

1-4
I-2684

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ

Выпуск 6

Редактор д-р геол.-мин. наук Г. П. Барсанов

Г. П. БАРСАНОВ, Н. А. КРУГЛОВА

ОПЫТ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ СПЕКТРОВ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МИНЕРАЛОВ КЛАССА КАРБОНАТОВ

21781-1

При изучении люминесцентного возбуждения в минералах, как уже указывалось в предыдущих сообщениях (Барсанов и Шевелева, 1952, 1953), оценку цветового состава фотолюминесцентного излучения, его интенсивности до настоящего времени производили главным образом визуальным путем. В сводках и таблицах, отображающих результаты наблюдений, указывались цвета и оттенки (рябиново-красный, оранжево-желтый, зеленовато-желтый и т. д.), определяемые более или менее произвольно, в зависимости от индивидуальных особенностей лица, производившего исследование. Интенсивность обычно также оценивали сравнительным визуальным способом, причем разные авторы предлагали пятибалльную или десятибалльную систему, выраженную словами (очень сильная, сильная, слабая и т. д.) или условными цифровыми индексами (1, 2, 3, 4, 5 и т. д.).

Естественно, что подобного рода оценки этих двух важнейших качеств люминесцирующих минералов, на которых обычно основывались выводы о константном значении фотолюминесцентного эффекта для того или иного минерала или устанавливались диагностические различия между люминесцирующими объектами, имеют очень пестрый и притом неравноценный характер, в значительной мере отражающий индивидуальный характер исследователя. Следует вспомнить, что многие люминесцирующие минералы часто меняют цвет и интенсивность люминесценции в различных образцах (это зависит от источника излучения, применяемых фильтров, агрегатного состояния образца, тонких изменений в составе люминофорных примесей и т. д.); подобного рода индивидуальные оценки еще более усугубляли видимую пестроту люминесцентных свойств и, быть может, способствовали созданию пессимистических выводов о невозможности применения люминесцентного метода для диагностического изучения минералов.

Ранее уже сообщалось (Барсанов и Шевелева, 1952), что первым важнейшим этапом работы была необходимость путем массового просмотра образцов всех минералов выяснить, какие же минералы и как (грубо качественно) люминесцируют при воздействии разных возбудителей (фильтрованный ультрафиолетовый свет, катодное излучение). Для получения сведений на этом первом этапе нами в соответствии с принятой другими авторами были приняты пятибалльная сравнительная шкала интенсивностей (с указанием минералов-эталонов интенсивности) и сравнительная с минералами-эталонами шкала для определения цвета

люминесценции. Однако, несмотря на эталонирование, проведение всех опытных наблюдений одним лицом в одинаковых условиях, что, естественно, уравнивает относительную возможность ошибок, наши данные по интенсивности и цвету люминесценции могут быть также оценены только как приближенные, качественные.

Как известно из элементарной оптики, по видимому цвету излучения (сложного) невозможно установить спектральный состав лучей, так как один и тот же «цвет» может возникнуть из разной количественной комбинации излучений различных областей спектра видимого света. Таким образом, видимый цвет (особенно оттенки) в ряде случаев не дает возможности прямо судить даже о качественной спектральной характеристике. Интенсивность излучения в линейной сравнительной шкале также не может определяться относительно точно, так как интенсивность светового впечатления на глаз для разных участков спектра (не считая других причин) сильно различается. Как показали испытания, проведенные разными лицами, относительная интенсивность излучения (для ярко люминесцирующих минералов) обычно занижается в 2—3 и более раз по сравнению с фотометрическими данными. В. Л. Левшин (Левшин и Аленцов, 1936) указывает, что при применении пятибальной системы возможны ошибки в оценке интенсивности на 100% и более.

Все изложенное выше давно нашло свое отражение в работах физиков, занимавшихся изучением люминесцентного излучения (Константинова-Шлезингер, 1948, Прингстейм, 1948, Левшин, 1951, и др.), разработавших и применивших точные количественные методы исследования спектрального состава, спектров поглощения, интенсивности излучения и других свойств люминесцирующих растворов, стекол, твердых искусственных кристаллофосфоров и т. п. Однако для изучения люминесценции минералов количественные методы исследования почти не применялись. Это объясняется, с одной стороны, сложностью и малой изученностью люминесцентных явлений в минералах, а с другой — сложностью аппаратуры и малым внедрением физического эксперимента в практику работы минералогов.

