

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ТУРМАЛИНА МАЛХАНСКОГО ПЕГМАТИТОВОГО ПОЛЯ (ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Н.Н. Борозновская, А.П. Корнева, В.К. Герасимов

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

Получены спектры рентгенолюминесценции и результаты энергодисперсионного микроанализа для минералов изоморфного ряда эльбаит-лиддигоатит, отобранных из пегматитовых тел Малханского поля. На основании содержания примесных (связанных с вхождением в структуру ионов редкоземельных и других элементов) и собственных (бор-кислород-дырочные центры, вакансии кислорода) дефектов структуры можно судить об условиях среды минералообразования.

Ключевые слова: турмалин, эльбаит, лиддигоатит, рентгенолюминесценция, структурные дефекты.

Турмалин – сложный кольцевой боросиликат с формулой $XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$, где $X = Na^+$, Ca^{2+} , K^+ или вакансии, $Y = Fe^{2+}$, Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Li^+ , Fe^{3+} или Cr^{3+} , $Z = Al^{3+}$, Fe^{3+} , Mg^{2+} или Cr^{3+} , $T = Si^{4+}$, Al^{3+} и B^{3+} , $V = OH^-$ и O^{2-} , $W = OH^-$, F^- или O^{2-} [Henry et al., 2011]. Образуюсь в широких интервалах РТ условий, турмалины обладают большим набором характеристик, которые позволяют использовать их в качестве индикаторов среды минералообразования. К таким характеристикам относятся форма и цвет кристаллов, вариации химического состава, параметры элементарной ячейки, вариации изотопного состава бора, водорода и кислорода и др. Одними из методов, позволяющими регистрировать неоднородности состава и строения кристаллической решетки минерала, являются люминесцентные методы, обладающие высокой чувствительностью. Ранее было получено множество данных о генетической информативности люминесценции полевых шпатов, кварца, флюорита, апатита и многих других минералов [Кузнецов, Тарашан, 1988; Борозновская, 1989; Горобец, Рогожин, 2001; Gaft et al., 2005]. Люминесцентные свойства турмалина до сих пор мало изучены и представлены в редких публикациях [Кузнецов, Тарашан, 1988; Gaft et al., 2005]. Цель данной работы – показать возможности люминесцентного анализа при комплексном подходе к изучению сложного кольцевого боросиликата. Это особенно интересно, поскольку турмалин представляет собой многокомпонентную систему с большими возможностями изоморфных замещений, способствующими образованию центров люминесценции. Главнейшие изоморфные замещения в турмалине следующие: $Mg^{2+} = Fe^{2+}$; $2Fe^{2+} = Li^+ + Al^{3+}$; $Fe^{2+} = Mn^{2+}$; $Fe^{3+} = Al^{3+}$; Na^+ , $Al^{3+} = Ca^{2+}$, Mg^{2+} ; $OH^- = F^-$. Кроме того, вполне логично предположить замещение Ca^{2+} редкоземельными элементами (РЗЭ) и Mn^{2+} , а Al^{3+} – на Cr^{3+} . С точки зрения влияния кристаллографических и кристаллохимических особенностей на лю-

минесценцию собственных структурных дефектов, большое значение имеет наличие нескольких анионных групп, в том числе плоского треугольного радикала $[BO_3]^{3-}$.

Методы исследования и аппаратура

Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) получены с использованием установки, собранной на базе монохроматора МДР-12. Источником возбуждения служила рентгеновская трубка с Мо-антикатодом БСВ-2 от аппарата УРС-55. Спектральный диапазон 200–800 нм охватывался благодаря использованию фотоэлектронного умножителя ФЭУ-100 и сменных дифракционных решеток. Энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ проводился с использованием системы Oxford INCA Energy350. Исследования проводились в ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем» ГГФ НИ ТГУ.

Объект исследования

Малханское поле миароловых пегматитов в Красночикойском районе Забайкальского края входит в число крупнейших источников цветного турмалина в Евразии. Это поле расположено в междуречье притоков Чикоя – рек Мозгон и Скакуня, на южных склонах Малханского хребта в Забайкалье, в юго-западной краевой части Малхано-Яблоновой структурно-формационной зоны каледонской складчатости. Эта зона представляет собой поднятие, ограниченное с северо-северо-запада и юго-юго-востока соответственно Хилокским и Чикойским глубинными разломами, вдоль которых в мезозое сформировались одноименные впадины. Малханское поле приурочено к одноименной антиклинали. В геологическом строении Малханского поля участвуют параметаморфические образования малханской серии верхнего протерозоя, нижнепалеозойский малханский комплекс ор-

топород, мезозойские гранитоиды и пегматиты [Загорский, Перетяжко, 1992]. Ряд исследователей относят пегматиты Малханского поля к субредкометалльному классу, турмалиновому минерагеническому ряду [Загорский, Перетяжко, 1992; Загорский, 2010, 2015]. По соотношению породообразующих минералов ими выделено три типа пегматитов: калишпато-

вый, двуполевошпатовый и олигоклазовый. Жилы Соседка и Моховая относятся к двуполевошпатовому типу. В связи с тем, что изучаемые пробы преимущественно отобраны из жилы Соседка, рассмотрим ее строение более подробно [Загорский, 2015]. Пегматитовое тело Соседка имеет не четко выраженное концентрически зональное строение (рис. 1).

