

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Г. П. БАРСАНОВ, Х. К. САРСЕМБАЕВА

О ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВАХ ИСЛАНДСКОГО
ШПАТА

Широко известно, что большое количество минералов обладает свойством люминесцировать под воздействием различного рода источников возбуждения: ультрафиолетового света, катодных и рентгеновских лучей, частиц большой энергии, а также при нагревании. Основная часть люминесцирующих минералов относится к естественным кристаллофосфорам.

Люминесцентные свойства любого кристаллофосфора в основном определяются химической природой активатора и его количественным содержанием. Кроме того, известно, что на люминесцентные свойства кристаллофосфора значительное влияние оказывает еще валентность (Грум-Гржимайло, 1955; Осико, 1960), координационное число (Грум-Гржимайло, 1955; Константинова-Шлэзингер, 1949; 1951) и форма (Риль, 1946) вхождения иона-активатора в кристаллическую решетку. Вхождение иона-активатора в решетку минерала, в свою очередь, зависит от определенного соответствия размеров внедряющегося атома и параметров кристаллической решетки (Москвин, 1949).

Изучение люминесцентных свойств естественных кристаллофосфоров, установление какой-либо закономерности в их свечении гораздо сложнее, чем изучение искусственных кристаллофосфоров, так как один и тот же минерал может образоваться при различных геохимических условиях. В связи с чем состав примесей в нем может оказаться различным. Из внешних факторов, помимо геохимических условий образования, на люминесцентные свойства минералов также влияют дальнейшие условия нахождения их в недрах Земли после кристаллизации — температура, давление, действие радиоактивных излучений, а также геологический возраст. О зависимости люминесцентных свойств минерала от геохимических условий его образования часто упоминается в литературе (Барсанов, 1955; Богословский и др., 1938). Так, например, Г. П. Барсанов и Н. А. Круглова (1955) отмечают, что при общей закономерности в свойствах люминесценции минералов одного класса один и тот же минеральный вид из различных месторождений может обладать специфическими особенностями, зависящими от условий образования. Как было отмечено (Барсанов, Круглова, 1955), из класса карбонатов люминесцентные свойства особенно сильно отличаются у кальцита, имеющего различное происхождение. В связи с этим нами была поставлена задача — изучить характер люминесценции оптического кальцита из ряда месторождений, приуроченных к траппам Сибирской платформы.

Для исследования были отобраны наиболее характерные образцы¹ из этих месторождений и несколько образцов кальцита, для сравнения, из месторождения Тетюхе (коллекция Минералогического музея). При предварительном визуальном просмотре было обнаружено, что большинство образцов исландского шпата исследованных месторождений обладает фотолюминесценцией. Свечение при фотовозбуждении имело цвет от голубовато-зеленого до красно-розового. Кристаллы исландского шпата обладали также термолюминесценцией и рентгенолюминесценцией. При этом спектральный состав видимого свечения исследованных нами образцов в том и другом случае был почти одинаков (свечение оранжевое с максимумом около 600 мμ) и довольно устойчив для всех изученных нами образцов из сибирских месторождений.

Кристаллы кальцита из Тетюхе обладали красной фотолюминесценцией и не термолюминесцировали. Кристаллы, которые фотолюминесцировали в красно-розовых тонах, не имели послесвечения, тогда как у кристаллов с голубовато-зеленым свечением появлялось заметное послесвечение. Для определения основного состава примесей в исследуемых образцах исландского шпата было сделано большое количество спектральных анализов (табл. 1). Как видно из табл. 1, все образцы исландского шпата из трапш