В СССР одна из первых попыток фотометрического и спектрофотометрического изучения интенсивности спектра излучения, люминесценции и фосфоресценции минералов принадлежит В. Л. Левшину (Левшин и Аленцов, 1936). Правда, он, к сожалению, исследовал ограниченный материал только по двум минеральным видам — кальциту и арагониту. Исследования спектров люминесценции методом получения фотоспектрограмм для некоторых минералов (содержащих хром, марганец и др.) проводят С. В. Грум-Гржимайло, Г. Ф. Комовский и другие исследователи.

Фотоспектрограммы позволяют делать некоторые заключения о составе возбуждающих люминогенов, об их положении в структуре минерала, т. е. подходить конкретно к анализу причин люминесценции. К сожалению, четкие результаты получаются только для элементов и их соединений, дающих хорошо выраженные линейчатые спектры (Левшин, 1951, Прингстейм, 1948). Последние характерны для редких земель, хрома и некоторых других элементов. Большинство элементов дает широкие размытые полосы поглощения в спектрах люминесценции, что не позволяет пока широко использовать этот прием для установления характера люминогенов и положения их в структуре люминесцирующих минералов.

Достаточно четкие количественные данные могут быть сравнительно просто получены применением фотометрического метода для оценки интенсивности люминесцентного излучения минералов, а также для исследова-

дования распределения энергии (максимумов интенсивности) в спектре люминесцентного излучения. Для этих целей, как указывается в литературе, применяются спектрофотометры различных конструкций, специальные микрофотометры, люминесцентные микроскопы с фотоспектральными насадками и т. д. В последнее время, по любезному сообщению из Института кристаллографии Академии Наук СССР, в стенах Института студентом-дипломником В. Н. Вишневым под руководством С. В. Грум-Гржимайло была осуществлена попытка измерить интенсивность люминесценции минералов с помощью ступенчатого универсального фотометра типа ФМ. Проведенные нами работы по изучению люминесценции минералов класса карбонатов показали, что этот прибор при надлежащей настройке вполне пригоден для количественных сравнительных измерений как интенсивности люминесценции, так и для изучения спектрального состава фотолюминесцентного эффекта, наблюдаемого в минералах.

Как указывалось ранее (Барсанов и Шевелева, 1952, 1953), люминесценция кристаллических твердых тел, к которым относятся интересующие нас минералы, по механизму световозбуждения и люминесцентного высвечивания имеет ряд особенностей. Для большей части твердых кристаллических тел (кристаллофосфоров) люминесцентное свечение имеет так называемый рекомбинационный характер и может наблюдаться только в тех кристаллах, решетка которых с энергетической точки зрения имеет некоторые дефекты, вызываемые, в частности, внедрением ионов-активаторов (Левшин, 1951, Риль, 1946, и др.). Однако в свечении обычно принимает участие кристаллическая постройка в целом, причем энергия возбуждения воспринимается путем поглощения ее основным веществом кристалла. В дальнейшем полученная энергия возбуждения передается посредством электронов через так называемые «зоны проводимости» (не заполненные электронами), идущие через весь кристалл, на локальные энергетические уровни, создаваемые ионами-активаторами; при возвращении электронов в исходное положение энергия отдается в виде высвечивания иона-активатора. Энергетическая комбинация, присущая данной кристаллической системе с определенным составом и структурой, с комбинацией данных ионов-активаторов, занимающих то или иное положение, и создает качественное различие высвечивания, обуславливающее распределение энергии по частотам спектра излучения люминесценции.

Спектром люминесцентного излучения, таким образом, называется функция распределения излучаемой данным веществом энергии по длинам волн (Левшин, 1951). Характер спектров излучения определяется и зависит от состава и структуры (или положения в структуре) излучающего центра данного вещества. Спектры излучения подчиняются воздействию окружающей среды, под которой понимается энергетический характер внешнего поля воздействия, влияющего на характер изменения стабильных и метастабильных энергетических уровней в излучателе — кристалле минерала. Спектры излучения люминесцирующего минерала зависят также от вероятности перехода электронов из «заполненной» зоны кристалла в незаполненные и изменения соотношений между стабильными энергетическими уровнями в кристалле и метастабильными, возникающими локально в местах нарушения активаторами сплошности решетки. Термическое воздействие создает перераспределение излучающих центров по колебательным уровням различных энергий, что также сказывается на изменении спектра излучения.

Все перечисленные, а также еще более сложные причины (подробно разбираемые в физической литературе), приводящие к качественным

изменениям спектров излучения люминесцирующих веществ, позволяють предполагать, что при изучении спектров могут быть получены некоторые количественные характеристики люминесценции минералов, полезные для диагностики и установления причин, влияющих на изменение люминесцентного свечения одних и тех же соединений.

