляється в ІЧ-спектрах смугами поглинання кисень-гідрогенних дефектів (у зелених кристалах — молекулами H_2O_{str} і H_2O_{incl} , у блакитних — переважно ОН-групами та структурно зв'язаною водою H_2O_{str} [34—36]), а в спектрах РЛ — смугами з $\lambda_{max} = 470$ нм діркових центрів випромінювання O_{Al}^- на дефектних AlO_4^{4-} тетраедрах із різними механізмами кристалохімічної

компенсації надлишкового заряду (протонами H^+ у зелених кристалах [7, 18, 25], і OH^- -групами та H_2O_{str} — у блакитних [37]).

2. Ізоморфні заміщення у кристалічній структурі зелених *Am* відбуваються зі збереженням числа атомів у катіонній і аніонній підґратках [27] за схемою гетеровалентного ізоморфізму $K^+ + Si^{4+} \rightarrow Pb^{2+} + Al_{Si}^{3+}$. Формування локально скомпенсованих кластерів $[Pb^+ - Pb^{2+}]^{3+}$ нероздільно пов'язується з високою концентрацією діркових центрів O_{Al}^- та вмістом Al у позиціях t_1m від 0,021 до 0,055, а в позиціях $t_2o = t_2m$ — від 0,000 до 0,0025 (табл. 1). Зафіксоване в кристалах *Am* під час прожарювання на повітрі, одночасно з процесом їх знебарвлення, зменшення концентрації центрів O_{Al}^- і зміна співвідношення концентрації центрів із $Pb^{2+} > Pb^+$ на $Pb^{2+} < Pb^+$, на нашу думку, є доказом достовірності вибору димерної пари $[Pb^+ - Pb^{2+}]^{3+}$ як моделі хромофорних центрів, що зумовлюють їхній зелений колір [39].

3. Знебарвлення кристалів і трансформація кристалічної структури блакитного *Am* під час прожарювання на повітрі, на відміну від зелених, відбувається лише за незворотної руйнації первинного стану центрів РЛ на "стабільних" іонах Pb^{2+} , що супроводжується суттєвим ростом концентрації центрів Pb^+ , і умов збереження стабільності центрів O_{Al}^- . Заміщення іонів K^+ іонами Pb^{2+} у кристалічній структурі вихідних зразків цього кольорового різновиду *Am* відбувається за двома схемами гетерогенного ізоморфізму [27]. Для першої схеми характерна одночасна зміна валентності іонів у катіонній і аніонній підґратках (як у зелених *Am*) — $K^+Si^{4+} \rightarrow Pb^{2+}Al_{Si}^{3+}$ (Al в t_1m — 0,019, а в $t_2o = t_2m$ — 0,00). За другої, що домінує, кристалохімічна компенсація валентності двох іонів K^+ у сусідніх еквівалентних позиціях відбувається за рахунок сумарної валентності іона Pb^{2+} у позиції одного з іонів K^+ в асоціації з вакансією (на місці другого іона K^+) як компенсатора надлишкового заряду домішки ($2K^+ \rightarrow Pb^{2+} + V_K$). Сформовані таким чином у структурі кристалів блакитного *Am* домішково-вакансійні кластери $Pb^{2+} - V_K$ під час прожарювання на повітрі зазнають твердофазових перетворень, що відбуваються унаслідок активізації процесів об'ємної дифузії елек-

тронів по катіонних вакансіях і закономірних змін кінетики електронних переходів у іонах Pb^{2+} . Раніше [4, 22] димерні кластери $Pb^{2+} - V_K$ вже були запропоновані як моделі хромофорних центрів амазонітового (блакитного) забарвлення, що, на нашу думку, є коректним. Наведені вище результати експериментального дослідження кристалів *Am* різного кольору дають змогу зробити припущення і щодо іншої моделі хромофорних центрів блакитного забарвлення, а саме — димерного кластеру $Fe^{2+} - V_K$.

