

В.Я.КРОХАЛЕВ, С.Л.ВОТЯКОВ, А.А.КРАСНОБАЕВ

#### ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КАК МЕТОД ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ

Традиционные методы оценки качества промышленного кварцевого сырья, основанные на спектрально-химических данных, а также некоторых физических характеристиках (светопропускание, параметры ИК- и ЭПР-спектров, значения диэлектрических потерь и др.) не всегда эффективны /4, 5/. Люминесценция при оценке качества используется весьма ограниченно, хотя известно /1/, что УФ (рентгеновское) облучение в отличие от гамма-радиации, используемой при ЭПР анализе кварца, не вызывает значимых процессов диффузии одновалентных катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$ , расположенных в каналах структуры кварца, т.е. состояние дефектов в кристаллах кварца при наблюдении фото- и рентгенолюминесценции не изменяется.

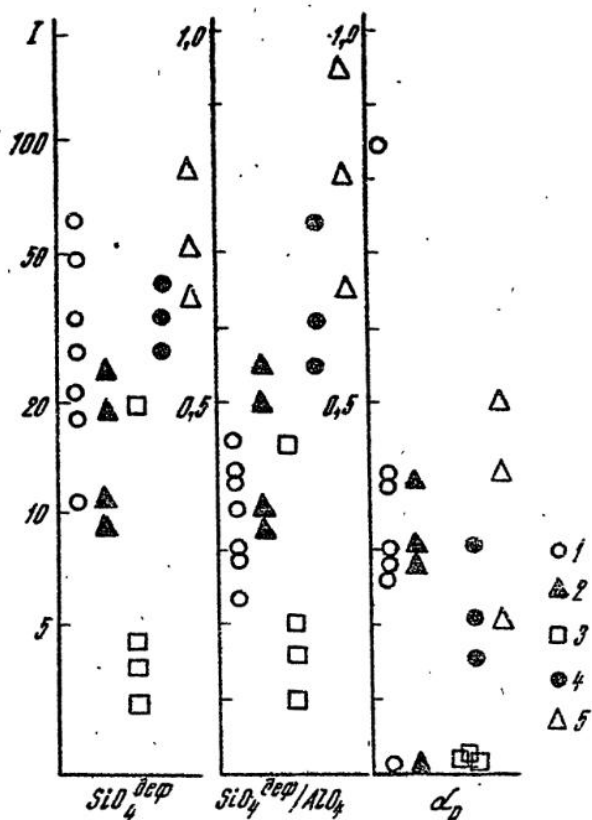
Это позволяет достаточно корректно проводить сравнительный анализ образцов, чему и посвящена настоящая работа. Она включала исследование спектров свечения кварцев в условиях рентгеновского возбуждения при 77–300 К, переходных процессов в начальные моменты времени при включении возбуждения, а также изучения термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в низкотемпературной области после облучения образцов рентгеном /2/. Эксперименты выполнены на установке, включающей монохроматор МДР-2, низкотемпературный криостат и систему фотоэлектрической регистрации сигналов. Для возбуждения люминесценции использовался рентгеновский аппарат УРС-55. Исследовался кварц трех основных разновидностей: горный хрусталь, молочно-белый непрозрачный и полупрозрачный гранулированный, причем на основании технологических данных выделены два основных типа по сортности – низко- и высокосортное сырье для синтеза монокристаллов кварца, а также для светотехнической и стекольной промышленности.

Все образцы кварца обладают интенсивной рентгенолюминесценцией (РЛ) при низких (менее 150–200 К) температурах; при 300 К у подавляющего числа проб также наблюдается свечение (исключение составляет ряд образцов Новотроицкого, Караяновского, Пугачевского месторождений, у которых яркость РЛ находится на уровне порога чувствительности аппаратуры). Доминирующей в спектре РЛ при 300 К является полоса с максимумом при 480–490 нм, вторая полоса (390 нм) имеет подчиненный характер. Отмеченные полосы наблюдались и ранее /3, 6/ в спектрах люминесценции природного и синтетического кварца и связывались, соответственно, с примесными комплексами  $AlO_4$  и дефектными кремний-кислородными тетраэдрами ( $SiO_4$  деф.), ассоциированными с примесными щелочными ионами /3/. В рамках одной разновидности кварца с близкой величиной светопропускания яркость свечения центров отражает содержание соответствующих дефектов; для центра  $AlO_4$  это подтверждено нами сопоставлением с данными ЭПР. В пределах отдельных изученных месторождений вариации содержания дефектов по образцам достаточно широкие; высокосортное сырье характеризуется минимальным содержанием.

