

МИНЕРАЛОГИЯ

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КАЛЬЦИТА С ЗОЛОТИСТО-РОЗОВОЙ ОКРАСКОЙ

Термолюминесцентный метод изучения кристаллов все больше утверждается в практике минералогических исследований. Изучение термолюминесценции (ТЛ) карбонатов в настоящее время используется в различных геологических изысканиях, примерами которых могут служить стратиграфическая корреляция (¹, ²), определение геологического возраста (², ³), геотермометрия (⁴) и палеоклиматические проблемы (⁵). Теорети-

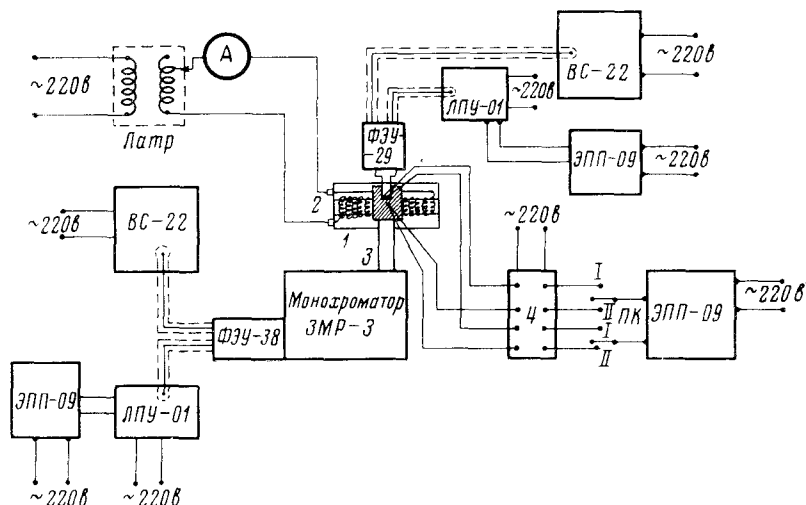


Рис. 1. Принципиальная схема установки для исследования термолюминесценции минералов

ческое рассмотрение вопросов определения температур образования и геологического возраста карбонатов проведено ранее ^(6, 7) на примере данных ТЛ-изучения кристаллов кальцита разных генераций и анализа эффектов, возникающих при взаимодействии жестких излучений с матрицей карбонатов. Опыт проведенных работ показал, что для решения указанных проблем ТЛ-методом важно знать свойства центров захвата, связанных с окраской, и их поведение при различных температурах. В данной работе содержатся результаты изучения термовысвечивания (ТВ) кальцита с золотисто-розовой окраской и дается их интерпретация.

Исследование ТЛ проведено на установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. Образцы кальцита месторождения Казахстана с примесью ионов свинца $\sim 0,6$ вес. % (концентрация остальных примесей не превосходила сотых долей процента) помещались в кюветное отделение печки и нагревались со скоростью $0,3^\circ/\text{сек}$. Параллельно нагреванию производилась запись кривой ТВ образцов, а в определенных точках регистрировались спектры термосвечения (ТС). При необходимости

окраску кристаллов восстанавливали при помощи рентгеновского облучения. Рабочее напряжение на трубке (медный катод) устанавливалось равным 40 кв при токе 5 ма. Время экспозиции варьировалось в зависимости от условий опытов. На рис. 2 приведена кривая ТВ кальцита с золотисто-розовой окраской. Для термовысвечивания кристаллов этого типа характерно наличие очень интенсивного пика с максимумом $133 \pm 3^\circ \text{C}$ и двух слабых пиков, расположенных в областях ~ 210 и $323 \pm 5^\circ$. Полуширина первого пика равна $31 \pm 2^\circ$. Установить полуширину второго пика ТВ не удалось, так как он маскируется высокотемпературным «хвостом» первого пика. Полуширина третьего пика составляет $41 \pm 3^\circ$.

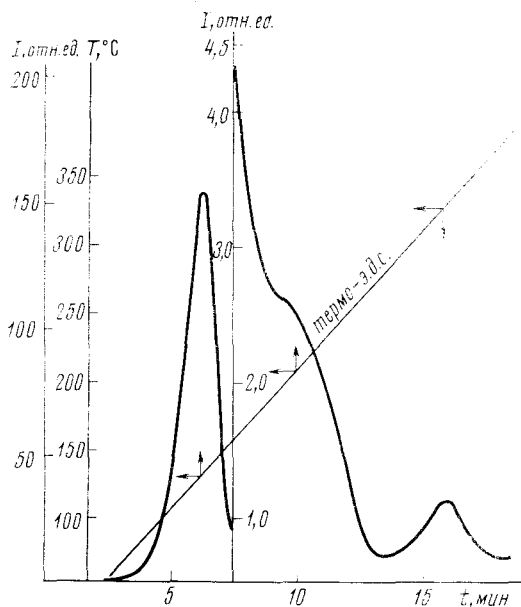


Рис. 2

Рис. 2. Кривая термовысвечивания золотисто-розового кальцита

Рис. 3. Изменение логарифма интенсивности первого пика термовысвечивания кальцита с золотисто-розовой окраской в зависимости от обратной температуры

