

УДК 549.514.51:543.422.27

С.В. Вяткин, Д.Г. Кошуг, С.С. Махотин, В.С. Скобкин, С.В. Федющенко

СКОРОСТЬ РЕКОМБИНАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ЦЕНТРОВ В КВАРЦЕ

Радиационные парамагнитные центры в кварце часто применяются в ЭПР-датировании. Наиболее разработаны методики определения возраста по $[AlO_4^-/h]$ -центру (где h — дырка), позволяющие оценить полученную образцом дозу природного облучения. Одним из важнейших параметров для ЭПР-датирования является среднее время жизни парамагнитных центров τ , которое определяет принципиальную применимость метода для решения конкретной задачи. В случае датирования объекта, возраст которого существенно больше τ парамагнитного центра, экспериментально измеренный возраст будет неизбежно занижен.

Среднее время жизни парамагнитного центра τ определяется параметрами рекомбинации в соответствии с соотношением Аррениуса

$$1/\tau = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где E_a — энергия активации, K_0 — предэкспоненциальный множитель (частотный фактор), k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Экспериментально E_a , K_0 и τ чаще всего определяются путем изотермических отжигов радиационных парамагнитных центров при нескольких значениях температуры. Каждый отжиг позволяет измерять $1/\tau$ при данной температуре, затем эти данные используются для расчета рекомбинационных параметров E_a и K_0 .

Рекомбинационные параметры $[AlO_4^-/h]$ парамагнитных центров в кварце определялись неоднократно, с применением различных методик и способов (табл. 1). Результаты, приведенные в табл. 1, убедительно указывают, что проблема далека от решения.

Нами измерены рекомбинационные параметры $[AlO_4^-/h]$ парамагнитных центров в кварце из эффузивных пород Эльбруса и гранитов Эльджуртинского массива (Центральный Кавказ). Необходимость проведения исследований обусловлена, с одной стороны, большим отличием определенных значений рекомбинационных параметров (табл. 1) и, с другой стороны, необходимостью корректного определения возраста вулканитов Эльбруса методом ЭПР-датирования. Выполненные ранее измерения возраста вулканитов Эльбруса [11] показали, что возраст пород посткальдерного цикла в целом хорошо согласуется с геологическими данными. В то же время возраст вулканических пород раннего кальдерного цикла, измеренный методом ЭПР-датирования, примерно в два раза меньше возраста, полученного с помощью U—Pb SHRIMP- и K—Ar-методов. Одной из причин этого несоответствия вполне может быть низкая термическая стабильность Al-центров в кварце и необходимость учета их рекомбинации при обработке данных ЭПР-датирования.

Для исследований было отобрано 5 образцов кварца из вулканитов Эльбруса и один образец породообразующего кварца из гранитов Эльджуртинского массива, который в некоторой степени являлся образцом сравнения. Отбор проб производился вручную, с использованием бинокля и контролем размерности отбираемых зерен кварца. Далее образцы мягко дробились, фракционировались на ситах и обрабатывались в 20%-й HCl для удаления примесей. Для ЭПР-измерений отбирались навески около 200 мг фракции 0,15—0,25 мм. Образец кварца, выделенный из Эльджуртинских гранитов, и один образец из эффузивных пород

