

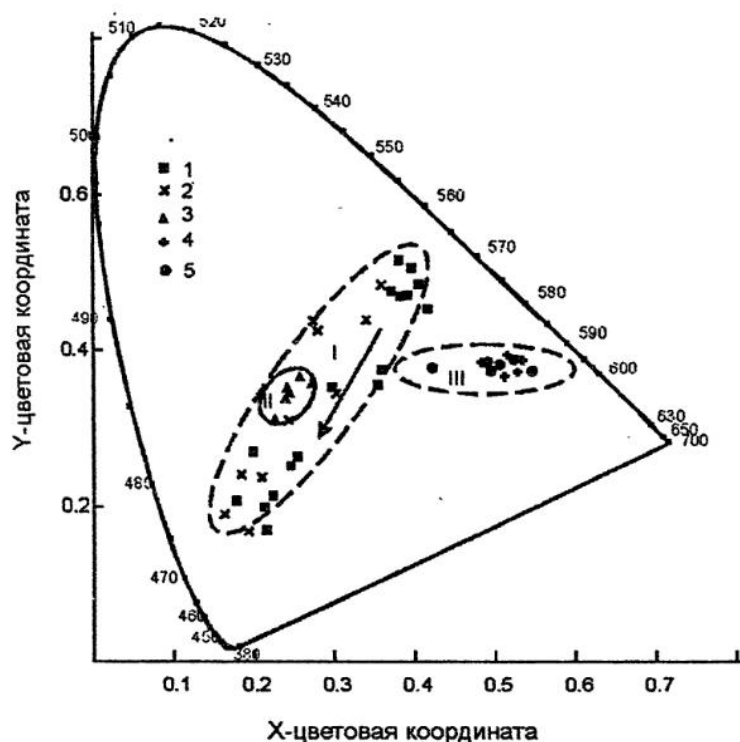
ЦВЕТОВЫЕ ПАРАМЕТРЫ РЕНТГЕНЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
(МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ)

Люминесценция как метод исследования природных объектов находит все более широкое применение в современной минералогии. Высокая чувствительность метода, его экспрессность и сравнительно низкая себестоимость анализа выгодно выделяют его среди других, нередко трудоемких и дорогостоящих методик. Люминесцентные исследования, как правило, проводятся либо на качественном, либо на количественном уровнях. В первом случае чисто визуально фиксируется яркость и цвет свечения; во втором случае с помощью спектрофотометрической аппаратуры проводится анализ спектрального состава люминесценции, при этом цветовые параметры свечения в расчет не принимаются и не рассматриваются. Цвет люминесценции до настоящего времени остается категорией качественной. Задача настоящей работы состояла в том, чтобы на основании колориметрических методик (метода XYZ-цветовых координат) в соединении с компьютерными технологиями обработки экспериментальных данных перевести цвет из категории качественной в количественную. Широко используемый в различных технических областях метод XYZ-координат [2] выбран нами из-за своего удобства, поскольку результаты определения XYZ-цвета напрямую связаны со спектроскопическими характеристиками объекта исследования, а точность измерения цвета в методике зависит лишь от точности измерения спектрального состава свечения исследуемого вещества.

В качестве объектов исследования нами была отобрана достаточно представительная коллекция образцов апатитов, цирконов, полевых шпатов, карбонатов (как в исходном состоянии, так и после лабораторных термобарообработок) различного генезиса и, как следствие, различных люминесцентных свойств. Выбранные пробы минералов (около 200 штук) из различных уральских геологических объектов позволили охватить широкий спектр образцов, различающихся по химизму, РТ и другим условиям образования. Спектры их рентгеностимулированной люминесценции (РЛ) в интервале температур 77-500 К фиксировались фотоприемником на выходе дифракционного монохроматора МДР-2. В качестве светоприемника использовался ФЭУ-79 (чувствительный, в диапазоне 300-830 нм). Данные заносились в IBM-компьютер, сопряженный с экспериментальной установкой, и затем преобразовывались в XYZ-цветовые координаты с помощью программ, разработанных в среде программы FOXPRO 2.0.

На цветовой XY-диаграмме (см. рисунок) представлены наиболее характерные результаты расчетов цветовых координат спектров РЛ исследованных минералов, полученных при температуре 300° К. Как видно из диаграммы, исследуемые объекты характеризуются большим разнообразием цвета свечения - значениями XYZ-координат, что отражает различия и многовариантность центров люминесценции (ЦЛ) и их вклада в интегральную интенсивность спектра РЛ минералов.

Апатиты. Цвет свечения природных эндогенных апатитов, представляющих различные типы магматических и метаморфических пород Урала, скарно- и титаномагнетитовые месторождения, карбонатитовые и кимберлитовые трубки Сибири (всего около 100 проб), изменяется от желтовато-зеленого ($X=0,43-0,46$, $Y=0,50-0,53$) до белого-белесого ($X=0,32-0,33$, $Y=0,36-0,37$) и зеленовато-синего ($X=0,21-0,23$, $Y=0,25-0,27$). Такое разнообразие отражает различную степень вклада ЦЛ Mn^{2+} , Ce^{3+} и Eu^{2+} в спектр образцов [1]: точки, соответствующие спектрам, где основной вклад дает свечение ЦЛ Mn^{2+} (в частности, апатиты Ильменского комплекса из амфиболитов, мигматитов, плагиигранитов и др.), располагаются в зеленовато-желтой области, т.е. в начале тренда, обозначенного стрелкой на рисунке. Точки, соответствующие образцам, в спектре свечения которых преобладает полоса ЦЛ Eu^{2+} (в частности, апатиты титаномагнетитовых месторождений), располагаются в белесой области (в средней части зоны I). С ростом вклада ЦЛ Ce^{3+} , в частности, у апатитов из карбонатитовых и кимберлитовых трубок происходит дальнейшее смещение значений цветовых характеристик в область зеленовато-синих значений. С понижением температуры наблюдения от 300 до 77° К значения цветовых координат подавляющего большинства апатитов практически не сдвигаются. Отжиги эндогенных апатитов при температурах до 800° С также не приводят к значительным изменениям цветовых координат образцов.