Для получения изложенных ниже результатов измерения спектров излучения люминесцирующих карбонатов мы применяли простейший спектрофотометрический метод, основанный на сравнении яркости люминесцентного свечения в данном диапазоне длин волн видимого света с таковой постоянного источника сравнения. В качестве последнего обычно употребляется лампа накаливания, свет которой, отраженный от белой диффузной поверхности, условно принимается имеющим коэффициент отражения, равный 100%. Применяемые для этого вольфрамовые лампы накаливания дают так называемое серое излучение, отличающееся от абсолютно черного тела только множителем пропорциональности, меньшим единицы и одинаковым для всех длин волн видимого света, т. е. имеющим характер линейной функции для всех частот спектра. Таким образом, кривая люминесцентного свечения, получаемая методом сравнения интенсивностей излучения в фотометре, показывает отклонения от этой линейной зависимости для разных областей спектра излучения, т. е. фактическое распределение максимумов и минимумов люминесцентного излучения для данного вещества в областях различных частот (длин волн). Последние для каждого спектрофотометрического измерения могут быть найдены по соотношению $B_{\lambda}(v_1) = a(v_1) B_L(v_1)$, где $B_{\lambda}(v_1)$ — интенсивность люминесцентного свечения (энергетический выход) в данной частоте световых волн, $B_L(v_1)$ — интенсивность в этой же частоте источника сравнения (постоянного для всей серии опытов), $a(v_1)$ — отношение обеих интенсивностей, устанавливаемое измерением на приборе (Левшин, 1951).

Принимая B_L за величину постоянную (условия опыта) и имеющую, как было указано выше, линейную функцию для всех частот спектра, получим путем нанесения числовых величин $a(v_1)$ на диаграмму интенсивность — частоты спектра, относительные, сравнимые для разных веществ кривые, отражающие распределение интенсивностей люминесцентного излучения для различных областей частот световой волны.

Для измерения интенсивности и спектров люминесцентного излучения исследованных минералов класса карбонатов мы пользовались смонтированной нами установкой, состоящей из вертикального ступенчатого фотометра типа ФМ, прилагаемого к нему конденсорного осветителя с лампой накаливания и из ультрафиолетового осветителя с подвижным кварцевым конденсором для фокусировки пучка ультрафиолетовых лучей. Применявшийся ультрафиолетовый осветитель (конструкции Института патологии и терапии Академии медицинских наук СССР) в качестве источника излучения имеет кварцево-ртутную лампу типа ПРК-4 (рис. 1), заключенную в светонепроницаемый кожух с тубусом, в котором помещена фокусирующая кварцевая линза (K). Фокусированный пучок света проходит через сменные фильтры (Φ), пропускающие ультрафиолетовую область.

В наших работах применялись фильтры УФС-4 (с максимумом в области λ 3650 Å) и Уг-5 (максимум в области λ 2800—3200 Å) толщиной 5 мм. Часть прошедшего видимого света (в фиолетовой и красной областях) вследствие наклона оси осветителя (около 30°) в значительной мере отражалась от объекта, и, таким образом, в объектив ($Об_1$) фотометра попадало только фотолюминесцентное излучение изучаемого объекта. Рассто-

яние от источника излучения до объекта составляло около 25 см и поддерживалось неизменным. В качестве постоянного источника освещения применяли монтированную в рефлекторном конденсорном осветителе вольфрамовую лампу (*Л*) 8 V 30 W, свет которой падал под углом около 45° на белую диффузионную поверхность, покрытую BaSO₄ (баритовая

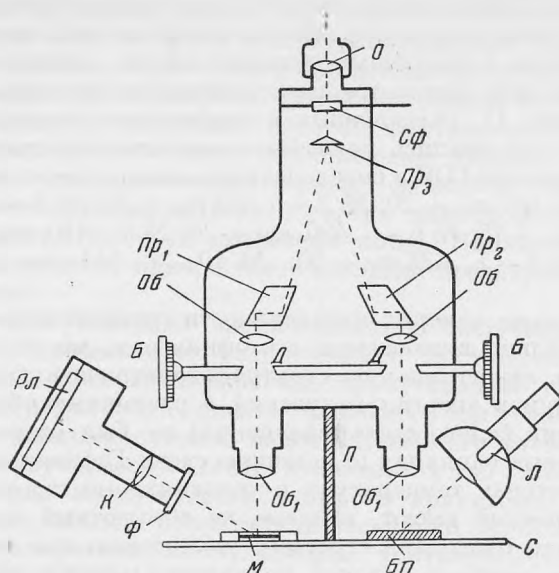


Рис. 1. Схема фотометрической установки для изучения спектров люминесценции минералов