Таблица 1

Рекомбинационные параметры $[AlO_4^-/h]$ -центров в кварце

Генезис кварца	E_a , эВ	K_0 , с ⁻¹	τ для 15°C, млн лет	Источник
Туфы Тамагава	2,4	$3,00 \cdot 10^{12}$	1,8—3,8*	[8]
Туфы Тамагава	1,5	$1,10 \cdot 10^{13}$	0,48	[9], [13]
Гидротермальные жилы и вмещающие их граниты	1,31—1,41	$2,94 \cdot 10^{08}$ — $2,65 \cdot 10^{10}$	0,51—0,54	[4]
Гранит Маннари	1,7	$1,10 \cdot 10^{07}$	7400**	[14]
Осадочные породы	1,4	$1,00 \cdot 10^{09}$	12,0**	[6]
Осадочное месторождение урана	1,3	$1,00 \cdot 10^{09}$	1,7	П.В. Мельников (персональное сообщение)
Скрытокристаллический кварц (кремни с доисторической стоянки)	0,75—0,79	$1,93 \cdot 10^{03}$ — $4,14 \cdot 10^{03}$	0,0001—0,001	[12]
Эльджуртинский гранит	1,3	$1,60 \cdot 10^{09}$	1,06	[2]
Эльджуртинский гранит	1,9	$6,00 \cdot 10^{16}$	875	[10]
Эльджуртинский гранит	1,7	$8,20 \cdot 10^{14}$	20,4	[7]

* При 10°C — по оценке [8]; ** при 27°C — по оценке [14] и [6] соответственно.

Эльбруса имели природную концентрацию парамагнитных центров, в то время как оставшиеся четыре образца кварца из пород Эльбруса были отожжены при 500°C в течение 3 ч. Затем для восстановления концентрации $[AlO_4^-/h]$ -центров облучены на γ -источнике ^{60}Co дозой $5 \cdot 10^3$ Гр.

Регистрация спектров Al-центров проводилась на ЭПР-спектрометре Varian E-115 в X-диапазоне (~9,4 ГГц) при амплитуде модуляции 0,1 мТл, частоте модуляции 100 кГц и мощности СВЧ-излучения 10 мВт при температуре жидкого азота (77 К) с использованием кварцевого криостата. Измерение концентрации Al-центров проводилось в соответствии с инструкцией [1] методом сравнения интенсивности характеристических линий в спектрах ЭПР исследуемых и эталонного образца с известной концентрацией центров. В качестве характеристической линии использовалась высокополевая линия сверхтонкой структуры с $g_{эф} = 1,993$. Отжиги проводились с помощью программируемой муфельной печи Rinom-M3.

Для измерения рекомбинационных параметров были проведены изотермические отжиги при температуре 150, 185, 200, 215 и 250°C. Максимальная суммарная продолжительность отжигов составила около 10 ч (при температуре до 185°C). Кривые отжига всех образцов достаточно схожи, при повышении температуры скорость отжига возрастала, а время отжига сокращалось. В качестве примера на рис. 1 приведена кривая отжига образца P-477 при 250°C.

Зависимость концентрации центров от времени отжига определяется механизмом рекомбинации центров. В случае одночастичного процесса, т.е. реакции первого порядка, эта зависимость описывается экспоненциальной функцией вида

$$y = y_0 \exp(-k(T_i)t), \quad (2)$$

где y — относительная концентрация центров, y_0 — концентрация центров в момент времени $t=0$, $k(T_i)$ —

вероятность рекомбинации при температуре T_i , t — время.

Рисунок 1 иллюстрирует невозможность интерпретации результатов отжигов экспоненциальной функцией по реакции первого порядка, описываемой выражением вида (2). В то же время попытка аппроксимировать полученные графики отжигов гиперболической зависимостью, которая соответствует двухчастичному процессу (реакция второго порядка), также не увенчалась успехом, поскольку поведение экспериментальных кривых совпадало с гиперболическим законом лишь в центральных областях и отклонялось от него как при малых, так и при значительных временах отжигов. Использование суммы двух экспоненциальных или гиперболических функций улучшило точность аппроксимации экспериментальных кривых, однако все еще оставались значимые отклонения для высоких значений температуры.