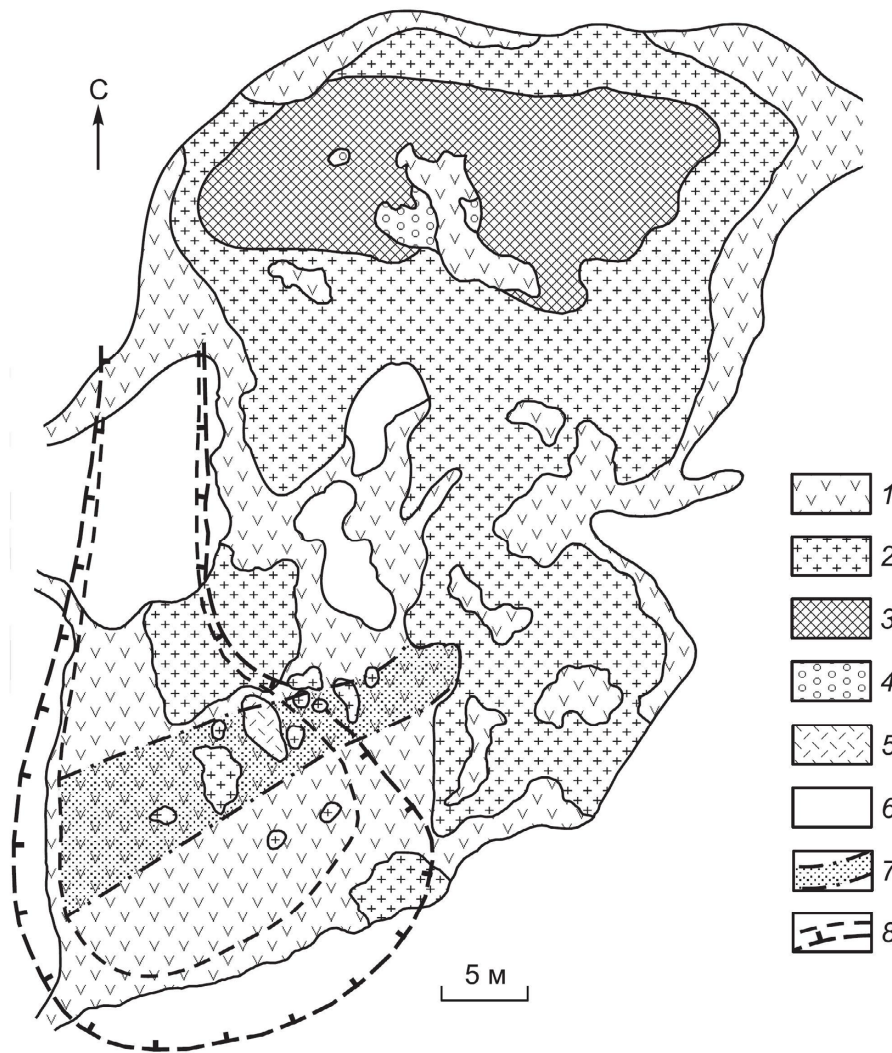


Рис. 1. Геологический план пегматитового тела Соседка (по материалам экспедиций «Байкалкварцсамосветы» и ЗАО «Турмалхан», с добавлениями В.Е. Загорского) [Загорский, 2015]

1–5 – пегматит: 1 – кварц-олигоклазовый (с шерлом) графической, неяснографической, мелкопегматоидной структур; 2 – кварц-калишпатовый графической структуры; 3 – блоковый КПШ; 4 – блоковый кварц; 5 – петалит-рубеллит-альбит-лепидолитовая линза (без миарол); 6 – метадiorиты; 7 – полоса повышенной насыщенности пегматита миаролами с турмалином; 8 – контуры карьера

Fig. 1. Geologic plan of Sosedka pegmatite body (according to materials of «Baikalquartzsamotsvety» and ЗАО «Turmalchan» with additions by V.E. Zagorsky) [Zagorsky, 2015]

1–5 – pegmatite: 1 – quartz-oligoclase pegmatite (with shorl) with graphic, indistinct graphic, micropegmatoid structures; 2 – quartz-K-feldspar pegmatite with graphic structure; 3 – blocky potassium feldspar; 4 – blocky quartz; 5 – petalite-rubellite-albite-lepidolite lens with no miaroles; 6 – metadiorites; 7 – zone of tourmaline-bearing miaroles abundance; 8 – bounds of the open cast mine