4. Виявлена подібність кристалохімічних особливостей зеленувато-блакитного *Am* (родовище Резерфорд) і з зеленим, і з блакитним кристалами вказує на можливість одночасного формування в його структурі, як хромофорних центрів забарвлення, обох типів димерних кластерів — $[Pb^+ - Pb^{2+}]^{3+}$ і $Pb^{2+} - V_K$. Схожість із зеленим *Am* визначає досить високий (вдвічі більший, ніж у блакитному) вміст домішки плумбуму (450 ppm) і наявність у спектрах РЛ усіх чотирьох смуг випромінювання центрів Pb^{2+} , O_{Al}^- , Fe_{IV}^{3+} і Pb^+ , серед яких чітко проявлена і смуга Fe_{IV}^{3+} (табл. 1; рис. 2, *b*). Відрізняється від зеленого *Am* він тим, що після прожарювання-I на повітрі в його спектрах РЛ інтенсивність смуг центрів O_{Al}^- залишається стабільною, так само, як і в спектрах РЛ блакитного, а в ІЧ-спектрах — термічною стійкістю вузьких смуг поглинання валентних коливань ОН-груп та H_2O_{str} (табл. 1; рис. 3, *b*: 1—1а і 2—2а). Найвірогідніше, що процес утворення зеленувато-блакитного *Am* був досить тривалим і відбувався за специфічних умов проявлення різних за інтенсивністю і направленістю гетерогенних окисно-відновних процесів, головними визначальними чинниками яких були змінні концентрація кисню у флюїдах, кислотність і *PT*-параметри мінералоутворювального середовища.

Висновки. Генетична природа забарвлення досліджуваних кристалів *Am* пов'язується з різними параметрами геохімічного режиму залишкових розплавів як найпізніших дифе-

ренціатів кристалізації магм під час формування рідкіснометалевих масивів лужно-гранітної і сублужно-лейкогранітної формації. Еволюційні зміни у значеннях параметрів *Red/Ox* та fO_2 мінералоутворювального середовища є найважливішими факторами [21], які впливають на активність і кислотно-основну взаємодію компонентів у суттєво водних залишкових флюїдах, зумовлюючи відновні процеси (приєднання електронів), або ж процеси окиснення (віддача електронів) і визначаючи склад і концентрацію ОАЦ у блакитному і зеленому його різновидах. Саме відповідні фізико-хімічні параметри геохімічних процесів зумовлюють у кристалах *Am* ізоморфізм домішки плумбуму і механізми компенсації надлишкових зарядів іонів Pb^{2+} , змінюють ступінь валентності феруму (іонів Fe^{3+} , чи Fe^{2+}), і форму входження кисню-гідрогенних угруповань і провокують утворення катіонних і аніонних вакансій у структурі. Сукупність цих факторів створює умови для формування в структурі кристалів специфічних нанорозмірних дефектів, а саме — домішкових ($[Pb^+ - Pb^{2+}]^{3+}$) і домішково-вакансійних ($Pb^{2+} - V_K$) кластерів, відповідно, хромофорних центрів зеленого і блакитного забарвлення. Гетерогенне мінералоутворювальне середовище за різних значень fO_2 досить часто передбачає розмаїтий прояв змінної активності окисненої і відновленої форм різних елементів, в зв'язку з чим у деяких об'єктах можуть траплятися кристали *Am*, забарвлені в різні відтінки зеленого і блакитного кольору, які переважно по-різному розподіляються у часі і просторі: зелені, здебільшого, — у внутрішніх зонах масивів, а блакитні — в периферійних.

Автори з вдячністю і шаную віддають данину світлої пам'яті О.М. Платонова, Н.А. Безпалько, Т.М. Шуриги і З.Г. Караєвої, чий зразки калієвого польового шпату досліджено в цій роботі.

Автори щиро вдячні рецензентам за уважне прочитання статті і слушні зауваження, що сприяли її поліпшенню.

ЛІТЕРАТУРА

1. Архангельская В.В., Казанский В.И., Прохоров К.В., Собаченко В.Н. Геологическое строение, зональность и условия образования Катугинского Ta-Nb-Zr-месторождения (Чаро-Удоканский район, Восточная Сибирь). *Геология рудных месторождений*. 1993. 35, № 2. С. 115—131.