Конечный результат аппроксимации экспериментальных зависимостей — сумма трех экспоненциальных функций:

$$y = y_1 \exp(-k_1(T_i)t) + y_2 \exp(-k_2(T_i)t) + y_3 \exp(-k_3(T_i)t), \quad (3)$$

где y_1, y_2, y_3 — относительные начальные концентрации Al-центров, обладающих различными рекомбинационными параметрами; k_1, k_2, k_3 — скорость различных рекомбинационных процессов при температуре отжига T_i . Эта модель с высокой точностью аппроксимирует результаты отжига центров во всем диапазоне температуры. Таким образом, анализ экспериментальных зависимостей концентрации центров от времени отжига при различных значениях температуры приводит к выделению короткоживущей, среднеживущей и долгоживущей компонент (экспоненты 1, 2 и 3 на рис. 1) и, следовательно, к существованию трех типов $[AlO_4^-/h]$ -центров, соответственно E_a , K_0 и τ должны быть определены для каждого типа центра.

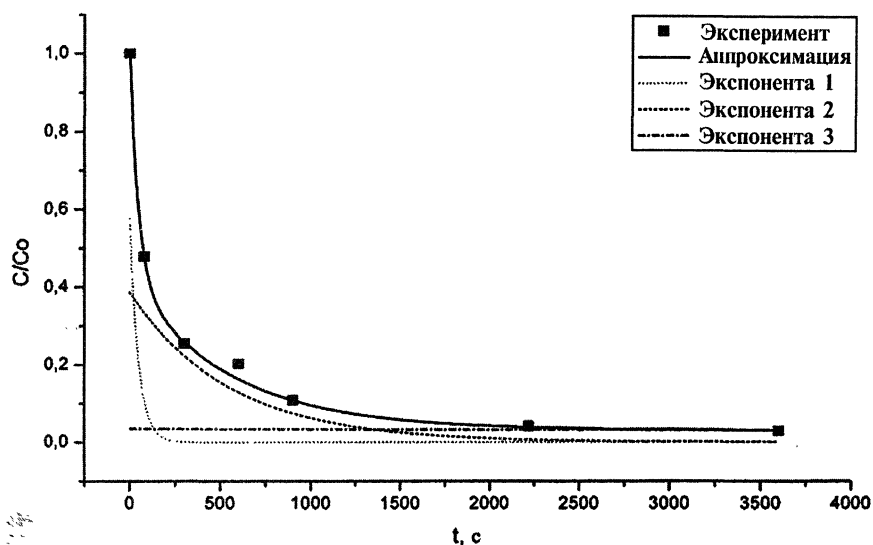


Рис. 1. Кривая отжига, образец P-477, температура 250°C

Рекомбинационные параметры определены нами для короткоживущего и среднеживущего типов центров. Концентрация долгоживущих центров в образцах кварца из эффузивов Эльбруса и Эльджуртинских гранитов была слишком низкой, чтобы определить параметры рекомбинации с разумной точностью. Пример зависимости Аррениуса приведен на рис. 2, а полученные в результате значения E_a , K_0 , τ при 15°C , а также значения y_1 , y_2 , y_3 — в табл. 2.

Относительные начальные концентрации трех типов Al-центров (y_1 , y_2 , y_3) были довольно близки для всех образцов кварца из вулканитов Эльбруса, но несколько отличались от таковых в кварце Эльджуртинских гранитов. Необходимо отметить, что не обнаружена разница в термической устойчивости Al-центров в образцах кварца, облученных в природных и лабораторных условиях.

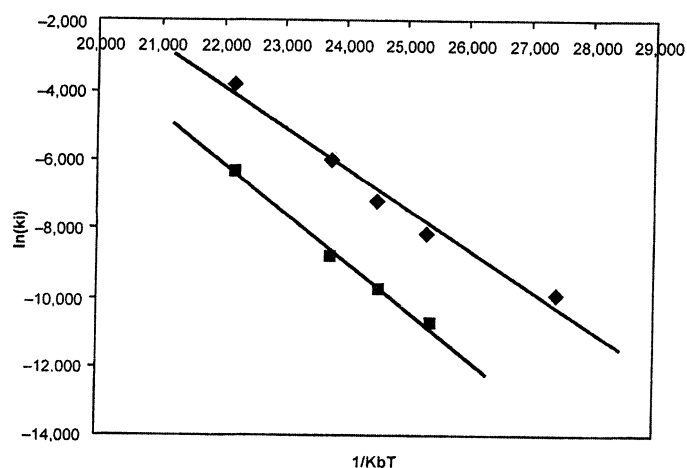


Рис. 2. Зависимость Аррениуса для короткоживущей и среднеживущей составляющих $[\text{AlO}_4^-/\text{h}^+]$ -центра. Образец P-477