Непосредственно на контакте с вмещающими метадiorитами наблюдается прерывистая, очень тонкая (до 1,5 см) зона закалки, представленная тонкозернистым кварц-олигоклазовым агрегатом гранитоидного облика. По минеральному составу жилу Соседка можно разделить на внутреннюю и внешнюю зоны. Внешняя зона состоит из кварц-олигоклазового пегматита с шерлом (1–7%). Иногда присутствуют обособления калишпатового грубографического пегматита и / или блокового КППШ, количество которого возрастает по направлению к внутренней зоне тела [Загорский, Перетяжко, 1992]. В юго-западной части тела во внешней зоне так же присутствуют блоковый КППШ и графика. Во внешней зоне, рядом с контактом с внутренней зоной, было вскрыто небольшое тело аплит-рубеллит-лепидолит-альбитового состава. Внутренняя зона состоит в основном из кварц-калишпатового пегматита, блокового кварца. Иногда во внутренней зоне присутствуют блоки, по составу аналогичные внешней зоне. Миаролы присутствуют в обеих зонах жилы. Минералогический состав миарол переменный: могут присутствовать альбит, лепидолит, кварц, турмалин, калиевый полевой шпат, данбуриит, аксинит, бор-мусковит, кукеит. Причем пространственно близкие друг к другу миаролы могут иметь различный состав. Миаролы повсеместно содержат разноцветный турмалин с преобладанием рубеллита различных оттенков, в ассоциации с кварцем, полевым шпатом и лепидолитом. Кристаллы турмалина могут достигать до 30–40 см [Загорский, Перетяжко, 1992]. Практически все продуктивные на цветной турмалин миаролы находятся во внешней зоне либо на контакте внешней и внутренней зон.

Исследуемые образцы предоставлены Сергеем Ивановичем Коноваленко. Это турмалины преимущественно из внешней зоны жилы Соседка Малханского пегматитового поля, а также контакта с внутренней зоной (7 образцов) и отвалов жилы Моховая (2 образца).

Результаты и обсуждение

Результаты энергодисперсионного микроанализа. Согласно результатам энергодисперсионного микроанализа и расчету на их основании кристаллохимических коэффициентов исследуемые турмалины относятся к двум группам: кальциевой и щелочной (таблица).

Они представлены минералами изоморфного ряда эльбаит-лиддикотатит с содержанием 10–35% росманитовой компоненты.

Результаты рентгенолюминесцентного анализа. Как было указано выше, люминесцентные свойства турмалина до сих пор практически не были изучены. Но имеется обширная информация по люминесцен-

ции искусственных алюмоборосиликатных соединений [Мальчукова и др., 2009; Цыретарова и др., 2015; Malchukova et al., 2004; Malchukova et al., 2006; Malchukova, Boizot, 2014; Janek et al., 2016]. Легирование алюмоборосиликатных соединений ионами различных РЗЭ дало возможность авторам указанных работ зафиксировать и изучить люминесценцию в данных соединениях во всем оптическом диапазоне длин волн. Поэтому представляется вполне законным рассматривать центры люминесценции в турмалине по аналогии с искусственными алюмоборосиликатными соединениями с учетом того факта, что по длине волны поглощения и излучения они будут немного различаться согласно воздействию локального кристаллического поля. Для исследуемых турмалинов получены спектры РЛ во всем оптическом диапазоне длин волн (200–800 нм). Для турмалинов жилы Соседка (особенно для кальциевых) весьма характерно появление в спектрах РЛ полос излучения, за появление которых ответственны двух- и трехзарядные ионы редкоземельных элементов (см. рис. 2).

Присутствие Ce^{3+} (340–360 нм), Eu^{2+} (380–480 нм), Dy^{3+} (500–600 нм), Sm^{2+} (отдельные пики в диапазоне длин волн 680–750 нм) [Malchukova et al., 2004; Malchukova, Boizot, 2014] может свидетельствовать о восстановительной обстановке зарождения миарол, в то время как Eu^{3+} (620–625 нм), Sm^{3+} (600–670 нм) фиксируют возможную смену восстановительного потенциала на окислительный и повышение щелочности, что могло иметь место при разгерметизации миароловых камер и резком сбросе давления. Кроме РЗЭ в люминесценции турмалина в спектральном диапазоне 690–820 нм может принимать участие Cr^{3+} [Gaft et al., 2005]. По данным [Кузнецов, Тарашан, 1988], в диапазоне 700–750 нм возможно излучение Fe^{3+} , что не свойственно для минералов миарол Малханского поля, которые формировались в кислой и восстановительной среде. Впрочем, этот люминоген может появиться как следствие разгерметизации и повышения щелочности и окислительного потенциала, что мы видим на примере турмалинов жилы Моховая, спектры РЛ которых приведены для сравнения (см. рис. 3, кривая М).