2. Безпалько Н.А. Петрологія і акцесорні мінерали гранітів та метасоматитів Північної Волині. Київ: Наук. думка, 1970. 163 с.
3. Беус А.А., Северов Э.А., Ситнин А.А., Субботин Д.К. Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). Москва: Изд-во АН СССР, 1962. 196 с.
4. Вохменцев А.Я., Остроумов М.Н., Марин Ю.Б., Платонов А.Н., Попов В.А., Таращан А.Н., Шмакин Б.М. Амазонит. Москва: Недра, 1989. 192 с.
5. Коваленко В.И., Кузьмин М.И., Летников Ф.А. О магматическом генезисе литий-фтористых редкометалльных гранитов. *Докл. АН СССР*. 1970. **190**, № 2. С. 446—449.
6. Косалс А.Я. Геохимия амазонитовых апогранитов. *Тр. Ин-та геологии и геофиз. Сибирск. отд. АН СССР*. Вып. 219. Новосибирск: Наука, 1976. 190 с.
7. Кузнецов Г.В., Таращан А.Н. Люминесценция минералов гранитных пегматитов. Киев: Наук. думка, 1988. 178 с.
8. Лупашко Т.Н., Таращан А.Н., Багмут Н.Н., Мельников В.С. Влияние фазового состава щелочных полевых шпатов на люминесценцию ионов Fe^{3+} . *Кристаллохимия и спектроскопия минералов*. Киев: Наук. думка, 1984. С. 109—115.
9. Лупашко Т.Н., Таращан А.Н. Распределение центров рентгенолюминесценции в микроклине как отражение зональности месторождений редкометалльных метасоматитов. *Проблемы онтогенеза минералов*. Ленинград: Наука, 1985. С. 119—124.
10. Лупашко Т.Н., Таращан А.Н., Караева З.Г., Шурига Т.Н. Типоморфные особенности щелочных полевых шпатов из редкометалльных метасоматитов (по данным люминесценции). *Минерал. журн.* 1985. **7**, № 3. С. 30—45.
11. Лупашко Т.Н., Таращан А.Н., Безпалько Н.А. Центры люминесценции микроклина как индикаторы рудоносности и щелочности метасоматических пород. *Геохимия*. 1985. № 11. С. 1621—1629.
12. Лупашко Т.Н., Таращан А.Н. Спектроскопические критерии оценки редкометалльных полевошпатовых метасоматитов: *Метасоматизм, рудообразование, полезные ископаемые*. Сб. тр. науч. раб. ИГОС НАН и МЧС Украины. Гл. ред. Е.А. Кулиш. Киев, 2003. Вып. 7. С. 176—188.
13. Лупашко Т.Н., Ильченко Е.А., Кривдик С.Г., Левашова Е.В., Скублов С.Г. Особенности кристаллохимии циркона Азовского, Ястребецкого (Украина) и Катугинского (Россия) редкометалльных месторождений. *Минерал. журн.* 2014. **36**, № 4. С. 20—37.
14. Лупашко Т.М., Таращан А.М., Гречановська О.Є., Кривдик С.Г. Особливості формування Яструбецького масиву рідкіснометалевих сієнітів (Український щит) за даними рентгенолюмінесценції польових шпатів. *Геохімія та рудоутворення*. 2016. Вип. 36. С. 58—72. <https://doi.org/10.15407/gof.2016.36.058>
15. Лупашко Т.М., Таращан А.М., Ільченко К.О., Косуля О.В., Дубіковський О.В. Люмінесценція іонів свинцю в мікроклінах рідкіснометалевих лужних порід: генетична інтерпретація та індикаторне значення. *Зб. тез наук. конф., присвяченої 50-річчю Ін-ту геохімії, мінералогії та рудоутв. ім. М.П. Семененка*. 14—16 трав. 2019 р. Київ, 2019. С. 191—193.
16. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. Москва: Недра, 1975. 327 с.
17. Марфунин А.С., Бершов Л.В. Парамагнитные центры в полевых шпатах и их возможное кристаллохимическое и петрографическое значение. *Докл. АН СССР*. 1970. **193**, № 4. С. 412—414.
18. Мельников В.С. Генетическое значение инверсионного перехода санидин/микроклин. Флюидный фактор в трансформации двойниковой структуры щелочных полевых шпатов. *Минерал. журн.* 2009. **31**, № 4. С. 16—29.
19. Металиди С.В., Нечаев С.В. Суццано-Пержанская зона (геология, минералогия, рудоносность). Киев: Наук. думка, 1983. 136 с.
20. Минералы щелочных редкометалльных метасоматитов и практические результаты их изучения. *Сб. науч. тр.* Москва: ВИМС, 1989. 198 с.
21. Рябчиков И.Д. Окислительно-восстановительные равновесия в верхней мантии. *Докл. АН СССР*. 1983. **268**, № 3. С. 703—706.
22. Сидоровская Т.И., Алексеева Е.П., Шмакин Б.М. Новые данные о люминесцентных свойствах амазонита. *Журн. прикл. спектроскопии*. 1982. **36**, вып. 1. С. 30—35.
23. Слободян В.І., Степанюк Л.М., Бондаренко С.М., Павлишин В.І., Сьомка В.О., Висоцький О.Б., Довбуш Т.І. Галеніт Пержанської рудної зони. *Геологія і корисні копалини України: Зб. тез наук. конф., присвяченої 100-річному ювілею Нац. акад. наук України та Державної служби геології та надр України*, Київ, 2—4 жовт. 2018 р. Київ, 2018. С. 202—204.
24. Таращан А.Н., Серебренников А.И. Платонов А.Н. Особенности люминесценции свинца в амазоните. *Конституция и свойства минералов*. 1973. № 7. С. 106—111.
25. Таращан А.Н. Люминесценция минералов. Киев: Наук. думка, 1978. 296 с.
26. Таращан А.Н., Польшин Э.В. Влияние кристаллохимических факторов на спектроскопические параметры ионов Fe^{3+} в полевых шпатах. *Минерал. журн.* 2007. **29**, № 3. С. 58—69.