Таблица 1

№ образца	№ месторождения	Mn	Pb	Cu	Zn	Ti	Mg	Si	Al	Fe	Sr
Ш ₁	9	0,000n ⁺	—	—	—	—	0,000n	0,00n	0,00n	0,000n	—
Ш ₂	9	0,000n ⁺	—	0,000n ⁻	—	—	0,00n	0,0n	0,00n	0,000n	—
Ш ₃	9	0,000n ⁺	—	—	—	—	0,00n	0,00n	0,00n	0,000n	—
Н ₁	6	0,0n	—	0,000n	—	—	0,000n	0,00n	0,00n	0,000n	—
Н ₂	6	0,0n	—	—	—	0,00n	0,000n	0,00n	—	0,000n	—
Н ₃	6	0,00n	—	—	—	—	0,000n	0,00n	—	—	—
И ₂	5	0,0n ⁺	0,000n	—	—	—	0,0n	0,00n ⁺	0,00n	0,000n	—
А ₁	1	0,00n ⁺	—	—	—	—	0,00n ⁺	0,00n	0,00n	0,0005	—
А ₂	1	0,00n ⁺	—	0,000n	—	0,00n	0,00n	0,00n	—	—	—
А ₃	1	0,00n	—	—	—	—	0,000n ⁺	0,00n	0,00n	0,000n	—
Е ₁	7	0,000n ⁺	—	0,000n	—	0,00n	0,000n	0,00n ⁺	0,00n	0,000n	—
Е ₂	7	0,000n ⁻	—	0,000n	—	—	0,00n	0,00n	0,00n	0,000n	—
Е ₃	7	0,000n ⁻	—	0,000n	—	0,00n	0,000n	0,00n	—	0,000n	—
56723	Тетюхе	0,0n ⁺	—	—	—	—	0,00n	0,00n ⁺	0,00n	0,000n	—
41533	»	0,0n ⁺	—	—	—	—	0,0n	0,00n	0,00n	0,00n	—

содержат Mn, концентрация которого колеблется в пределах от $\sim n \cdot 10^{-4}$ до $\sim n \cdot 10^{-1}\%$. Кальциты из Тетюхе, по сравнению с кальцитами из других сибирских месторождений, содержат повышенное количество Mn. Некоторые авторы (Пшибрам, 1959; Schulman a. oth., 1947) считают, что свечение кальцита вызвано присутствием редких земель. Некоторые кристаллы исландского шпата и кальцита, исследованные нами, были отданы на рентгеноспектральный анализ. Однако редкоземельные элементы не были обнаружены ни в одном из исследованных образцов.

¹ Авторы выражают признательность дирекции ВНИИП за предоставление большого количества образцов исландского шпата для исследования и возможности проведения некоторой экспериментальной части работ в лаборатории института.

В литературе отмечается (Schulman a. oth., 1947), что красное свечение кальцита при фотовозбуждении появляется в тех случаях, когда, помимо Mn, в кристалле присутствуют еще другие сенсибилизаторы, например Pb. Как видно из табл. 1, изученные кристаллы исландского шпата не содержат свинца, несмотря на то, что некоторые из них обладают красной фотолюминесценцией. Следовательно, можно считать, что в изученных нами кристаллах кальцита и исландского шпата активатором служат ионы марганца.

Сравнение характера фотолюминесценции с количественным содержанием активатора показывает, что с увеличением концентрации Mn преобладающим становится красное свечение. Например, все кристаллы кальцита из Телюхе, которые содержат Mn в сравнительно большом количестве ($\sim n \cdot 10^{-1}\%$ и больше), фотолюминесцируют только в красных тонах и не обнаруживают послесвечения. Кристаллы кальцита, в которых концентрация Mn незначительна, фотолюминесцируют в голубовато-зеленых тонах. По-видимому, такой различный характер свечения кальцита обусловлен неодинаковым характером вхождения активатора Mn в кристаллическую решетку кальцита.

О зеленом свечении кальцита, когда активатором является марганец, присутствующий в незначительном количестве в минерале, часто упоминается в литературе. В работах Грум-Гржимайло (1955), Шультман (Schulman, 1946), а также Линвуда и Уея (Linwood, Weye, 1942) указывается, что двухвалентный Mn в четверной координации дает зеленое свечение. Из литературы (Риль, 1946) известно также, что послесвечение вызывается только в том случае, когда атомы активатора находятся в решетке минерала в межатомном пространстве. Поэтому, исходя из экспериментальных наблюдений и литературных данных, мы предполагаем, что при малой концентрации основная часть ионов марганца находится в кристаллической решетке CaCO_3 в межатомном пространстве, в связи с чем им проявляется зеленое свечение с заметным послесвечением. С увеличением концентрации ионов активатора марганца некоторая часть ионов Mn^{++} , очевидно, входит в узлы кристаллической решетки CaCO_3 , заменяя ионы Ca^{++} . Координационное число иона Mn^{++} в узлах решетки CaCO_3 равно шести, а как известно из некоторых работ (Грум-Гржимайло, 1955; Linwood, 1942), двухвалентный Mn в шестерной координации дает красное свечение. Возможно, с дальнейшим ростом концентрации Mn доля иона-активатора в узлах решетки растет, в связи с чем максимум свечения кристалла CaCO_3 перемещается в длинноволновую сторону.