Согласно данным, приведенным в ряде работ [Malchukova et al., 2004; Malchukova et al., 2006; Malchukova, Boizot, 2014], большинство собственных дефектов в боросиликатах представлено дырками, захваченными на кислороде, который связан с ионами бора (так называемый бор-кислородно-дырочный центр – ВОНС). В частности, к такому виду дефектов можно отнести центры, ответственные за свечение в красной области спектра с максимумом 650–660 нм. Возможно участие экситонов, вакансий, междоузельного кислорода и молекулярного кислорода. Но последние два скорее будут характеризовать окислительную обстановку. Полоса люминесценции 280 нм

связывается нами с вакансией кислорода, появление которой может свидетельствовать о недостатке кислорода в среде минералообразования. Во многих образцах турмалина наблюдается свечение в достаточно широкой полосе с максимумом в диапазоне длин волн 345–355 нм (см. рис. 4), связанное, возможно, с дырочными центрами на базе кислород-кремниевых связей, либо ВОНС (возможно участие Ge^{3+} по аналогии с кварцем). Излучение в диапазоне 450–500 нм связывается с дефектами, образующимися при вхождении алюминия на место кремния в тетраэдрической позиции [Кузнецов, Тарашан, 1988]. Для более точ-

ной интерпретации собственных дефектов в турмалине нужны дополнительные исследования. На данный момент можно считать, что все собственные дефекты в турмалине Малханских пегматитов – это возбужденные кислородные состояния. Учитывая повышенную кислотность и восстановительный потенциал миаролообразования, можно говорить о преобладании кислородно-дырочных центров. На рис. 4 изображены спектры РЛ турмалинов жилы Соседка, обусловленные наличием собственных дефектов, включая ВОНС. В длинноволновой области возможно наложение РЛ Cr^{3+} (700–800 нм).

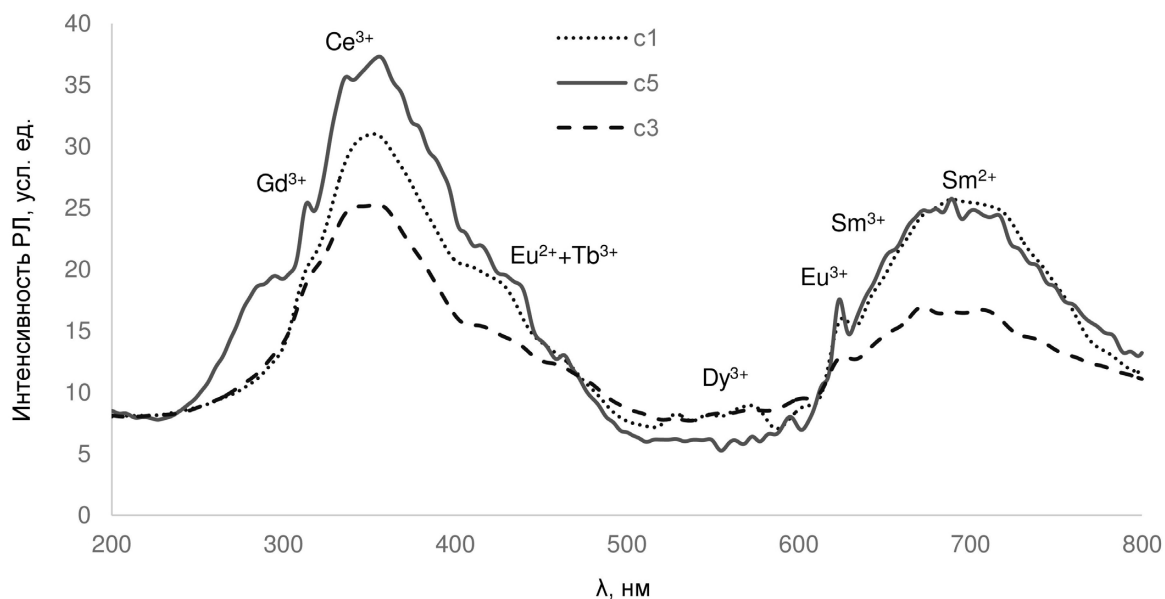


Рис. 2. Спектры рентгенолюминесценции турмалинов из жилы Соседка Малханского пегматитового поля с излучением ионов редкоземельных элементов

Fig. 2. X-ray luminescence spectra of REE-containing tourmalines from Sosedka pegmatite body of Malkhan field

Результаты рентгеноспектрального микроанализа (вес. %) и кристаллохимические коэффициенты турмалинов Малханского пегматитового поля

X-ray spectral microanalysis results (wt %) and chrystallochemical coefficients for tourmalines of Malkhan pegmatite field