27. Урусов В.С., Еремін Н.Н. Кристаллохімія. Краткий курс. Москва: Изд-во Моск. ун-та, 2010. 256 с.
28. Федькин А.В. Геохімічна еволюція і розшарованість литій-фтористих гранітів танталових местороджень Орловка і Етыка Восточного Забайкалля: автореф. ... канд. геол.-мін. наук. Москва, 2000. 30 с.
29. Шурига Т.Н. Слюди. Мінерали щелочних рідкометалевих метасоматитів і практичні результати їх вивчення. *Сб. науч. тр.* Москва, 1989. 198 с.
30. Baril M.R. Spectral investigations of luminescence in Feldspars. Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy in the Department of Physics. Торонто, 2002. 276 p. URL: http://ancientl.org/theses/Baril_2002.pdf (дата звернення: 06.09.2022)
31. Beran A. A model of water allocation in alkali feldspar, derived from infrared-spectroscopic investigations. *Phys. Chem. Mineral.* 1986. **13**(5). P. 306—310. <https://doi.org/10.1007/bf00308347>
32. Correcher V., Garcia-Guinea J. Study of the luminescence properties of a natural amazonite. *Radiation Measurements.* 2011. **46**, Iss. 9. P. 971—974. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2011.03.007>
33. Erfurt G. Infrared luminescence of Pb⁺ centres in potassium-rich feldspars. *Phys. Stat. Sol.* 2003. **200**. Iss. 2. P. 429—438. <https://doi.org/10.1002/pssa.200306700>
34. Hofmeister A.M., Rossman G.R. A spectroscopic study of irradiation coloring of amazonite; structurally hydrous, Pb-bearing feldspar. *Amer. Mineral.* 1985. **70**, № 7—8. P. 794—804.
35. Hofmeister A.M. and Rossman G.R. A model for the irradiative coloration of smoky feldspar and the inhibiting influence of water. *Phys. Chem. Mineral.* 1985. **12**. P. 324—332. <https://doi.org/10.1007/BF00654342>
36. Hofmeister A.M., Rossman G.R. A spectroscopic study of blue radiation coloring in plagioclase. *Amer. Mineral.* 1986. **71**, № 1—2. P. 95—98.
37. Matyash I.V., Bagmut N.N., Litovchenko A.S., Proshko V.Ya. Electron paramagnetic resonance study of new paramagnetic centers in microcline-perites from pegmatites. *Phys. Chem. Minerals.* 1982. **8**, Iss. 4. P. 149—152. <https://doi.org/10.1007/bf00308235>
38. Petrov I., Hafner S.S. Location of trace Fe³⁺ ions in sanidine, KA1Si₃O₈. *Amer. Mineral.* 1988. **73** (1—2). P. 97—104.
39. Petrov I., Mineeva R.M., Bershov V.L., Agel A. EPR of [Pb-Pb]³⁺ mixed valence pairs in amazonite-type microcline. *Amer. Mineral.* 1993. **78** (5—6). P. 500—510.
40. Wright T.L. X-RAY and optical study of alkali feldspar: II. An X-RAY method for determining the composition and structural state from measurement of 2Θ values for three reflections. *Amer. Mineral.* 1968. **53**, № 5—6. P. 88—104.