О — окуляр фотометра; *Сф* — барабан со светофильтрами; *Пр_{1,2,3}* — призмы фотометра; *Об* — объективы; *Об₁* — объектив в промежуточных насадочных трубках; *Л* — измерительные диафрагмы; *Б* — градуированный барабан измерительных диафрагм; *П* — светонепроницаемая перегородка; *Бл* — баритовая пластинка; *М* — подставка с люминесцирующим минералом; *С* — столик фотометра; *Л* — вольфрамовая лампа накаливания; *Рл* — ртутная лампа ПРК-4; *К* — кварцевая линза; *Ф* — сменный фильтр, пропускающий ультрафиолетовые лучи

пластинка — *Бл*), и отражался во второй объектив фотометра. Расстояние от излучателя до баритовой пластинки постоянно (20 см). Между люминесцирующим объектом и постоянным источником сравнения (баритовой пластинкой), располагающимися на столике фотометра, ставили светонепроницаемую перегородку (*П*).

Белый свет, отраженный от баритовой пластинки, и люминесцентное излучение минерала проходили через оптическую систему фотометра и проектировались на две половинки освещенного поля, фокусированного на окуляр (*О*).

Уравнивание интенсивности в фотомере данной конструкции осуществляют вращением барабана, соединенного с подвижными квадратными измерительными диафрагмами (*Л*), меняющими площадь отверстия от нуля до заданной величины S_0 . На шкале барабана нанесены деления от нуля до 100, позволяющие непосредственно в процентах получить отношение $\frac{S}{S_0}$, т. е. отношение площади отверстия для измеряемой интенсивности к заданному отверстию диафрагмы прибора. Отношение $\frac{S}{S_0} = \frac{I}{I_0}$, т. е. прямо

пропорционально отношению интенсивности световых пучков измеряемого излучения (I) к интенсивности источника сравнения при полностью открытом отверстии диафрагмы (I_0). Так как последняя в соответствии с указанным выше принимается за 100%, то отсчет на барабане позволяет после уравнивания интенсивностей получать непосредственно в процентах коэффициент интенсивности излучаемого или отраженного света (Γ). Для измерения относительного коэффициента интенсивности цветного люминесцентного излучения в различных областях частот спектра видимого света в оптическую систему фотометра последовательно включают 11 светофильтров (Сф. см. рис. 1), укрепленных в специальном барабане. При наших измерениях мы пользовались целлофановыми светофильтрами Н. Е. Веденеевой и стеклянными ГОИ с определенными максимумами областей пропускания: № 1 — λ 660 $m\mu$ \pm 20; № 2 — λ 594 $m\mu$ \pm 20; № 3 — λ 560 $m\mu$ \pm 15; № 5 — λ 550 $m\mu$ \pm 15; № 6 — λ 496 $m\mu$ \pm 20; № 7 — 470 $m\mu$ \pm 20; № 8 — λ 440 $m\mu$ \pm 20; № 9 — λ 633 $m\mu$ \pm 30; № 10 — λ 541 $m\mu$ \pm 25; № 11 — λ 478 $m\mu$ \pm 30.

Последовательно измеряя интенсивности люминесцирующего образца при последовательно включаемых светофильтрах, мы получили возможность построить относительную спектрофотометрическую кривую максимумов и минимумов энергии излучения в различных областях спектра. Так как источник белого света (сравнения) не был отградуирован в абсолютных световых единицах (с помощью свечи Гейфнера) и не была установлена его цветовая температура в условиях опыта, полученные значения интенсивностей имеют, конечно, не абсолютный, а относительный характер. Однако благодаря строгому соблюдению при всех измерениях одних и тех же опытных условий получаемые кривые содержат относительно одинаковые ошибки, т. е. вполне сравнимы и отражают правильное соотношение между максимумами и минимумами в спектрах излучения изученных нами образцов карбонатов.