Оксид / элемент	Жила Моховая		Жила Соседка						
	м	м1	с1	с2	с3	с4	с5	с6	с7
SiO_2	37,17	38,47	38,52	37,32	36,93	37,86	38,02	37,3	35,34
Al_2O_3	38,08	39,74	40,32	39,2	38,62	38,73	37,79	40,22	36,04
Na_2O	1,27	1,71	1,68	1,23	1,16	1,36	1,07	1,63	2,06
CaO	1,91	0,43	0,48	2,31	2,48	1,83	2,78	0,83	1,15
MnO	–	–	–	0,12	0,28	0,28	0,44	–	6,37
TiO_2	–	–	–	–	–	–	–	–	0,63
LiO_2^*	2,55	2,44	2,36	2,44	2,44	2,55	2,8	2,16	1,6
B_2O_3^*	10,65	10,94	11,01	10,83	10,72	10,84	10,84	10,82	10,44
H_2O^*	3,19	3,28	3,4	3,18	3,18	3,17	3,12	3,36	2,86

Оксид / элемент	Жила Моховая		Жила Соседка						
	м	м1	с1	с2	с3	с4	с5	с6	с7
F	1,02	1,04	0,84	1,18	1,1	1,21	1,32	0,79	1,56
Кристаллохимические коэффициенты									
Si	6,07	6,11	6,08	5,99	5,99	6,07	6,09	5,99	5,88
Al(T)	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,12
B	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Al(Z)	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Al(Y)	1,33	1,44	1,50	1,41	1,37	1,32	1,14	1,61	0,95
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08
Mn	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,04	0,06	0,00	0,90
Li	1,67	1,56	1,50	1,58	1,59	1,65	1,80	1,39	1,07
Ca	0,33	0,07	0,08	0,40	0,43	0,31	0,48	0,14	0,21
Na	0,40	0,53	0,51	0,38	0,37	0,42	0,33	0,51	0,67
Вак	0,26	0,40	0,41	0,22	0,20	0,26	0,19	0,35	0,13
OH	3,47	3,48	3,58	3,40	3,44	3,39	3,33	3,60	3,18
F	0,53	0,52	0,42	0,60	0,56	0,61	0,67	0,40	0,82

Примечание: Вак – вакансии в позиции X. Аналитик – А.Е. Марфин.

Note: Вак – vacancy at position X. Analyst – A.E. Marfin.

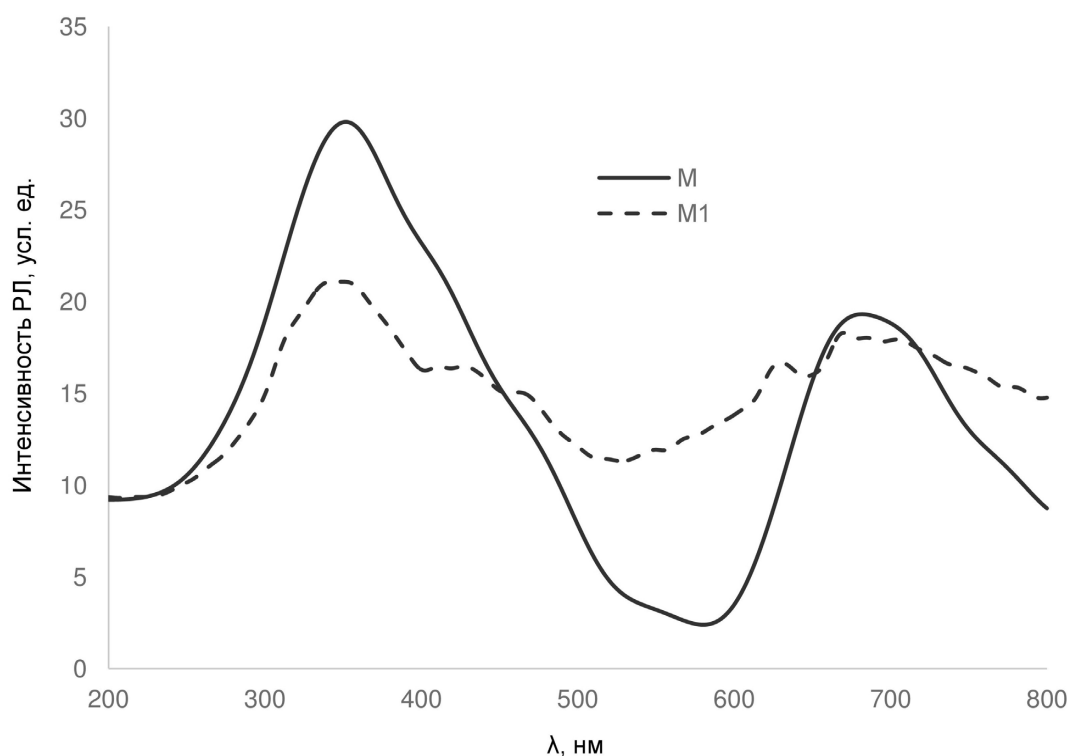


Рис. 3. Спектры рентгенолюминесценции турмалинов из отвалов жилы Моховая Малханского пегматитового поля

Fig. 3. X-ray luminescence spectra of tourmalines from of Mokhovaya pegmatite body piles of Malkhan field