Надійшла 06.09.2022

REFERENCES

1. Arkhanhelskaya, V.V., Kazanskyy, V.I., Prokhorov, K.V. and Sobachenko, V.N. (1993), *Heol. rudnykh mestorozhdeniy*, Vol. 35, No. 2, pp. 115-131 [in Russian].
2. Bezpalko, N.A. (1970), *Petrolohiya ta aktsesorni mineraly hranitiv ta metasomatyiv Pivnichnoyi Volyni*, Nauk. dumka, Kyiv, 63 p. [in Russian].
3. Beus, A.A., Severov, E.A., Sitnin, A.A. and Subbotin, D.K. (1962), *Albitizirovannyye i greyzenizirovannyye granity (apogranity)*, Izd-vo AN SSSR, Moscow, 196 p. [in Russian].
4. Vokhmentsev, A.Ya., Ostroumov, M.N., Marin, Yu.B., Platonov, A.N., Popov, V.A., Tarashchan, A.N. and Shmakin, B.M. (1989), *Amazonit*, Nedra, Moscow, 92 p. [in Russian].
5. Kovalenko, B.I., Kuz'min, M.I. and Letnikov, F.A. (1970), *Dokl. AN SSSR*, Vol. 190, No. 2, pp. 446-449 [in Russian].
6. Kosals, A.Ya. (1976), *Tr. In-ta geologii i geofiz. Sibirsk. otd. AN SSSR*, Vyp. 219, Nauka, Novosibirsk, 190 p. [in Russian].
7. Kuznetsov, G.V. and Tarashchan, A.N. (1988), *Lyuminescentsiya mineralov hranitnykh pehmatitov*, Nauk. dumka, Kyiv, 178 p. [in Russian].
8. Lupashko, T.N., Tarashchan, A.N., Bahmut, N.N. and Melnikov, V.S. (1984), in: *Kristalokhimiya i spektroskopiya mineralov*, Nauk. dumka, Kyiv, pp. 109-115 [in Russian].
9. Lupashko, T.N. and Tarashchan, A.N. (1985), in: *Problemy ontogenii mineralov*, Nauka, Lenindrad, RU, pp. 119-124 [in Russian].
10. Lupashko, T.N., Tarashchan, A.N., Karaeva, Z.G. and Shuriga, T.N. (1985), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 7, No. 3, pp. 30-45 [in Russian].
11. Lupashko, T.N., Tarashchan, A.N. and Bezpalko, N.A. (1985), *Heokhimiya*, No. 11, pp. 1621-1629 [in Russian].
12. Lupashko, T.N. and Tarashchan, A.N. (2003), *Sbornik trudov nauch. rab. IHOS NAN i MCHS Ukrainy, Metasomatizm, rudoobrazovanie, poleznye iskopaemye*, in E.A. Kulish (hlavnyy red.), Vyp. 7, Kyiv, pp. 176-188 [in Russian].
13. Lupashko, T.N., Ilchenko, E.A., Kryvdik, S.G., Levashova, E.V. and Skublov, S.G. (2014), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 36, No. 4, Kyiv, pp. 20-37 [in Russian].