Возможная ошибка при фотометрических исследованиях, выполненных в разное время, могла проистекать также от изменения напряжения тока, передающегося на вольфрамовую нить источника сравнения. Для относительного нивелирования этой ошибки мы пользовались изменением накала лампочки с помощью реостата в трансформаторе. Перед началом каждого измерения мы по люминесцентному излучению эталонного минерала (отенита) устанавливали при определенных светофильтрах реостат лампы накаливания таким образом, чтобы отношение $\frac{I}{I_0}$ для отенита

давало на делениях барабана одинаковую для всех опытов числовую величину. Таким образом, отношение сравнительных интенсивностей во всех измеренных минералах, приведенное к одной начальной величине, сохранялось постоянным. Возможные дополнительные искажения спектрального распределения интенсивностей люминесцентного излучения дает так называемое вторичное поглощение, возникающее вследствие частичного наложения спектров поглощения и спектров люминесценции. Однако, как указывает В. Л. Левшин, в кристаллофосфорах вторичное поглощение отсутствует, и, следовательно, в изучаемых нами объектах-минералах оно не могло быть источником дополнительных искажений.

Фотометрические измерения спектров люминесцентного излучения были произведены нами следующим образом. Измельченный порошок чистого минерала из определенного месторождения, просеянный через систему сит, последнее из которых имело отверстия 0,25 мм (для получения одинаковой степени измельчения для всей серии опытов), помещали в круглое гнездо особой подставки, имеющее диаметр 0,5 см. Для того чтобы все

поле зрения фотометра было занято площадью исследуемого образца, на отверстия для объективов навинчивали промежуточные объективные трубки длиной 40 мм с добавочными объективами ($Об_1$, см. рис. 1). Порошок минерала плотно прессовали в гнезде подставки (M) и выравнивали с ее поверхностью. Под другой объектив фотометра помещали специальную стандартную баритовую пластинку (Bn). После этого включали источники ультрафиолетового света и лампу источника сравнения. Силу излучения последней предварительно приводили к определенному режиму путем сравнения с указанным выше стандартом. После разгорания кварцево-ртутной лампы (около 5 минут), излучение которой фокусируется при помощи кварцевого конденсора на объект, возникающее люминесцентное излучение последнего при включении черных фильтров УФС-4 и Уг-5 измерялись последовательно во всех областях монохроматических фильтров, характеристика которых приведена выше. Наблюдения вел один человек в полной темноте, причем глаза его были предварительно адаптированы на темноту.

Диафрагма, пропускающая люминесцентное излучение, полностью открывалась (S_1); уравнивание интенсивности достигалось вращением барабана, который сдвигает диафрагмы, пропускающие свет источника сравнения (S). Градуировка шкалы барабана при таком положении диафрагм, обеспечивала получение непосредственного отсчета интенсивности излучения изучаемого объекта в процентах по отношению к источнику сравнения, интенсивность которого принималась условно за 100%. Для каждого объекта производили несколько серий измерений при люминесцентном излучении, возбуждаемом ультрафиолетом с длинами волн $\lambda \approx 650$ и $2800-3200$ Å. Среднее арифметическое интенсивности для каждой точки наносили на прилагаемые диаграммы. Нанесенные на диаграммах кривые отражают не непосредственно относительные величины интенсивностей для различных областей спектра, а величины так называемой оптической «плотности» излучения — D , вычисленной по формуле

$$D = -\lg_{10} \frac{I}{I_0}$$
 Эти величины при помощи фотометра ФМ могут быть получены непосредственным отсчетом по второй (красной) шкале барабана подвижных диафрагм. Они удобнее по условиям масштаба для построения диаграмм и выражают ту же относительную зависимость в распределении максимумов и минимумов, но только в обратном виде (чем больше относительная интенсивность, тем менее оптическая «плотность» излучения).

Как мы указывали выше, при количественном подходе к изучению люминесценции минералов важной сравнительной величиной, определяющей фотолюминесцентную способность, является интенсивность излучаемого света. По изложенным ранее причинам последняя не могла быть измерена для изученных минералов в абсолютных единицах, однако сравнительные интенсивности получены нами при измерениях и видны из прилагаемых таблиц (I—IV) и графиков фотометрических кривых (рис. 2—5). Цифры интенсивности (в %) выражают отношение интенсивностей люминесценции изученных минералов к интенсивности отраженного от баритовой пластинки света, применяемого в опытной установке описанного источника сравнения, и могут быть легко вычислены из приведенных для кривых значений оптической плотности (D).