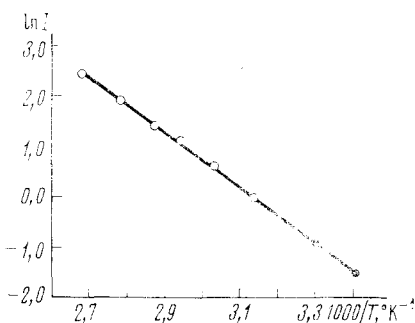


Рис. 3

Наиболее важными параметрами, характеризующими свойства центров захвата в минералах, являются их глубина E и частотный фактор P_0 . Для уровней захвата в золотисто-розовом кальците эти параметры определялись в предположении бимолекулярной кинетики реакции и пренебрежимо малой величины повторных захватов. Для оценок величин E и P_0 использовались формулы Луцника:

$$E = kT_m^2 / (T_2 - T_m), \quad (1)$$

$$P_0 = \frac{\beta_0}{T_2 - T_m} \exp \left(\frac{T_m}{T_2 - T_m} \right), \quad (2)$$

а также Гарлика и Гибсона:

$$\ln I = C - E/kT. \quad (3)$$

В формулах T_m — абсолютная температура в максимуме пика термовысвечивания; T_2 — температура, соответствующая половине интенсивности пика с высокотемпературной стороны; β_0 — скорость нагрева ($^\circ/\text{сек}$); C — постоянная интегрирования; k — постоянная Больцмана.

Глубина ловушек, определенная для первого пика ТВ по формулам (1) и (3), получалась равной 0,95 эв. Это достаточно глубокая ловушка, которую можно использовать для интерпретации некоторых геологических данных, например относительных температур образования кальцита. Глу-

бина ловушки третьего пика ТВ оценена как 1,83 эв. Частотные факторы, полученные для этих пиков, соответственно равны $1,06 \cdot 10^{10}$ и $3,18 \cdot 10^{13}$ сек⁻¹. Значение P_0 для пика 323° предопределяет возможность измерения (с хорошей достоверностью) абсолютного возраста кальцита до 10 млн лет, в то время как по параметрам первого пика можно определять возраст молодых ($2,54 \cdot 10^3$ лет) образований золотисто-розового кальцита. Из уравнения (3) было рассчитано время полного освобождения ловушек с $E=0,95$ эв при температуре 30° (рис. 3), которое оказалось равным 800 лет. За опорную величину освобождения ловушек бралась скорость высвечивания при температуре, соответствующей максимуму первого пика.

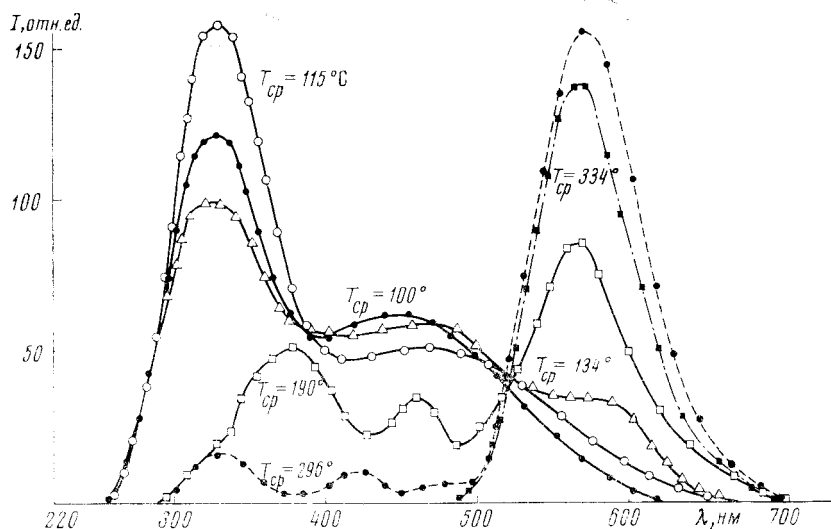


Рис. 4. Спектры термосвечения кальцита с золотисто-розовой окраской

Снижение температуры до 20° приводит к значению времени высвечивания, равному $2,54 \cdot 10^3$ лет.

Сравнение времен полного ТВ как функции температуры прогрева минерала показывает, насколько велико влияние на интенсивность термо-высвечивания вторичных процессов (например, метаморфизма), приводящих к прогреву изучаемых пород. Это можно использовать в практике минералогических исследований для оценки посткристаллизационных процессов в минеральном сырье.