14. Lupashko, T.N., Tarashchan, A.M., Hrechanovska, O.Ye. and Kryvdik, S.G. (2016), *Heokhimiya ta rudoutvorenniya*, 36, Kyiv, pp. 58-72 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/gof.2016.36.058>
15. Lupashko, T.M., Tarashchan, A.M., Ilchenko, K.O., Kosulya, O.V. and Dubikovs'kyi, O.V. (2019), *Zb. tez nauk. konf., 50-richchiy Instytutu heokhimii, mineral. ta rudoutvor. im. M.P. Semenenska, 14-16 travnia, 2019*, Kyiv, pp. 191-193 [in Ukrainian].
16. Marfunin, A.S. (1975), *Spektroskopiya, lyuminesentsiya i radiatsionnyye tsenry v mineralakh*, Nedra, Moscow, 327 p. [in Russian].
17. Marfunin, A.S. and Bershov, L.V. (1970), *Dokl. AN SSSR*, Vol. 193, No. 4, pp. 412-414 [in Russian].
18. Melnikov, V.S. (2009), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 31, No. 4, Kyiv, pp. 16-29 [in Russian].
19. Metalidi, S.V. and Nechaev, S.V. (1983), *Sushchano-Perzhanskaya zona (geologiya, mineralogiya, rudonosnost')*, Nauk. dumka, Kyiv, 136 p. [in Russian].
20. (1989) *Mineraly shchelochnykh redkometal'nykh metasomatitov i prakticheskie rezul'taty ikh izucheniya*, *Sb. nauch. trudov*, VIMS publ., Moscow, 198 p. [in Russian].
21. Ryabchikov, I.D. (1983), *Dokl. AN SSSR*, Vol. 268, No. 3, pp. 703-706 [in Russian].
22. Sidorovskaya, T.I., Alekseyeva, E.P. and Shmakin, B.M. (1982), *Zhurn. priklad. spektroskopii*, Vol. 36, Iss. 1, pp. 30-35 [in Russian].
23. Slobodyan, V.I., Stepanyuk, L.M., Bondarenko, S.M., Pavlyshyn, V.I., Syomka, V.O., Vysotskyi, O.B. and Dovbush, T.I. (2018), *Zb. tez nauk. konf. "Heolohiya i korysni kopalyny Ukrayiny", 100-mu yuvileiu Natc. akad. nauk Ukrainy ta Derzhavnoi sluzhby heolohii ta nadr Ukrainy, 2-4 zhovt. 2018 p.*, Kyiv, pp. 202-204 [in Ukrainian].
24. Tarashchan, A.N., Serebrennikov, A.I. and Platonov, A.N. (1973), in: *Konstitutsiya i svoystva mineralov*, No. 7, pp. 106-111 [in Russian].
25. Tarashchan, A.N. (1978), *Lyuminesentsiya mineralov*, Nauk. dumka, Kyiv, 296 p. [in Russian].
26. Tarashchan, A.N. and Polshyn, E.V. (2007), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 29, No. 3, Kyiv, pp. 58-69 [in Russian].
27. Urusov, V.S. and Yerebin, N.N. (2010), *Kristalokhimiya, Kratkiy kurs*, Moskovsk. Univ. publ., Moscow, 256 p. [in Russian].
28. Fed'kin, A.V. (2000), *Geokhimicheskaya evolyutsiya i rassloyennost' lityi-ftoristykh granitov tantalovykh mestorozhdeniy Orlovka i Etyka Vostochnogo Zabaykal'ya*, Avtoref. dis. kand. geol.-min. nauk, Moscow, 30 p. [in Russian].
29. Shuriga, T.N. (1989), *Slyudy. Sbornik nauch. tr. Mineraly shchelochnykh redkometal'nykh metasomatitov i prakticheskie rezultaty ikh izucheniya*, Moscow, 198 p. [in Russian].
30. Baril, M.R. (2002), *Spectral investigations of luminescence in Feldspars*. Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy in the Department of Physics, Toronto, 276 p. URL: http://ancientl.org/theses/Baril_2002.pdf (Last accessed: 06.09.2022).
31. Beran, A. (1986), *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 13(5), pp. 306-310. <https://doi.org/10.1007/bf00308347>
32. Correcher, V. and Garcia-Guinea, J. (2011), *Radiation Measurements*, Vol. 46, Iss. 9, pp. 971-974. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2011.03.007>
33. Erfurt, G. (2003), *Phys. Stat. Sol.*, Vol. 200, Iss. 2, pp. 429-438. <https://doi.org/10.1002/pssa.200306700>
34. Hofmeister, A.M. and Rossman, G.R. (1985), *Amer. Mineral.*, Vol. 70, No. 7-8, pp. 794-804.
35. Hofmeister, A.M. and Rossman, G.R. (1985), *Phys. Chem. Mineral.*, Vol. 12, pp. 324-332. <https://doi.org/10.1007/BF00654342>
36. Hofmeister, A.M. and Rossman, G.R. (1986), *Amer. Mineral.*, Vol. 71, No. 1-2, pp. 95-98.
37. Matyash, I.V., Bagmut, N.N., Litovchenko, A.S. and Proshko, V.Ya. (1982), *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 8, Iss. 4, pp. 149-152. <https://doi.org/10.1007/bf00308235>
38. Petrov, I. and Hafner, S.S. (1988), *Amer. Mineral.*, Vol. 73 (1-2), pp. 97-104.
39. Petrov, I., Mineeva, R.M., Bershov, V.L. and Agel, A. (1993), *Amer. Mineral.*, Vol. 78 (5-6), pp. 500-510.
40. Wright, T.L. (1968), *Amer. Mineral.*, Vol. 53, No. 5-6, pp. 88-104.