Проведенные различными исследователями наблюдения показали, что в подавляющем большинстве случаев спектры люминесценции сложных молекул в конденсированных средах и ионных построках не зависят от длины волны возбуждающего света. Это установлено, например, для

ураниловых соединений В. Л. Левшиным (1951) и др. Отсюда считают, что визуально наблюдаемое изменение цвета люминесценции для разных веществ обычно связано только с явлениями так называемого вторичного поглощения, зависящего от состава и структуры молекулярных построек, от качества и положения в структуре примесей и т. д. Однако, как оказалось, из этого правила имеются исключения. Действительно, согласно правилу Стокса (свет люминесценции всегда имеет большую длину волны, чем свет возбуждающего излучения), при изменении длины волны возбуждающего света часть спектра люминесценции должна срезаться как в видимой, так и в невидимой части. Это обычно и наблюдается для веществ, у которых спектр поглощения лежит в области больших частот по сравнению со спектром излучения, и есть некоторые вещества (например, вольфраматы), строго подчиняющиеся этому правилу. В результате может наступить даже гашение в области определенных частот при изменении длины возбуждающего излучения; может получиться и цветовое изменение характера свечения, что наблюдалось, например, для минерала бенитоита (Барсанов и Шевелева, 1952).

Исходя из сказанного выше в наших исследованиях, мы вели спектрофотометрическое изучение при различных частотах ультрафиолетового возбуждения, хотя полученные результаты для карбонатных минералов (см. рис. 2—5) оправдывают мнение о независимости спектров люминесцентного излучения от длины волны применяемого источника излучения. Тем не менее использование хотя бы двух диапазонов ультрафиолетового света для минералов мы считаем интересным и необходимым, так как относительные интенсивности максимумов и минимумов в одном и том же минерале иногда резко меняются, что может служить дополнительной люминесцентной константой для минералов.

Проведенные нами исследования некоторых главнейших минералов из группы карбонатов показывают, что, несмотря на некоторые общие черты, наблюдавшиеся для кривых спектров люминесценции всех карбонатных соединений, отдельные минералы все же обладают и некоторыми специфическими особенностями. Кроме того, как и следовало ожидать, для полигенетических минералов, образовавшихся в результате различных геохимических процессов, удалось подметить разницу в спектральном составе люминесцентного излучения. Это, несомненно, объясняется тесной зависимостью между спектрами люминесценции и примесями, входящими в состав минерала (естественно, они должны быть разными в различных геохимических условиях), что неоднократно подчеркивалось всеми авторами, работавшими над люминесценцией минералов.

Для того чтобы полученные данные имели по возможности объективный характер, мы исследовали максимально возможное количество образцов из различных советских и зарубежных месторождений разнообразного генезиса. Для облегчения сравнения распределения максимумов и минимумов интенсивностей в разных минералах и различных образцах одного и того же минерала они сведены в табл. I—IV.

К а л ь ц и т. Изучение спектров люминесценции кальцита было проведено на 15 разных образцах из различных месторождений (рис. 2). Кривые 1—9 отражают результаты, полученные для кальцитов гидротермального генезиса (месторождения СССР, Венгрии, Германии, Англии, Борнео), кривые 10—13 — спектральный состав люминесцентного излучения кальцитов гипергенного происхождения (в известняках, мергелях, из месторождений самородной серы) и, наконец, кривые 14—15 — кальцит, ассимилированный и перекристаллизованный в процессе формирования щелочных пегматитов. Соответственно среди фотометри-