Для установления природы центров свечения при помощи монохроматора ЗМР-3 и фотоумножителя ФЭУ-38 были получены спектры термосвечения (рис. 4), из которых следует, что первому пикау ТВ (см. рис. 2) соответствует центр, излучающий в областях с максимумами 325 и 450 нм. Это особенно хорошо проявляется при регистрации спектра ТС с низкотемпературной стороны первого пика ($T_{cr}=100$ и 115°C). По мере удаления в высокотемпературную область в спектре все отчетливее проявляется полоса излучения с максимумом 570 нм. Эта полоса характерна для пиков высвечивания 210 и 323° . Из рис. 4 видно, что в области 190° еще не полностью освободились ловушки, ответственные за первый пик ТВ. поэтому происходит наложение двух спектров, частично свойственное и третьему пикау (296°). Однако спектр излучения, снятый с высокотемпературной стороны третьего пика ТВ (при $T_{cr}=334^\circ$), состоит из одной полосы с максимумом 570 нм. Ультрафиолетовая люминесценция кальцита была обнаружена ранее (⁸) в кристаллах с примесью свинца. Более поздние и достаточно подробные исследования люминесценции, вызванной примесью двухвалентных ионов свинца в щелочно-галлоидных соединениях

(⁹⁻¹¹), показали, что основная полоса люминесценции в области 350 нм сопровождается дополнительной полосой излучения в области 450 нм.

Выдвинуто предположение, что дополнительная полоса излучения появляется в результате расщепления уровня 3P_1 в кристаллическом поле более низкой симметрии, чем кубическая. Настоящие результаты, приведенные на рис. 4, не могут служить подтверждением этого предположения, так как изменения интенсивностей этих полос при температурах высвечивания 100; 115 и 134° не аналогичны. Таким образом, вопрос о природе полосы излучения 450 нм в кристаллах, активированных ионами свинца, остается открытым. Появление при более высоких температурах полосы люминесценции 570 нм связано с незначительным содержанием в золотисто-розовом кальците примеси ионов двухвалентного марганца.

Изучая природу ТЛ кальцита, Медлин (¹²) приходит к выводу, что механизм ТВ, который согласовался бы с результатами обесцвечивания, должен основываться на безызлучательной передаче энергии между рекомбинационными центрами к ионам марганца. Подобные процессы происходят при сенсibilизированной люминесценции, обычной в CaCO_3 , активированном марганцем (⁸). В случае термолюминесценции роль сенсibilизаторов играют центры окраски. Когда окрашенные центры оказываются термически обесцвеченными, происходит рекомбинация между противоположно заряженными носителями, а освободившаяся энергия передается ионам марганца для возбуждения излучения. При этом, по утверждению (¹²), достаточна концентрация марганца порядка миллионной доли, или $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Изученные в данной работе образцы золотисто-розового кальцита имели концентрацию марганца в пределах от 10^{-3} до 10^{-4} вес.%, что дало возможность получить достаточную для изучения интенсивность ТЛ в области ~ 210 и 323° . Исследования природы золотисто-розовой окраски (¹³) кальцита показали, что она возникает в результате захвата электронов, появляющихся при ионизации примесных ионов двухвалентного свинца рентгеновскими или γ -квантами, CO_3^{2-} -группами, находящимися в искаженных местах структуры кристаллов. Возникающие $[\text{CO}_3^{2-}]'$ -центры стабилизируются трехвалентными ионами свинца. Первый пик ТВ является результатом термической ионизации $[\text{CO}_3^{2-}]'$ -центров и рекомбинации освобожденных электронов с трехвалентными ионами свинца и образованием возбужденного 3P_1 состояния Pb^{2+} . Излучение в области 325 нм появляется в процессе перехода Pb^{2+} в основное состояние 1S_0 .

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ir. Parks, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., v. 37, 125 (1953). ² C. W. Pitrat, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., v. 40, 943 (1956). ³ E. J. Zeller, Thermoluminescence As a Radiation Damage Method of Geologic Age Determination, 19th Intern. Geol. Congr., Part 12, 1954, p. 365. ⁴ N. N. Jonson, J. Geophys. Res., v. 70, 4653 (1963). ⁵ J. E. Vaz, P. J. Kemmey, P. W. Levy, Thermoluminescence Geol. Mater., London - N. Y., 1968, p. 111. ⁶ В. М. Сергеев, Вестн. МГУ, сер. геол., № 3 (1975). ⁷ В. М. Сергеев, Г. П. Барсанов, Вестн. МГУ, сер. геол., № 4 (1974). ⁸ С. С. Klick, J. H. Schulman, Люминесценция, стабилизированная примесью, Пер. № 322, 9-го раздела, сб. Solid State Phys., 1957, ОНТИ ВНИИЭМ, 1970. ⁹ Н. Е. Лущик, Ч. Б. Лущик и др., Тр. Ин-та физики и астрономии АН ЭССР, № 28, 2 (1964). ¹⁰ А. Ф. Малышева, Л. С. Егорова, там же, № 21, 72 (1962). ¹¹ Г. Г. Лийдья, Г. Ф. Добрянский, В. Г. Плеханов, там же, № 39, 64 (1972). ¹² W. L. Medlin, Phys. Rev., v. 122, № 3 (1961). ¹³ В. М. Сергеев, Г. П. Барсанов, О. В. Кононов, Вестн. МГУ, сер. геол., № 2 (1973).