В настоящее время твердо установлено, что термолюминесценция естественных минералов вызывается действием радиоактивных излучений, энергия которых постепенно (в течение всего геологического периода существования минерала) накапливается в виде светосуммы и может быть извлечена только при достаточном нагревании минерала. Естественные кристаллофосфоры очень богаты различными примесями, вхождение которых в кристаллы и является одной из основных причин появления микродефектов кристаллической решетки. Из теории искусственных кристаллофосфоров известно, что подобные микродефекты, нарушая периодичность кристаллической решетки и создавая локальные уровни захвата различной глубины в запрещенной полосе энергии, обуславливают различные иперционные свойства кристалла, в частности, запасание светосуммы.

Среди минералов класса карбонатов самая интенсивная термолюминесценция обнаруживается у кальцита. Явление термовысвечивания кальцита обсуждается в работах ряда авторов (Комовский и др., 1959; Даниельс и др., 1953; Пшибрам, 1959). Однако результаты, полученные ими, несколько противоречивы. Сопоставляя термолюминесценцию кальцита и диломита, и Левис (Lewis, 1956) пришел к выводу, что из трех миниму-

мов (120, 240 и 310°), которые были обнаружены им, два последних связаны с доломитизацией кальцита. В другой работе (Пшибрам, 1959) отмечается наличие двух максимумов термовысвечивания кальцита: первый — в интервале температур 60 и 180°, второй — при 300° С. Комовский и другие в работе (1953), посвященной термолюминесценции минералов, приводят только один максимум термовысвечивания облученного рентгеновскими лучами кальцита.

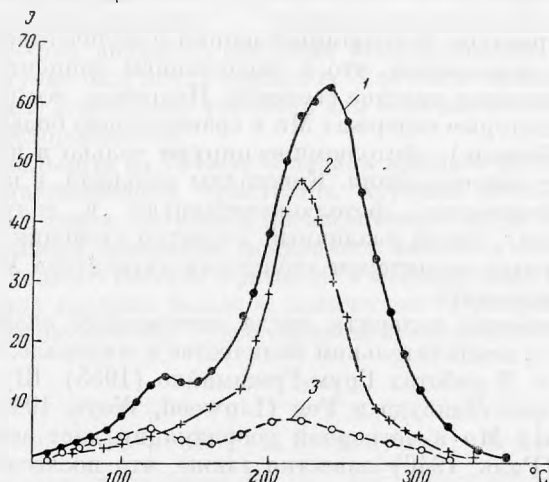


Рис. 1. Кривые термолюминесценции кристаллов исландского шпата из одного месторождения

1 — кристаллы «Н₁»; 2 — кристаллы «Н₂»;
3 — кристаллы «Н₃»

Ниже приведены некоторые экспериментальные данные, полученные нами при исследовании термолюминесценции кристаллов исландского шпата из месторождений Сибирской платформы. Мы исследовали желтые, иногда светло-желтые или бесцветные кристаллы исландского шпата.

Исследование термолюминесцентных свойств минерала производилось при помощи фотоэлектронного умножителя ФЭУ-19. Термовысвечивание кристаллов исследовалось в интервале температур от комнатной до 400° С, при равномерном нагревании. Исследованные нами кристаллы исландского шпата начинают светиться при температуре 60—70° С и продолжают светиться до 250—400° С. Исключение составляют лишь некоторые кристаллы из месторождения № 7 (табл. 1).

На кривой термовысвечивания почти всех кристаллов исландского шпата обнаружены два максимума в области температур между 100 и 300° С, независимо от густоты окраски.