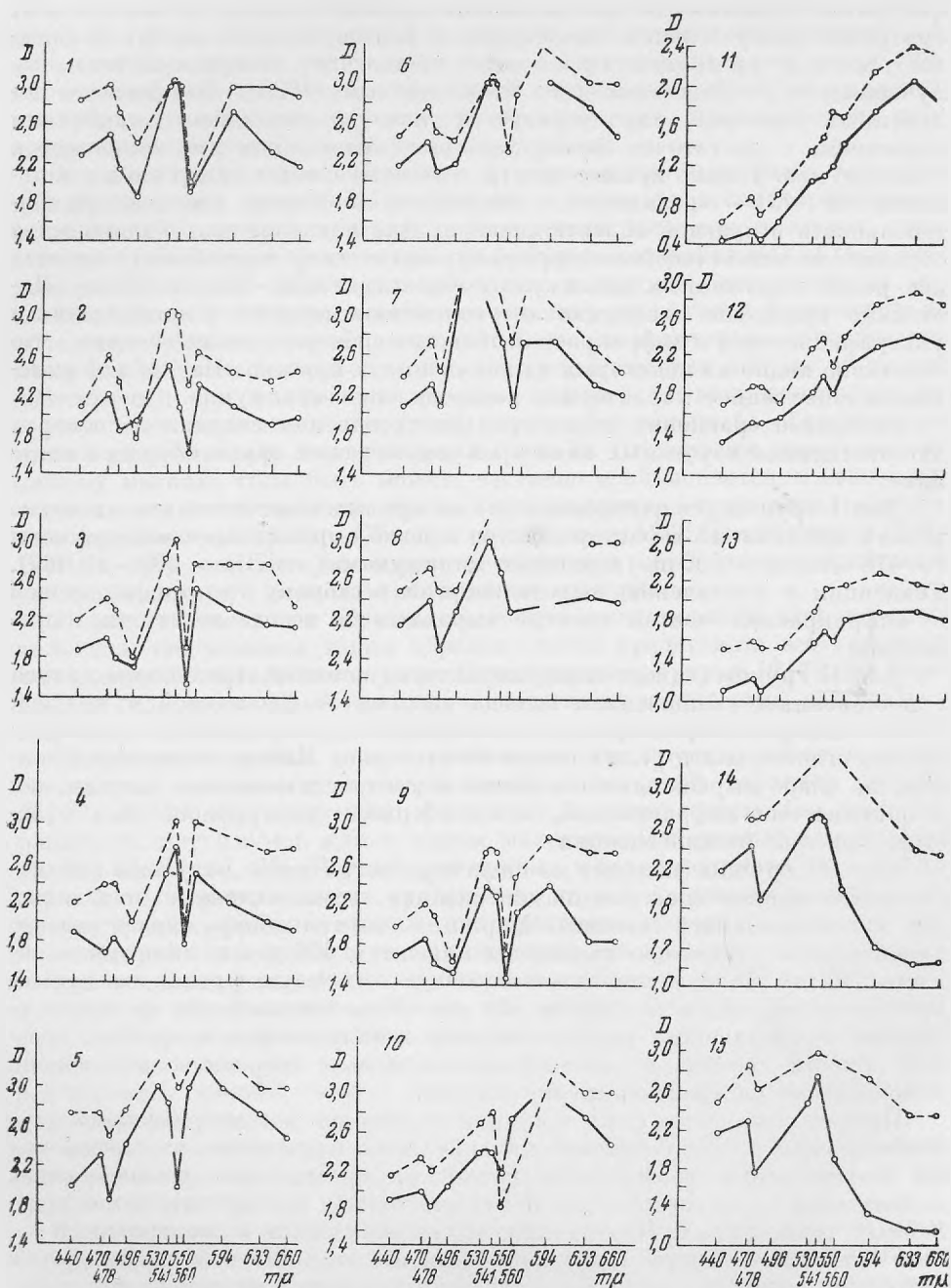


Рис. 2. Фотометрические кривые кальцита (1—15)

ческих кривых спектрального состава люминесценции кальцитов по конфигурации выделяются три различные группы. Однако детальное рассмотрение распределения максимумов и минимумов по спектру показывает, что все три группы имеют много общих черт. Вопреки данным, полученным В. Л. Левшиным и М. Н. Алленцовым (1936), большинство полученных спектров характеризуется ясно выраженным линейчатым строением, с достаточно четко улавливаемыми областями максимумов и минимумов. Только кривые спектров люминесценции гипергенных кальцитов (10—13) — «размытые», с тенденцией к общему уменьшению интенсивности в красной области спектра. Для подавляющего большинства образцов кальцита (особенно первой группы — гидротермальных) имеются два резко выраженных максимума в областях ≈ 478 —496 и ≈ 550 м μ . Постоянно выражена тенденция к увеличению энергии в направлении к ультрафиолетовой и инфракрасной областям спектра люминесценции, что отчетливо видно на некоторых из полученных кривых. Из табл. I выясняется собственное характерное распределение минимумов.

Интересно сравнение характеров распределения энергии в спектрах люминесценции изученных нами трех генетических групп образцов кальцита.

Для I группы (гидротермальные) на кривых отмечается относительно резкий, линейчатый характер спектра с резко выраженными максимумами (≈ 478 —496 и ≈ 550 м μ) и резкими минимумами (≈ 470 и ≈ 530 —540 м μ). Тенденция к увеличению выхода энергии в сторону ультрафиолетовой и инфракрасной частей спектра выражена не всегда достаточно определенно.

Для II группы (гипергенные) характерна плавная, «размытая» кривая с постепенным уменьшением выхода энергии от фиолетовой к красной части спектра. Характерные для кальцитов максимумы и минимумы сильно сглажены и в ряде случаев отсутствуют. Наблюдается определенная, но слабо выраженная тенденция к увеличению выхода энергии как в направлении инфракрасной, так особенно к ультрафиолетовой областям спектра люминесценции.