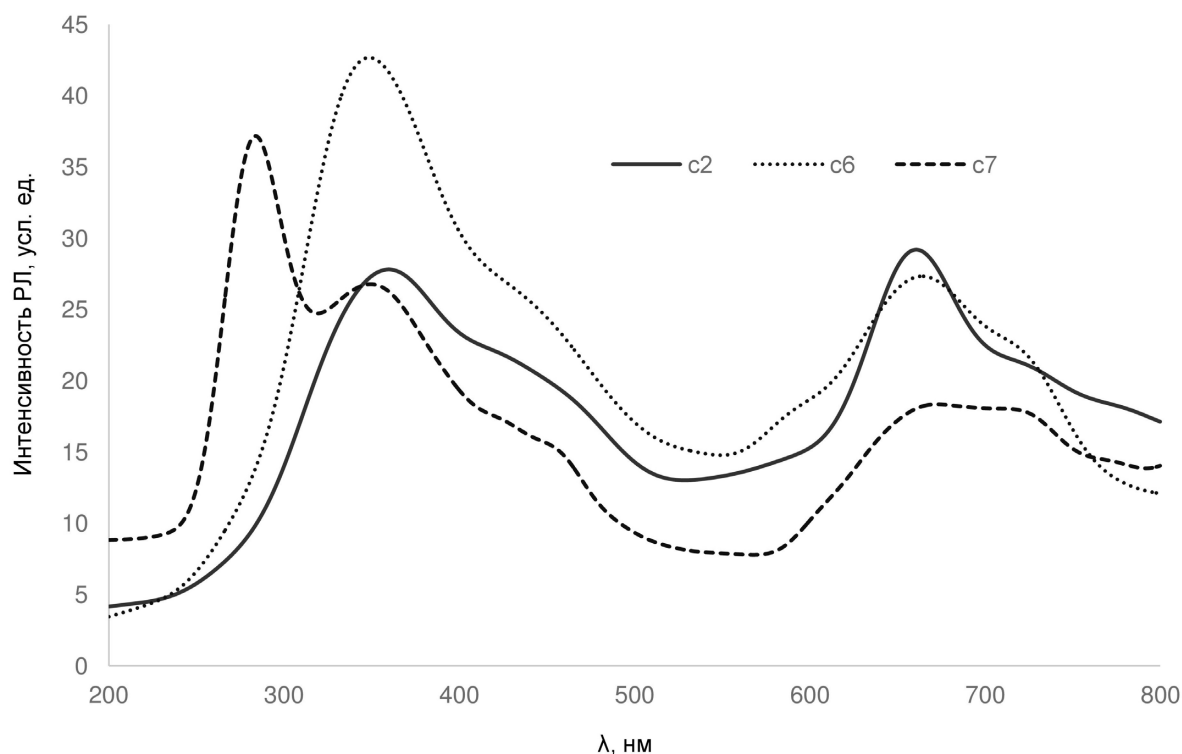


Рис. 4. Спектры рентгенолюминесценции турмалинов жилы Соседка Малханского пегматитового поля с преобладанием собственных дефектов

Fig. 4. X-ray luminescence spectra of tourmalines from Sosedka pegmatite body of Malkhan field with intrinsic defects prevalence

Закключение

Таким образом, изученные спектры РЛ в оптическом диапазоне длин волн для турмалинов Малханского пегматитового поля (жилы Соседка и Моховая) отличаются неоднородностью. Установлено участие в люминесценции РЗЭ и собственных дефектов – кислородно-дырочных центров с преобладанием бор-кислородно-дырочных центров. Полученные данные по люминесценции РЗЭ и собственных дефектов в турмалинах Малханского поля позволили сделать вывод о восстановительной среде миаролообразования и повышенной кислотности. По мнению авторов, РЛ турмалина Малханского поля, отражая кристаллохимические особенности турмалина и генезис миарол, находится в соответствии с выводами ряда работ, со-

гласно которым порция пегматитовой магмы, из которой сформировалась жила Соседка, состояла из различных по составу расплавов. В этих расплавах содержались во взвешенном состоянии обособления также различающихся по составу субстанций, послужившие основой для будущих миарол [Загорский, Перетяжко, 1992; Загорский, 2010, 2015]. По этой причине турмалины, находящиеся в близкорасположенных миаролах, могут обладать различными люминесцентными свойствами.

Авторы выражают благодарность А.Е. Марфину за помощь в интерпретации данных рентгено-спектрального микроанализа и расчете кристаллохимических коэффициентов турмалинов Малханского пегматитового поля.

