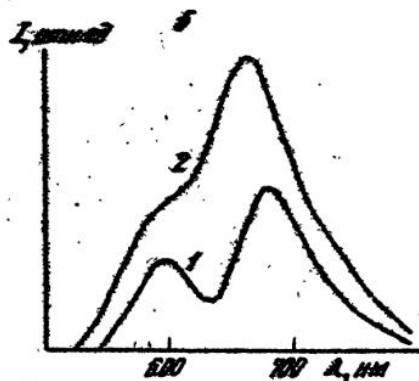
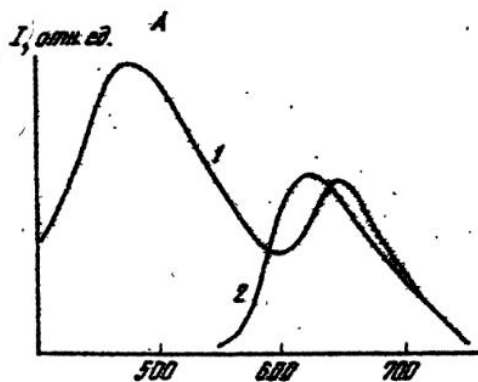


В.Я.КРОХАЛЕВ, С.Л.ВОТЯКОВ, А.А.КРАСНОБАЕВ

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ТИПОМОРФИЗМ КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛОВ

На спектрах рентгенолюминесценции (РЛ) кальцитов, доломитов, магнезитов из ряда осадочных (I тип), гидротермальных (II тип), магматических (III тип) образований Урала, а также из магнезитовых месторождений Забайкалья (IV тип) регистрируются полосы свечения примесного иона Mn^{2+} , спектральные параметры которых зависят от симметрии и размеров координационного полиэдра, где находится ион марганца. В кальцитах положение максимума полосы излучения - 620 - 630 нм, ширина на половине высоты 0,30-0,32 эВ (схема замещения $Mn^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$); в доломитах - 580-590 нм ($Mn^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$) и 660-670 нм ($Mn^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$) (см. рисунок); в магнезитах - 655-665 нм ($Mn^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$). Спектральные данные приведены для температуры наблюдения 300 К; охлаждение до 80 К приводит к сдвигу полос на 10-20 нм в длинноволновую область.

И Р а м д о р П. Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит. 1962.



Спектры рентгенолюминесценции:

А - конкреционный известняк из осадочных формаций палеозоя Приполярного Урала (артинский ярус, пресноводные условия); Б - доломит из Забайкалья, мрамор, месторождение Какталга. Температура наблюдения: 1 - 80 К, 2 - 300 К.

Наиболее значимо (на три порядка и более) варьируют по образцам интенсивности свечения Mn^{2+} , которые в первую очередь определяются концентрацией иона-люминогена, но зависят также от наличия в структуре ионов-тушителей люминесценции - Fe^{2+} /6/ - и общей дефектности образцов. Порог чувствительности по марганцу - сотые доли процента, полное тушение люминесценции Mn^{2+} наступает при содержании $FeCO_3$ более 2-3% /5/. Сравнение изученных образцов показывает, что наиболее ярко люминесцируют низкопримесные кальциты II типа из хрусталеносных месторождений Приполярного Урала, слабая РЛ характерна для кальцитов и доломитов I типа из рифейских отложений Южного Урала. В отдельных кальцитах I типа, высокопримесных по Mn и Fe, регистрируется уширение полосы иона Mn^{2+} на 20-30%. Магнезиты IV типа характеризуются в 2-3 раза более интенсивной РЛ по сравнению с доломитами. Для образцов с содержанием MnO менее 0,3-0,4% и низким содержанием Fe (доломиты и магнезиты IV типа, кальциты из мраморов Вишневых гор) наблюдается отчетливая корреляция интенсивностей сигналов РЛ и ЭПР иона Mn^{2+} .

Специфика доломитов заключается в наличии в их структуре двух неэквивалентных позиций - кальциевой и магниевой, причем для образцов разного генезиса характерно различное распределение иона Mn^{2+} между ними: в ряде доломитов I типа полоса свечения Mn^{2+} в Са-позиции практически не регистрируется; наиболее высокая заселенность марганцем Са-позиции характерна для доломитов IV типа. Заметим, что ранее о наблюдении свечения Mn^{2+} в Mg- и Са-позициях в доломите при рентгеновском возбуждении не сообщалось, имеются лишь данные по фото- /1/ и катодолуминесценции /7/.

На яркость свечения Mn^{2+} в карбонатных минералах некоторых генетических типов существенное влияние оказывает длительное рентгеновское облучение, вызывающее изменение дефектности образцов - наведение центров радиационной окраски, образование электронно-дырочных дефектов. Яркость РЛ Mn^{2+} в про-

цессе облучения кальцитов и доломитов, как правило, возрастает; насыщение наступает за 5–15 мин; амплитудный параметр $\alpha = I - I_0 I_\infty$, пропорциональный величине эффекта (I_0 – начальная, I_∞ – стационарная интенсивность), достигает наибольших значений (0,7–0,8) у кальцитов II типа. Для кальцитов и доломитов I типа из верхнепалеозойских отложений, соответствующих по палеонтологическим данным морским обстановкам осадконакопления, выявлено возрастание яркости РЛ ($\alpha = 0,2$ –0,5). В пресноводных карбонатах, характеризующихся повышенным содержанием железа и других примесей, уширенными линиями ЭПР Mn^{2+} , т.е. более дефектных, эффект возрастания яркости практически отсутствует. Для изученных образцов магнезита изменения яркости РЛ Mn^{2+} при длительном облучении не происходит.

