

Д.Р. Борисов, Е.Ю. Уйманова, А.В. Поротинов

К методике цифровой обработки спектров люминесценции минералов

Практически каждый природный минерал содержит большое разнообразие примесных и собственных дефектов структуры (ионов группы железа, РЗЭ и др.) [2]. С этими дефектами связана окраска и люминесценция минералов, причем, как правило, на спектрах поглощения (свечения) соответствующие дефектам полосы накладываются друг на друга, существенно перекрываются между собой. Вследствие этого определение количественных параметров полос (интенсивностей I , положений максимумов L , ширины dL) при традиционной ручной обработке спектров затруднительно. Проблема обработки спектров (в том числе нормировка формы широких полос на функцию передачи экспериментальных установок) в значительной степени снимается при анализе спектров, полученных в цифровой форме. Однако практически все серийно выпускаемые отечественные оптические спектрометры (типа СДЛ-1 и др.) системами цифровой обработки спектров не снабжены [3]. Нами (совместно с С.Л. Вотяковым) выполнено сопряжение люминесцентного спектрометра с ПЭВМ типа IBM PC/AT, а также разработано программное обеспечение для обработки спектров. Рентгено- или термостимулированная люминесценция (РЛ или ТСЛ) образца, помещенного в вакуумный металлургический криостат, позволяющий варьировать температуру (охлаждать-нагревать образец со скоростями 0.2-0.4 К/с в интервале температур 77-500К), фиксировалась фотоприемником на выходе дифракционного монохроматора СДЛ-1 (или МДР-2). В качестве светоприемника использовался ФЭУ-39А, чувствительный в диапазоне 200-600 нм, или ФЭУ-79, чувствительный в диапазоне 300-830 нм. Сигнал с ФЭУ поступал на цифровой вольтметр (типа Ф-30). Второй вольтметр регистрировал либо значение длин волн излучения (в экспериментах по РЛ), либо температуру образца (в экспериментах по ТСЛ). Через блок сопряжения регистрируемые сигналы заносились в файл стандартного DBF-формата в базу данных на персональном компьютере IBM PC/AT. Высокая частота опроса (порядка трех раз в секунду и более) позволяла регистрировать сигналы с большой точностью. Полученные цифровые спектры обрабатывались программой, где вводилась поправка на нелинейность термопары, удалялись случайные выбросы, спектры РЛ или ТСЛ пересчитывались в энергетический масштаб, а затем анализировались методом нелинейной регрессии. [4]. Для аппроксимации спектров РЛ и ТСЛ нами использовались кривые гауссовой формы, последние удовлетворительно описывали экспериментальные данные. Предложенная методика цифровой обработки спектров использована нами при исследовании люминесцентных свойств коллекций апатитов, плагиоклазов, цирконов и кварцев. Типичные спектры их РЛ при 300 К приведены на рис. 1. Видно, что все отмеченные минералы характеризуются сложными суперпозиционными спектрами РЛ. В апатитах (выборка 46 образцов) выделяются центры люминесценции (ЦЛ), связанные с примесными ионами Mn^{2+} ($L=560-575$ нм, $dL=0.20-0.24$ эВ), Dy^{3+} ($482-486$ нм, $0.08-0.1$ эВ), Ce^{3+} ($350-370$ нм, $0.52-0.72$ эВ), Eu^{2+} ($410-430$, $0.56-0.86$ эВ), Gd^{3+} ($304-306$ нм, $0.08-0.1$ эВ), замещающими ионы кальция. В плагиоклазах (выборка 15 образцов) выделяются ЦЛ Fe^{3+} ($680-690$ нм и $715-728$ нм, $0.19-0.27$ эВ), Mn^{2+} ($543-561$ нм, $0.23-0.25$ эВ), Ce^{3+} ($328-340$ нм, $0.47-0.54$ эВ), Pb^{2+} ($271-277$ нм, $0.81-0.84$ эВ), замещающие ионы кальция, а также собственный ЦЛ SiO_4^{3-} ($414-424$ нм, $0.75-0.99$ эВ), образованный в результате стабилизации дырки на одном из атомов кислорода кремниевых тетраэдров [2]. В исследованной выборке из 36 кварцев (рис. 1, а) выделяются ЦЛ А ($520-530$ нм, $0.17-0.27$ эВ), В ($480-490$ нм, $0.48-0.6$ эВ), С ($370-390$ нм, $1.08-1.2$ эВ), связанные с комплексами примесного алюминия, в частности, ассоциированного с различ-