Received 06.09.2022

T.M. Lupashko, PhD (Mineralogy, Crystal Chemistry), Senior Research Fellow

E-mail: lupashkot@ukr.net; Scopus ID: 7801653876

A.N. Tarashchan, DrSc (Mineralogy, Crystal Chemistry), Leading Researcher

E-mail: tarashchanan@gmail.com; Scopus ID: 7801337205

K.O. Ilchenko, PhD (Mineralogy, Crystal Chemistry), Senior Research Fellow

E-mail: K_Ilchenko@hotmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-4456-090X>

E.E. Grechanovskaya, PhD (Mineralogy, Crystal Chemistry), Senior Research Fellow

E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com; Researcher ID: AAC-5285-2020

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine

34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

CRYSTAL CHEMICAL FEATURES OF GREEN AND LIGHT-BLUE AMAZONITE AND GEOCHEMICAL ASPECTS OF THEIR FORMATION PROCESSES

A study was carried out in order to identify the aspects of geochemical processes occurring during the formation of green and light-blue amazonite crystals. Green, light-blue and greenish-blue amazonites from rare-metals deposits of Ukraine (Perzhanske, Ukrainian Shield), rf (Gora Parusna, Ploskogirske, Kola Peninsula; Orlovskoe, Western Transbaikalia), and USA (Rutherford, Virginia) were investigated using X-ray luminescence (XRL), infrared (IR) spectroscopy and X-ray diffraction. The rock-forming microcline from the Perzhanske, Orlovskoe and Katuginske (rf) deposits was also studied. It was found that the multi-colored crystals of amazonite have similar degrees of Si/Al ordering. They are represented by the maximum microcline with $2t_1 = 0.959-1.0$. The various samples only differ significantly in their lead contents that range between 2000 and 10000 ppm in green amazonite and 200 ppm in light-blue colored crystals. Differences between untreated crystals and those annealed in air (1173 K) or under a stream of He (923 K) samples were observed in terms of the composition, ratio of optically active centers and oxygen-hydrogen defects. Their composition and concentration in the untreated natural crystals reflect the genesis conditions of parent rocks, and, first of all, the redox and fO_2 conditions of water-containing fluids, which affect the isomorphism of plumbum in the structures of the green and light-blue crystals, mechanisms of crystal chemical compensation of Pb^{2+} ions and correlates with different degree of ferum oxidation ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$). Changes in redox and fO_2 parameters of the mineral-forming fluid are the most important factors affecting the activity and acid-base properties in the residual water fluids, the process of reduction following $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ or oxidation via $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$. A complex combination of these factors allows the formation of certain nanosized defects in the structures of the amazonite crystals. These include impurity ($[Pb^{2+} - Pb^+]^{3+}$) and impurity-vacancy ($Pb^{2+} - V_K$) clusters that serve as chromophore centers for green and light-blue color, respectively.

Keywords: amazonite, crystal chemistry, deposits of rare metals, X-ray luminescence, IR-spectroscopy.