ЛИТЕРАТУРА

- Борозновская Н.Н.** Особенности рентгенолюминесценции полевых шпатов как показатель их генезиса // Записки ВМО. 1989. № 1. С. 110–119.
- Горобец Б.С., Рогожин А.А.** Спектры люминесценции минералов : справочник. М. : ВИМС, 2001. 312 с.
- Загорский В.Е.** Малханское месторождение турмалина: типы и природа миарол // Доклады Академии наук. 2010. Т. 431, № 1. С. 181–184.
- Загорский В.Е.** Пегматитовое тело Соседка Малханского месторождения цветного турмалина в Забайкалье: состав, внутреннее строение, петрогенезис // Петрология. 2015. Т. 23, № 1. С. 75–100.
- Загорский В.Е., Перетяжко И.С.** Пегматиты с самоцветами Центрального Забайкалья. Новосибирск : Наука, 1992. 221 с.
- Кузнецов Г.В., Таращан А.Н.** Люминесценция минералов гранитных пегматитов. Киев : Наукова думка, 1988. 177 с.

Мальчукова Е.В., Непомнящих А.И., Буазо Б., Петит Г. Спектроскопическое исследование ионов Eu^{3+} в алюмоборосиликатных стеклах // Известия вузов. Физика. 2009. Т. 8/2. С. 108–111.

Цырегарова С.Ю., Еремина Н.С., Кожевникова Н.М., Мокроусов Г.М. Синтез люминофоров красного свечения на основе боросиликатного стекла и фаз переменного состава $\text{NaMgSc}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{ScLu}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ со структурой NASICON // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 12. С. 1374–1379.

Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials. Berlin : Springer-Verlag, 2005. 356 p.

Henry D.J., Novák M., Hawthorne F.C., Ertl A., Dutrow B.L., Uher P., Pezzotta F. Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals // American Mineralogist. 2011. V. 96. P. 895–913.

Janek J., Soltys M., Žur L., Pietrasik E., Pisarska J., Pisarski W. A. Luminescence investigations of rare earth doped lead-free borate glasses modified by MO (M = Ca, Sr, Ba) // Materials Chemistry and Physics. 2016. V. 180. P. 237–243.

London D. Experimental synthesis and stability of tourmaline: a historical overview // The Canadian Mineralogist. 2011. V. 49 (1). P. 117–136.

Malchukova E., Boizot B., Petite G., Ghaleb D. Optical properties of pristine and γ -irradiated Sm-doped borosilicate glasses // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 2004. V. 537. P. 411–414.

Malchukova E., Boizot B., Ghaleb D., Petite G. Structural changes of β -irradiated Gd-doped aluminoborosilicate glasses // Izvestia Vuzov (Russian Physics Journal). 2006. V. 4. P. 89–92.

Malchukova E., Boizot B. Tunable luminescence from Ce-doped aluminoborosilicate glasses // Journal of Rare Earths. 2014. V. 32 (3). P. 217–220.

Авторы:

Борозновская Нина Николаевна, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем», Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: boroznovskaya@mail.ru

Корнева Александра Павловна, инженер-исследователь, ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем», Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: korsanya93@mail.ru

Герасимов Вячеслав Константинович, инженер, кафедра минералогии и геохимии, геолого-географический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: 1.gerasimov@mail.ru

Geosphere Research, 2017, 4, 28–35. DOI: 10.17223/25421379/5/2

N.N. Boroznovskaya, A.P. Korneva, V.K. Gerasimov

National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

CRYSTALLOCHEMICAL AND LUMINESCENT CHARACTERISTICS OF TOURMALINE GROUP MINERALS FROM MALKHAN PEGMATITE FIELD (TRANSBAIKALIA)

Characteristics of luminescence of tourmaline group minerals aren't studied profoundly enough still. They are given in seldom publications. The purpose of the work is to show luminescence analysis possibilities in complex approach to tourmaline group minerals study. Studied samples were taken from Sosedka pegmatite body and piles of Mokhovaya pegmatite body of Malkhan pegmatite field in Transbaikalia. According to energy dispersive X-ray microanalysis results studied tourmalines belong to elbaite-liddicoatite isomorphous series and have 10–35% of rossmanite component. X-ray luminescence (XRL) spectra of studied samples were obtained in optical range of wave lengths (200–800 nm). For Sosedka vein tourmalines (especially for calcium ones) appearing of luminescence bands related to rare earth elements presence in their XRL spectra is rather typical. Appearance of such luminescence bands as ones caused by Ce^{3+} (340–360 nm), Eu^{2+} (380–480 nm), Dy^{3+} (500–600 nm), Sm^{2+} (680–750 nm) presence may be an evidence of reductive conditions which had place in time of miaroles generation. On the contrary, Eu^{3+} (620–625 nm) and Sm^{3+} (600–670 nm) luminescence bands indicate a possible change from reductive conditions to oxidative ones and alkalinity increase, which could take place as a result of depressurization of miarolitic cavities. Besides REE there is a possibility of Cr^{3+} -related bands appearing at 690–820 nm in tourmaline XRL spectra. Fe^{3+} -related band may appear in 700–750 nm range as a consequence of depressurization and an increase of alkalinity and oxidation potential. Most of intrinsic defects in borosilicates are holes trapped by oxygen atoms, which are, in turn, bonded with boron. For instance, such defects presence causes 650–660 luminescence band appearing. It is possible that excitons, vacancies, internodal oxygen and molecular oxygen also take part in luminescence (the latter two probably would indicate oxidative conditions). 280 nm band is related to oxygen vacancies, which may point that there was some oxygen deficiency in the mineral forming environment. There is a wide band with intensity maximum at 345–355 nm appearing in many spectra. It's probably caused by hole centers presence. Further investigations should be carried out for more precise intrinsic defects definition, but still. At the present moment it may be considered that all of intrinsic luminescence centers in Malkhan field tourmalines are oxygen excited states.