Таблица 2

Относительная концентрация и рекомбинационные параметры короткоживущих и среднеживущих типов Al-центров в кварце

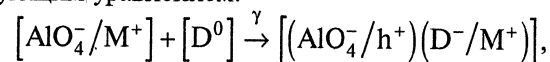
Порода	Короткоживущие центры				Среднеживущие центры				Долгоживущие центры
	y_1	E_a , эВ	K_0 , c^{-1}	τ_s , тыс. лет	y_2	E_a , эВ	K_0 , c^{-1}	τ_s , тыс. лет	
А	0,70	1,17	$3,4 \cdot 10^{09}$	2,7	0,22	1,44	$1,6 \cdot 10^{11}$	2800	0,08
Б	0,60	1,19	$1,0 \cdot 10^{10}$	1,8	0,35	1,43	$1,7 \cdot 10^{11}$	1900	0,05

Примечание. А — Эльджуртинский гранит; Б — эффузивы Эльбруса.

Предположение о наличии трех типов Al-центров должно согласоваться с существующими моделями Al-центров. $[\text{AlO}_4^-/\text{h}^+]$ -центр образуется из диамагнитного предшественника $[\text{AlO}_4^-/\text{M}^+]$ в результате воздействия ионизирующего облучения ($\text{M}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+$ — одновалентный ион-компенсатор заряда при гетеровалентном замещении кремния алюминием). После захвата дырки $[\text{AlO}_4^-/\text{M}^+]$ переходит в парамагнитное состояние $[\text{AlO}_4^-/\text{h}^+]$, причем ион — компенсатор заряда более не нужен и может переместиться к одному из электронных центров. Формально в процессе рекомбинации $[\text{AlO}_4^-/\text{h}^+]$ -центров должны участвовать электронные ловушки и сами Al-центры, т.е. скорость их рекомбинации при близких концентрациях пропорциональна квадрату их концентрации. Однако во многих исследованиях отмечалось, что рекомбинация Al-центров описывается реакцией первого порядка, и объясняется это образованием сложного центра, состоящего из группировки $[\text{AlO}_4^-/\text{h}^+]$ и электронной ловушки с одновалентным ионом-компенсатором. В этом случае скорость рекомбинации будет пропорциональна концентрации сложных центров и описывается реакцией первого порядка.

Разная термическая стабильность Al-центров может определяться типом электронной ловушки, в качестве которой выступают вакансии кислорода, SiO_4^- -тетраэдры и примесные TiO_4^- , GeO_4^- -комплексы. Ионы-компенсаторы H^+ , Li^+ и Na^+ также могут оказать влияние на термическую устойчивость Al-центров. Для уточнения структуры сложного центра необходимо проведение монокристалльных исследований.

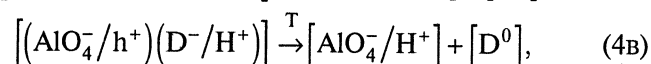
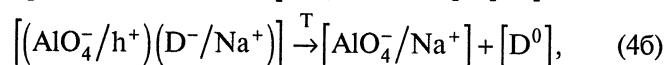
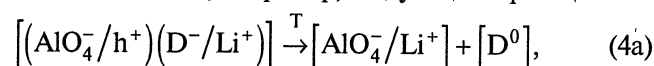
Механизм образования Al-центров можно выразить следующим уравнением:



где D — дефект, играющий роль электронной ловушки. Похожие взаимодействия между дефектами в кристаллической структуре кварца описаны в [5].