Форма кривых термовысвечивания кристаллов кальцита из одного месторождения совпадает, хотя интенсивность свечения может резко меняться от образца к образцу (рис. 1, 2). Кристаллы исландского шпата из месторождения № 7 начинают светиться при более высокой температуре (~ 120—150° С), и свечение продолжается до 350—400° С. Исследованные нами кристаллы этого месторождения имеют только один слабый высокотемпературный максимум при ~ 230—240° С. Следует отметить, что термолюминесценция кристаллов этого месторождения намного слабее, чем у кристаллов из других месторождений.

Что касается кристаллов кальцита из Тетюхе (в которых концентрация Mn достигает от 0,1 до ~ 1%, а содержание Mg еще больше), то они вообще не обладают ни флюоресценцией, ни термолюминесценцией. При дости-

жении температуры 400°C во всех кристаллах исландского шпата высвечивается вся запасенная светосумма. Способность к термовысвечиванию может быть восстановлена путем искусственного возбуждения (облучение рентгеновскими лучами и др.).

Несколько кристаллов исландского шпата, предварительно прокаленных до 400°C в течение часа, были подвергнуты облучению рентгеновскими лучами (50 kV, 12mA, рентгеновская трубка с вольфрамовым антикатодом).

Все кристаллы, которые подверглись облучению, светились под действием рентгеновских лучей,

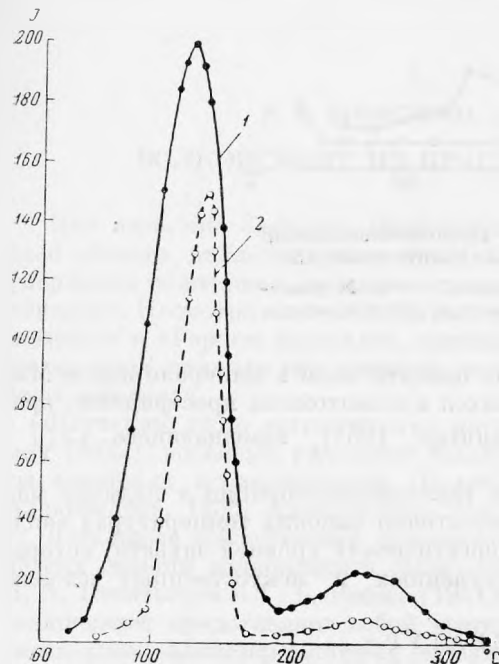


Рис. 2. Кривые термолюминесценции кристаллов исландского шпата из месторождения № 7

1 — кристаллы «Ш»; 2 — кристаллы «Ш₂»

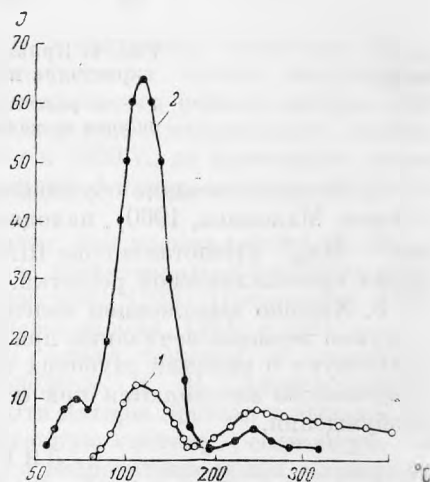


Рис. 3. Кривые термолюминесценции кристаллов исландского шпата U_2

1 — до рентгенизации; 2 — после рентгенизации прокаленного до 400°C кристалла

причем послесвечение некоторых из них продолжалось в течение 14 час.

Термолюминесценция облученных рентгеновскими лучами кристаллов начинается при более низкой температуре и, соответственно, кончается гораздо раньше, чем у естественно возбужденных. Из рис. 3 видно, что при искусственном возбуждении восстанавливается и усиливается первый максимум термовысвечивания, а также появляется еще небольшой новый максимум при еще более низкой температуре. Кристаллы исландского шпата, из месторождения № 7, которые обладают слабой естественной термолюминесценцией (при относительно высокой температуре), при искусственном возбуждении не восстанавливают способность к термовысвечиванию (рис. 4).

Результаты, полученные нами при исследовании термолюминесценции оптического кальцита, отличаются от данных, приведенных в опубликованных работах. Подобное несоответствие опытных данных объясняется тем, что объектом исследования разных авторов служили кристаллы кальцита различного генезиса.