Яркость свечения и положение максимума полос на спектре излучения зависят от температуры наблюдения: при ее снижении от комнатной до 77 К максимум основной полосы сдвигается в коротковолновую область на 10–30 нм, при этом наблюдается резкое (в 1000 раз и более) увеличение интенсивности свечения. Это низкотемпературное свечение связывается разными авторами либо с центрами экситонного типа /6/, либо с примесными дефектами. Центр обозначается нами далее как  $O^*$ . В низкосортных кварцах яркость свечения  $O^*$ , как правило, выше.

При воздействии рентгеновского облучения на низкосортные кварцы в начальные моменты времени проявляется значительная инерционность для центра  $AlO_4$ . Согласно /3/, длительное разгорание характерно для центра  $AlO_4$ , ассоциированного с ионами лития в каналах структуры кварца. Переходные процессы характеризуются начальным скачком, после чего происходит постепенное нарастание интенсивности до стационарного значения. Величина эффекта, определяемого параметром  $\alpha_p = I_2 / I_1 - 1$  ( $I_{1,2}$  – яркости через 1 и 6 мин после включения возбуждения), достигает в образцах низкой сортности значений 1,0 (при отсутствии разгорания  $\alpha_p = 0$ ). Параметр разгорания отражает сложные физические процессы внутрикристаллической трансформации энергии возбуждения: пере-

Интенсивности рентгенолюминесценции центров  $SiO_4^{деф}$ ,  $AlO_4$  и параметр разгорания  $\alpha_p$  кварцев из месторождений Додо (1); Кузнецихинского (2); Ново-Троицкого (3); Светлореченского (4) и Соанюла, Мадагаскар (5)



зарядку примесных ионов, наведение центров окраски и др. Полученные данные явно свидетельствуют о различном характере этих процессов в кварцах разной сортности.

Рентгеновское облучение кварца может приводить к запасанию в нем значительной светосуммы, что проявляется при нагревании образцов в виде термостимулированной люминесценции. Доминирует пик ТСЛ в области 160–165 К, связанный с ионами примесного титана [7]. Эффективность

светозапасания зависит от температуры рентгенизации, причем со снижением последней (особенно от 160 до 77 К) светозапасание резко снижается. Кроме отмеченного пика в отдельных образцах (месторождения Кузнецихинское, Светлореченское, Кыштымское) регистрируется пик 135 К. В спектральном составе пиков ТСЛ выделяется полоса, соответствующая центру  $AlO_4$ . В высокосортных кварцах, как правило, ТСЛ слабая либо вообще отсутствует.

Итак, каждый образец кварца характеризуется набором люминесцентных параметров: интенсивностями центров  $SiO_4^{деф}$ ,  $AlO_4$ ,  $O^*$ , величиной радиационного светозапасания в пике ТСЛ 160 К, параметром разгорания РЛ. Параметры кварцев, значимо варьируют в зависимости от месторождения (см. рисунок), а также в пределах отдельных месторождений. Это может быть использовано для прогнозно-поисковых и технологических работ. Поле, соответствующее высокосортным кварцам, примыкает к началу координат. Предложенные критерии для разбраковки образцов носят пока эмпирический характер, их кристаллохимическое обоснование требует более строгого и статистически представительного анализа люминесцентных свойств кварца и полученного из него материала с привлечением результатов комплексного исследования рядом физических и химических методов.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Ком'ов И.Л., Самойлович М.И. Природный кварц и его физико-химические свойства. М.: Недра, 1985.

2. Крохалев В.Я., Вотяков С.Л., Мельников Е.П., Краснобаев А.А. Люминесцентный метод оценки качества кварцево-го сырья // Тезисы докладов Всесоюзного совещания по применению люминесценции в геологии. Екатеринбург, 1991. С.59.

3. Кузнецов Г.В., Таращан А.Н. Люминесценция минералов гранитных пегматитов. Киев: Наукова думка, 1988.

4. Мельников Е.П., Колодиева С.В., Ярмак М.Ф. и др. Методы изучения и оценки месторождений кварцевого сырья. М.: Недра, 1990.

5. Серкова Л.Е. Типоморфные особенности жильного безрудного кварца: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Свердловск. 1990.

6. Силин А.Р., Трухми А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном  $SiO_2$ . Рига: Зинатне, 1985.

7. Medlin W.L. Thermoluminescence in quartz // J.Chem.Phys. 1963. Vol. 38, N 5. P.1132-1143.

---