Эти комплексные центры оказываются достаточно устойчивыми, чтобы пройти несколько циклов образования и рекомбинации, при условии, что температура отжига не будет выше некоторых значений, при которых может начаться перераспределение примесных ионов по структуре кварца [3].

Таким образом, процесс отжига $[\text{AlO}_4^-/\text{h}^+]$ -центров может описываться, например, следующими реакциями:



каждая из которых описывает разную скорость рекомбинации центров. Однако дать однозначный ответ, какие именно реакции из группы (4) ответственны за коротко-, средне- и долгоживущие компоненты $[\text{AlO}_4^-/\text{h}^+]$ -центров, пока не представляется возможным.

В рамках предложенной модели величины y_1 , y_2 и y_3 могут коррелировать с концентрациями Li, Na и H, вошедших в структуру кварца при его образовании и соответственно с геохимической обстановкой в геологической системе.

Как видно из данных табл. 2, значения времени жизни центров τ_s и τ_m отличаются на несколько порядков. В случае использования таких образцов для ЭПР-датирования эта разница не слишком существенна лишь в тех случаях, когда датируемые геологические объекты или процессы не старше нескольких десятков тысяч лет. Если же требуется определение

возраста, который заведомо намного больше τ_s , то перед проведением измерений необходимо исключить влияние короткоживущей составляющей. Этого можно достичь кратковременным отжигом при температуре порядка 200—250°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-05-64362-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Концентрационные измерения электронно-дырочных центров в кварце методом ЭПР: Инструкция. М., 1986.
2. Коцуг Д.Г. Структурные примеси и типоморфизм кварца (по данным ЭПР-спектроскопии): Автореф. докт. дис. М., 1998.
3. Лютов В.П. Структура и спектроскопия халцедона. Екатеринбург, 2004.
4. Мельников П.В., Моисеев Б.М., Ставров О.Д. Палеозиметрическое датирование жильного кварца методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1990. № 9. С. 64—70.
5. Раков Л.Т. Теория спарринг-дефектов // Тез. докл. Междунар. семинара "Кварц. Кремнезем". Сыктывкар, 21—24 июня 2004 г. Сыктывкар, 2004.
6. Раков Л.Т., Миловидова Н.Д. О термической стабильности парамагнитных центров в порообразующем кварце // Геохимия. 1992. № 7. С. 1064—1068.
7. Шабалин Р.В., Вяткин С.В., Гурбанов А.Г., Коцуг Д.Г. Термическая рекомбинация парамагнитных Al-центров в кварце и ЭПР датирование // ЗВМО. 2004. № 2. С. 76—88.
8. Imai N., Shimokawa K., Hirota M. ESR dating of volcanic ash // Nature. 1985. Vol. 314. N 7. P. 81—83.
9. Ikeya M., Toyoda S. Thermal effect in metamorphic rock around an intrusion zone with ESR studies // Appl. Magn. Res. 1991. Vol. 2. P. 69—81.
10. Grun R., Tani A., Gurbanov A. et al. A new method for the estimation of cooling and denudation rates using paramagnetic centers in quartz: A case study on the Eldzhurtinskiy Granite, Caucasus // J. Geophys. Res. 1999. Vol. 104. P. 17531—17549.
11. Koshchug D.G., Gazeev V.M., Gurbanov A.G. et al. EPR dating and evolution of the Elbrus volcano // Appl. Magn. Res. 2005. Vol. 28. P. 331—342.
12. Porat N., Schwarcz H.P. Problems in Determining Lifetimes of ESR Signals in natural and burned flint by isothermal annealing // Radiation Measurements. 1995. Vol. 24. P. 161—167.
13. Shimokawa K., Imai N. Simultaneous determination of alteration and eruption ages of volcanic rocks by electron spin resonance // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1987. Vol. 51. P. 115—119.
14. Toyoda S., Ikeya M. Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: Basis for ESR dating of thermal history // Geochem. J. 1991. Vol. 25. P. 437—445.

Поступила в редакцию
13.12.2005