Цветовой треугольник с X,Y-координатами рентгенолюминесценции апатитов (1), полевых шпатов (2), цирконов (3), кальцитов (4), доломитов (5).

I-III - поля: I - апатитов и полевых шпатов, II - цирконов, III - карбонатов. Стрелка указывает переход от апатитов и полевых шпатов с Mn^{2+} типом спектра к Eu^{2+} , а затем к Ce^{3+} типу

Исследования биогенных апатитов, выделенных из материала зубных систем (дентина и эмали) меловых и палеогеновых ламноидных акул Зауралья, Казахстана, п-ва Мангышлак и Крым, а также зубов современного человека (молочных и постоянных), показали, что значения их цветовых координат лежат на границе зеленовато-синей и белесой областей ($X=0,22-0,27$, $Y=0,26-0,33$). С понижением температуры наблюдения от 300 до 77° К значения цветовых координат биогенных апатитов сдвигаются в синюю область ($X=0,17$, $Y=0,15$).

Полевые шпаты. Цвет свечения плагиоклазов, представляющих различные типы магматических и метаморфических пород Урала [1], лежит в интервале от желтовато-зеленых ($X=0,37-0,39$, $Y=0,46-0,50$) до фиолетовых ($X=0,21$, $Y=0,17$) тонов. Такое разнообразие отражает различную степень вклада ЦЛ Mn^{2+} , Ce^{3+} и Eu^{2+} в спектр образцов: точки, соответствующие спектрам, где основной вклад дает свечение ЦЛ Mn^{2+} , располагаются в желтовато-зеленой области, с ростом вклада ЦЛ Ce^{3+} происходит смещение значений цветовых характеристик в область ($X=0,21-0,22$, $Y=0,17-0,18$). Точки, соответствующие образцам, в спектре свечения которых преобладает полоса ЦЛ Eu^{2+} , располагаются в области белесых значений ($X=0,26-0,27$, $Y=0,32-0,33$).

Цирконы. Проанализированная нами небольшая серия образцов цирконов из древних метаморфических комплексов (салдинского и ильменогорского) обладала спектрами с практически одинаковым набором ЦЛ. Соответствующие образцам точки на цветовой ХУ-диаграмме расположены в синевато-зеленой ($X=0,23-0,28$, $Y=0,3-0,37$) области.

Карбонатные минералы и породы. Точки, соответствующие карбонатным минералам (кальцитам, доломитам, магнезитам) и карбонатным породам различного генезиса и возраста (от рифейских до современных образований, природных био-, фито- и эндогенных, а также техногенных - из отложений в нефте-промысловом оборудовании из месторождений Западной Сибири), занимают на цветовой ХУ-диаграмме оранжево-розовую область. Значения цветовых координат для кальцитов и известняков - $X=0,53-0,57$, $Y=0,39-0,41$; для доломитов - $X=0,40-0,55$, $Y=0,39-0,40$; для магнезитов - $X=0,45-0,50$, $Y=0,40-0,42$. При этом следует отметить, что вариации значений цветовых координат в рамках одного минерального вида незначительны, поскольку во всех выбранных образцах превалирует один и тот же центр свечения - примесный ион Mn^{2+} . С понижением температуры наблюдения от 300 до 77° К значения цветовых координат известняков и доломитов смещаются в белесую область ($X=0,35-0,5$, $Y=0,38-0,43$), что вполне закономерно, поскольку с понижением температуры происходит сдвиг полос излучения иона

Mn^{2+} в коротковолновую область, а также разгорание ЦЛ, имеющих полосы в синей и ближней УФ-области и связанных со свечением фазовой примеси кварца.

Кварц. В спектре РЛ кварца выделяется сложный набор широких полос с максимумами в области 360 - 490 нм, причем доминирующими, как правило, являются две полосы 390 и 490 нм [1]. При расчете цветовых координат в качестве нормировочных используются функции, значимо отличные от нуля лишь в области 380 - 680 нм. Вследствие этого использование данной методики для расчета цветовых характеристик кварца весьма ограничено. Действительно, анализ XYZ-координат кварцев существенно различных генетических типов, характеризующихся различной формой огибающего спектра РЛ в области 360 - 490 нм, показал, что они имеют достаточно близкие значения цветовых параметров - соответствующие им точки на цветовом треугольнике расположены в зеленовато-синей или синей области ($X=0,18-0,22, Y=0,20-0,26$). После отжига цветовые характеристики изменяются незначительно - в пределах зон исходных образца.

Выполненные методические исследования свидетельствуют о перспективности использования методики цветовых XYZ-координат люминесценции при типизации минералов, характеризующихся значительными вариациями цвета люминесценции, таких как апатит, полевые шпаты, а также алмаз, сфалерит и др., из различных геологических объектов. Метод позволяет проследить изменение цветовых характеристик в зависимости от природы центров люминесценции, их концентрации, качественного и количественного сочетания центров в образце определенного генезиса.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-05-64532).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вотяков С.Л., Краснобаев А.А., Крохалев В.Я.* Проблемы прикладной спектроскопии минералов. Екатеринбург: Наука, 1993. С.235.
2. *Джад Д., Вышецки Г.* Цвет в науке и технике. М.: Мир. 1978. С.592.