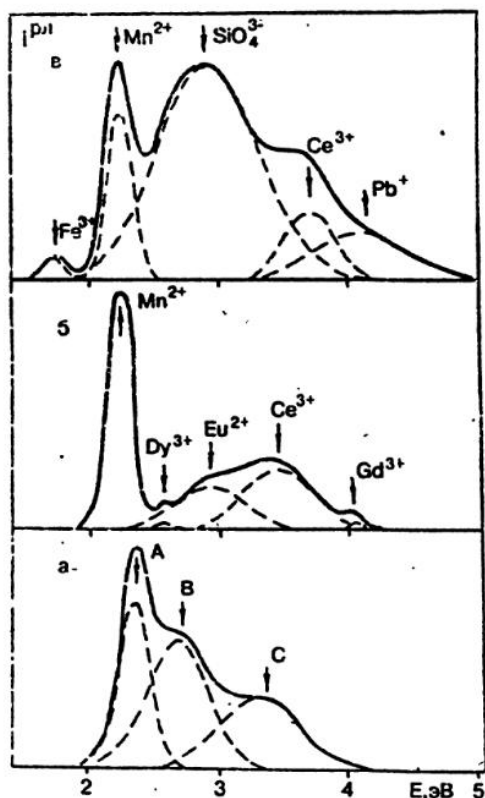


Рис. 1

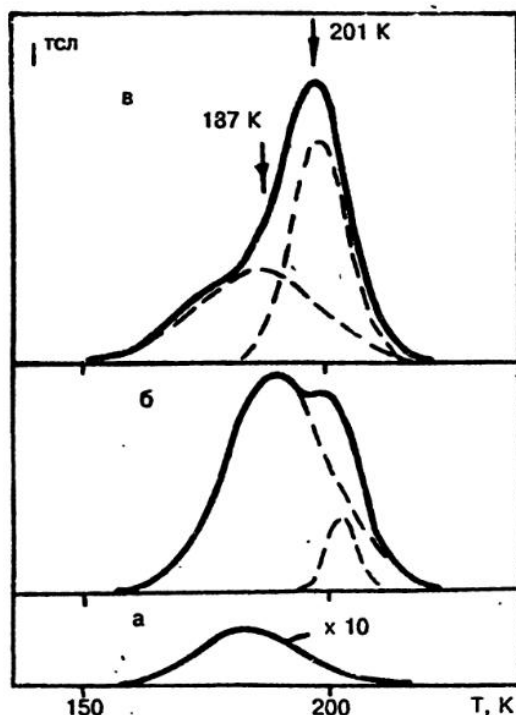


Рис. 2

Рис. 1. Типичные спектры рентгенолюминесценции и их разложение на составляющие гауссовой формы, соответствующие различным центрам люминесценции, в кварце золоторудного месторождения Якутии (а), в апатите из плаггиогнейса ильменогорского комплекса (б), в плаггиоклазе из габбро восточнохабаринского комплекса (в). Температура наблюдения 300 К, дифракционный монохроматор МДР-2, число точек в спектре на 1 эВ порядка 100

Рис. 2. Типичные кривые интегральной термостимулированной люминесценции, индуцированной рентгеновским облучением в течение 600 с, и их разложение на элементарные пики для молочно-белого кварца Солурского массива Якутии в исходном состоянии (а) и после отжига при 500°C (б), 700°C (в). Число точек на 1 К порядка 6

ными щелочными ионами-компенсаторами заряда Li, Na и др., расположенными в каналах структуры [2]. Только использование цифровой обработки позволило строго оценить их содержание (по площадям соответствующих полос), положения их максимума и ширины. Типичные кривые ТСЛ, полученные после облучения кварца при 77 К в течение 600 с, приведены на рис. 2. Два основных пика ТСЛ значительно перекрываются, использование цифровой обработки дало возможность оценить параметры центров термовысвечивания температуры их максимумов, интенсивности. Из рис. 2 видно, что соотношения интенсивностей пиков значительно изменяются при термообработке кварцев. Заметим, что, как показано в работе [1], с пиками ТСЛ 188 и 203К связаны точечные структурные дефекты $[\text{SiO}_4/\text{Li}^+]^0$ и $[\text{SiO}_4/\text{Na}^+]^0$. Таким образом, термообработка кварца стимулирует диффузию щелочных ионов по кристаллу, что и вызывает изменение его ТСЛ.

Предложенная система сбора и обработки экспериментальных данных существенно расширяет возможности использования люминесценции в минералого-геологических исследованиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-05-8457).

Список литературы

1. *Вотьяков С.Л., Крохалев В.Я., Прутов В.К., Краснобаев А.А.* Люминесцентный анализ структурного несовершенства кварца. Екатеринбург, 1993.
2. *Таращан А.Н.* Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка, 1978.
3. Спектрометр СДЛ-1. Техническое описание и инструкция по эксплуатации.
4. *Reviews in mineralogy. Vol. 18. Spectroscopic methods in Mineralogy and Geology.* Michigan. 1988.