XRL spectra of Malkhan pegmatite field tourmalines are rather diverse. XRL analysis results allow concluding that there were reductive and acidic conditions of minerals formation. Samples taken from adjacent miaroles may have different luminescence spectra due to initial differences between compositions of separate melt parts, which turned to miaroles.

Keywords: *tourmaline, elbaite, liddicoatite, X-ray luminescence, structural defects.*

REFERENCES

- Boroznovskaya N.N. *Osobennosti rentgenoluminestsensii polevykh shpatov kak pokazatel' ikh genezisa* [Characteristics of X-ray luminescence of feldspars as an indicator of their genesis] // Zapiski VMO. 1989. № 1. pp. 110–119. In Russian
- Gorobets B.S., Rogojine A. A. *Spektry lyuminesentsii mineralov. Spravochnik* [Luminescent spectra of minerals: reference-book]. Moscow: VIMS, 2002. 300 p. In Russian
- Zagorsky V.E. Malkhan gem tourmaline deposit: types and nature of miaroles // Doklady Earth Sciences. 2010. V. 431. № 1. pp. 314–317.
- Zagorsky V.E. Sosedka pegmatite body at the Malkhan deposit of gem tourmaline, Transbaikalia: composition, inner structure and petrogenesis // Petrology. 2015. V. 23. № 1. pp. 68–92.
- Zagorsky V.E., Peretyazhko I.S. *Pegmatity s samotsvetami Tsentral'nogo Zabaykal'ya* [Pegmatites with gemstones of Central Transbaikalia]. Novosibirsk: «Science», 1992. 221 p. In Russian
- Kuznetsov G.V., Tarashchan A.N. *Lyuminesentsiya mineralov granitnykh pegmatitov* [Luminescence of minerals of granitic pegmatites]. Kiev: «Naukova Dumka», 1988. 177 p. In Russian
- Malchukova E.V., Nepomnyashchikh A.I., Boizot B., Petite G. *Spektroskopicheskoe issledovanie ionov Eu^{3+} v aluminoborosilikatnykh steklakh* [Spectroscopic study of Eu^{3+} ions in aluminoborosilicate glasses] // Izvestiya VUZov. Fizika. 2009. V. 8/2. pp. 108–111. In Russian
- Tsyretarova S.Yu., Eremina N.S., Kozhevnikova N.M., Mokrousov G.M. Synthesis of red phosphors based on borosilicate glass and $NaMgSc_{0.5}Lu_{0.5}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ and $Na_{0.5}Mg_{0.5}ScLu_{0.5}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ NASICON phases of variable composition // Inorganic Materials. 2015. V. 51. № 12. pp. 1277–1282.
- Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials. Berlin: Springer-Verlag, 2005. 356 p.
- Henry D.J., Novák M., Hawthorne F.C., Ertl A., Dutrow B.L., Uher P., Pezzotta F. Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals // American Mineralogist. 2011. V. 96. pp. 895–913.
- Janek J., Sołtys M., Żur L., Pietrasik E., Pisarska J., Pisarski W. A. Luminescence investigations of rare earth doped lead-free borate glasses modified by MO (M = Ca, Sr, Ba) // Materials Chemistry and Physics. 2016. V. 180. pp. 237–243.
- London D. Experimental synthesis and stability of tourmaline: a historical overview // The Canadian Mineralogist. 2011. V. 49 (1). pp. 117–136.
- Malchukova E., Boizot B., Petite G., Ghaleb D. Optical properties of pristine and γ -irradiated Sm-doped borosilicate glasses // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 2004. V. 537. pp. 411–414.
- Malchukova E., Boizot B., Ghaleb D., Petite G. Structural changes of β -irradiated Gd-doped aluminoborosilicate glasses // Izvestia Vuzov (Russian Physics Journal). 2006. V. 4. pp. 89–92.
- Malchukova E., Boizot B. Tunable luminescence from Ce-doped aluminoborosilicate glasses // Journal of Rare Earths. 2014. V. 32 (3). pp. 217–220.

Author's:

Boroznovskaya Nina N., Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Senior Researcher, “Analytical center of natural systems geochemistry”, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: boroznovskaya@mail.ru

Korneva Alexandra P., Engineer-researcher, “Analytical center of natural systems geochemistry”, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: korsanya93@mail.ru

Gerasimov Vyacheslav K., Engineer, Department of Mineralogy and Geochemistry, Faculty of Geology and Geography, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: i.gerasimov@mail.ru