Яркость РЛ Mn^{2+} зависит от температуры наблюдения. Охлаждение образцов от 300 до 80 К в ряде случаев приводит к резкому уменьшению интенсивности РЛ (см. рисунок), что, по-видимому, связано с изменением валентности иона Mn^{2+} под действием облучения. Наибольшие значения параметра ω , определяемого как отношение интенсивности РЛ Mn^{2+} при 300 К к интенсивности при 80 К, характерно для магнезитов IV типа и составляет 5–10. Для кальцитов максимальные значения ω (2,5–5) установлены у образцов II типа. Параметр ω образцов I типа зависит от условий их осадконакопления – в кальцитах и доломитах, условия образования которых соответствуют пресноводным, $\omega = 1,0$ –1,2, морским – 1,3–1,6 (доломиты) и 1,5–2,5 (кальциты).

Низкотемпературное рентгеновское облучение карбонатных минералов приводит к запасанию в них значительной светосуммы; при нагревании у образцов регистрируется термостимулированная люминесценция (ТСЛ) с характерными пиками при 330–350 (кальциты), 300–320 (доломиты) и 220–230 К (магнезиты); центр свечения – примесный ион Mn^{2+} . Для количественной оценки светозапасания нами использован параметр θ , определяемый как отношение интенсивности ТСЛ при температуре максимума пика к интенсивности РЛ при этой же температуре. Среди изученных образцов наибольшими значениями θ (до 5–10) характеризовались кальциты II типа^I. У доломитов IV типа $\theta = 1,0$ –1,5, у магнезитов – 3–5. Существенно варьируют значения θ (от 0,2 до 1,5–2,0) кальцитов I типа, причем более высокие значения характерны для образцов из морских обстановок осадконакопления; у доломитов вариации параметра θ составили 0,3–0,6, тенденция увеличения θ при переходе к морским обстановкам сохраняется.

При возбуждении УФ-светом от лампы ДКСШ-500 или лазера ЛЛМ-21 у большинства образцов карбонатов, кроме полос иона Mn^{2+} , на спектре наблюдается также свечение ионов Ce^{3+} , дающее дублетную полосу с максимумами при 345–350 и 370–375 нм; максимум полосы ее возбуждения при 300–310 нм, ранее /2/ сообщалось лишь о свечении Ce^{3+} в исландском шпате. Наиболее интенсивная люминесценция церия характерна для кальцитов и доломитов из карбонатитов (III типа), минимальные интенсивности установлены для образцов I типа. Отсутствие полос Ce^{3+} в спектрах РЛ авторы /4/ связывают с радиационно-наведенными переходами $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$.

Люминесцентный метод может быть использован для фазового анализа карбонатов, в частности, для оценки содержания терригенной кварцевой компонентной,

^I При наблюдении ТСЛ скорость нагрева составляла 0,15 К/с.

что весьма важно при изучении осадочных карбонатных пород. Кварц характеризуется специфическим свечением в области 440–470 нм при температуре менее 150 К; его полоса излучения не перекрывается полосами РЛ карбонатных минералов. Сравнение известняков и доломитов, содержание SiO_2 в которых составляло от 0,5 до 12%, выявило зависимость наблюдаемой УФ-люминесценции от содержания кремнезема в пробе. Отмеченное свечение появляется лишь при охлаждении образцов до 150 К, вид температурной зависимости соответствует таковому для собственной люминесценции кварца /3/. Интенсивность РЛ "кварцевой" полосы в 3–5 раз ниже в морских доломитах, чем в пресноводных; в морских известняках она полностью отсутствует, а в пресноводных (см. рисунок) – доминирует по сравнению с полосой Mn^{2+} в кальците.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Г у с ь к о в В.Г., Г а л е е в А.А., Щ е р б а к о в В.Д. Оптические спектры Mn^{2+} в тригональных карбонатах // Физика минералов и их синтетических аналогов. Казань, 1988. С.35–38.

2. К а с ь я н е н к о Е.В., М а т в е е в а О.П. Ультрафиолетовое поглощение и люминесценция исландского шпата // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т.46, № 6. С.943–949.

3. С и л и н ь А.Р., Т р у х и н А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Рига: Зинатне, 1985.

4. В л а с с е G., A g u i l a r M. Luminescence of natural calcite // J.Luminescence. 1984. Vol. 29. P.239–241.

5. F a i r c h i l d I. J. Chemical controls of cathodoluminescence of natural dolomites and calcites // Sedimentology. 1983. Vol. 30. P.579–583.

6. Н е м м и н г N.C., М е y e r s W.J., G r a m s J.C. Cathodoluminescence in diagenetic calcites // J. Sedimentary Petrology. 1989. Vol. 59, N 3. P.404–411.

7. W a l k e r G., A b u m e r e O.E., K a m a l u d d i n B. Luminescence spectroscopy of Mn^{2+} centres in rock-forming carbonates // Miner.Magazine. 1989. Vol. 53. P.201–211.