На основе полученных нами опытных данных можно сделать следующие предположения, которые будут относиться к характеристике люминесцентных свойств исландского шпата из месторождений Сибирской платформы.

1. Люминесценция исландского шпата представляет собой зеленую и оранжево-красную полосы или их сумму. Центром свечения во всех случаях служат двухвалентные ионы активатора марганца, которые входят в кристаллическую решетку CaCO_3 , располагаясь в узлах и межатомном пространстве.

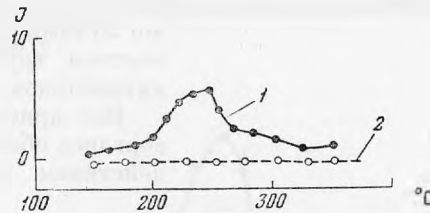


Рис. 4. Кривые термолюминесценции кристалла исландского шпата «Е»

1 — до рентгенизации; 2 — после рентгенизации прокаленного до 400°C кристалла

2. Зеленое свечение обусловлено присутствием в минерале ионов $\text{Mn}_{(4)}^{+2}$ (Осико, Максимов, 1960), находящихся в межатомном пространстве, красное — $\text{Mn}_{(6)}^{+2}$ (Константинова-Шлэзингер, 1951), замещающего $\text{Ca}_{(4)}^{+2}$ в узлах кристаллической решетки.

3. Хорошо выраженное явление термолюминесценции и наличие максимумов термовысвечивания при достаточно высоких температурах свидетельствуют о наличии глубоких энергетических уровней захвата, которые неодинаково заполняются при естественных и искусственных условиях возбуждения.

ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П., Круглова Н. А. Опыт фотометрического изучения спектров люминесценции минералов класса карбонатов. — Труды Минералог. муз. АН СССР, вып. 6, 1955.
- Богословский М. Г., Савицкая И. В., Соломкина С. Г. Люминесцирующие минералы. — Сов. геология, т. 8, № 10, 1938.
- Грум-Гржимайло С. В., Толстихина К. И., Рудницкая Е. С. Об исследовании люминесценции минералов. — Зап. Всес. минер. об-ва, сер. 2, ч. 84, вып. 4, 1955.
- Осико В. В., Максимов Г. В. О валентности активатора марганца в кристаллофосфорах. — Оптика и спектроскопия, т. 9, вып. 4, 1960.
- Константинова-Шлэзингер М. А. Люминесцентные свойства кристаллофосфоров и их химическая структура. — Изв. АН СССР, сер. физ., т. 13, № 1, 1949.
- Константинова-Шлэзингер М. А. К вопросу о природе центров люминесценции. — Журн. теоретич. и эксперимент. физики (ЖТЭФ), т. 24, вып. 2, 1951.
- Ивлипенко П. П. Опыт изучения минералов в ультрафиолетовом свете. — Труды МГРИ им. Орджоникидзе, т. I, 1936.
- Комовский Г. Ф., Никольский В. С., Ложникова О. Н. Термолюминесценция минералов. — Сб. научных трудов Гиредмета, т. II, 1959, Гос. научно-техн. изд-во лит-ры по черн. и цветн. металлургии.
- Даниельс Ф., Бойд Ч., Саундерс Д. Термолюминесценция как средство научного исследования. — Усп. физич. наук (УФН), т. 51, вып. 2, 1953.
- Риль Н. Люминесценция. Гостехиздат, 1946.
- Москвин А. В. Катодолюминесценция. Гостехиздат, 1949.
- Пшибрам К. Окраска и люминесценция минералов. Изд-во иностр. лит-ры, 1959.
- Lewis D. The thermoluminescence of Dolomite and Calcite — J. Phys. Chem., v. 60, № 5, 1956.
- Linwood S. and Weye W. The fluorescence of Manganese in Glasses and crystals — J. Opt. Soc. America, v. 32, 8, 1942.
- Schulman I. Luminescence of $(\text{Zn}, \text{Be})_2\text{SiO}_4$ — Mn and other Manganese — activated Phosphors. — J. Appl. Phys., 17, 11, 1946.
- Schulman I., Evands L., Ginter R. and Murata K. The sensitized Luminescence of Manganeseactivated Calcite — J. Appl. Phys., v. 18, 8, 1947.