Для III группы (кальцит из щелочных пегматитов) получены фотометрические кривые спектров люминесценции, резко отличные от таковых для кальцитов иного генезиса. Характер спектра обнаруживает резкую линейчатость. Отчетливо выражены максимум 478 м μ и минимум в области 540 м μ . Совершенно отсутствует наиболее характерный для других кальцитов максимум в области 550 м μ . Намечаются очень резкая тенденция к увеличению выхода энергии в направлении к крайней красной области спектра и несомненное увеличение энергии в направлении к невидимой ультрафиолетовой области.

Приведенный нами фактический материал по фотометрическому изучению спектров люминесценции кальцита ясно показывает, что, несмотря на теоретическую возможность получения чрезвычайно разнообразных показателей, практически мы получаем только три достаточно определенных типа кривых. Несомненно, что интенсивность и спектральный состав люминесцентного излучения зависят от примесей люминофоров (которые, казалось, могут быть так многообразны), их положения в решетке минерала и других свойств, о чем уже сообщалось ранее (Барсанов и Шевелева, 1952, 1953). Однако в природных условиях специфика определенного геохимического процесса обуславливает фиксацию в данном кристаллохимическом соединении только определенного ограниченного набора атомов и ионов, чем и объясняются полученные результаты.

Говорить определенно, какие это атомы и ионы, на настоящем этапе

работы преждевременно, так как для этого нужна очень большая аналитическая работа, к которой мы приступили. Однако для нас уже и сейчас ясно, что даже качественные фотометрические кривые люминесцентного изучения кальцита (а также, вероятно, и других минералов) могут служить новым диагностическим критерием не только в расшифровке самого минерального вида, но, что гораздо важнее, того геохимического процесса, в котором данный минерал образовался.

А р а г о н и т. Для сравнения с изученными спектрами люминесценции кальцита представляло большой интерес провести параллельное исследование спектров арагонита. Вследствие того что арагонит представляет собой менее устойчивую диморфную модификацию CaCO_3 и возможен полный или частичный переход его в кальцит, некоторые из исследованных образцов, вызывавших сомнение, мы изучали дополнительно оптически. Однако полной уверенности, что в некоторых образцах не наступил частичный переход в кальцит, у нас нет (так как мы не делали дебаеграмм); это, по нашему мнению, и могло вызвать некоторую неточность получившихся у нас данных по исследованию 11 образцов арагонита из различных месторождений (рис. 3). Оговоримся сразу, что, по нашему мнению, этим, быть может, частично и объясняется в некоторых случаях полное совпадение данных для кальцита и арагонита, полученных другими авторами (Левшин и Аленцов, 1936, Пилипенко, 1936, 1937, и др.), так как последние не приводят объективных критериев, указывающих, что исследовался именно арагонит.

Исследованные нами образцы арагонита, так же как и при изучении кальцита, подбирались таким образом, чтобы представить все характерные для него генетические случаи. Таким образом, кривые 16, 18, 20, 21 отражают гидротермальный тип (горячие источники и эпитермы), остальные — тип зоны окисления, кору выветривания ультраосновных пород и т. д.

Полученные кривые можно разбить на две группы: спектры люминесценции, имеющие ясно выраженный линейчатый характер (кривые 16, 17, 18, 20, 21), и спектры «размытые», дающие кривые без резко выраженных максимумов или с одним максимумом и минимумом (кривые 19, 22, 23, 24, 25, 26). Первый тип кривых в большинстве случаев характерен для гидротермальных арагонитов, второй — для гипергенных. По конфигурации оба типа кривых для арагонита весьма напоминают первый и второй типы кривых, описанных выше для кальцита. В кривых первого типа хорошо выражены максимумы в области ≈ 496 и 550 м μ (что характерно для кальцита, а также, как увидим ниже, и для многих других карбонатов). Для кривых арагонита второго типа обнаруживается такое же, как и для кальцита, постепенное уменьшение энергии в направлении к красной области спектра, с редко (для арагонита) выраженными максимумами в области ≈ 550 м μ .

Однако, если более внимательно проанализировать полученные фотометрические кривые и сводную табл. II максимумов и минимумов, то для арагонита намечаются следующие отличия:

а) для первого типа кривых характерен гораздо более резкий минимум в области ≈ 470 м μ и резкий, почти не выраженный на кривых для кальцита минимум в области $\approx 594 - 633$ м μ . Последний минимум в отличие от кальцита резко выражен и в некоторых кривых арагонита второго типа (24, 25);

б) интересно, что на кривых некоторых арагонитов гипергенного генезиса (второй тип кривых) наблюдается характерный максимум ≈ 550 м μ только для люминесценции, возбуждаемой ультрафиолетом λ 3650 А (см. рис. 3, пунктирная линия), в то время как кривая от излучения

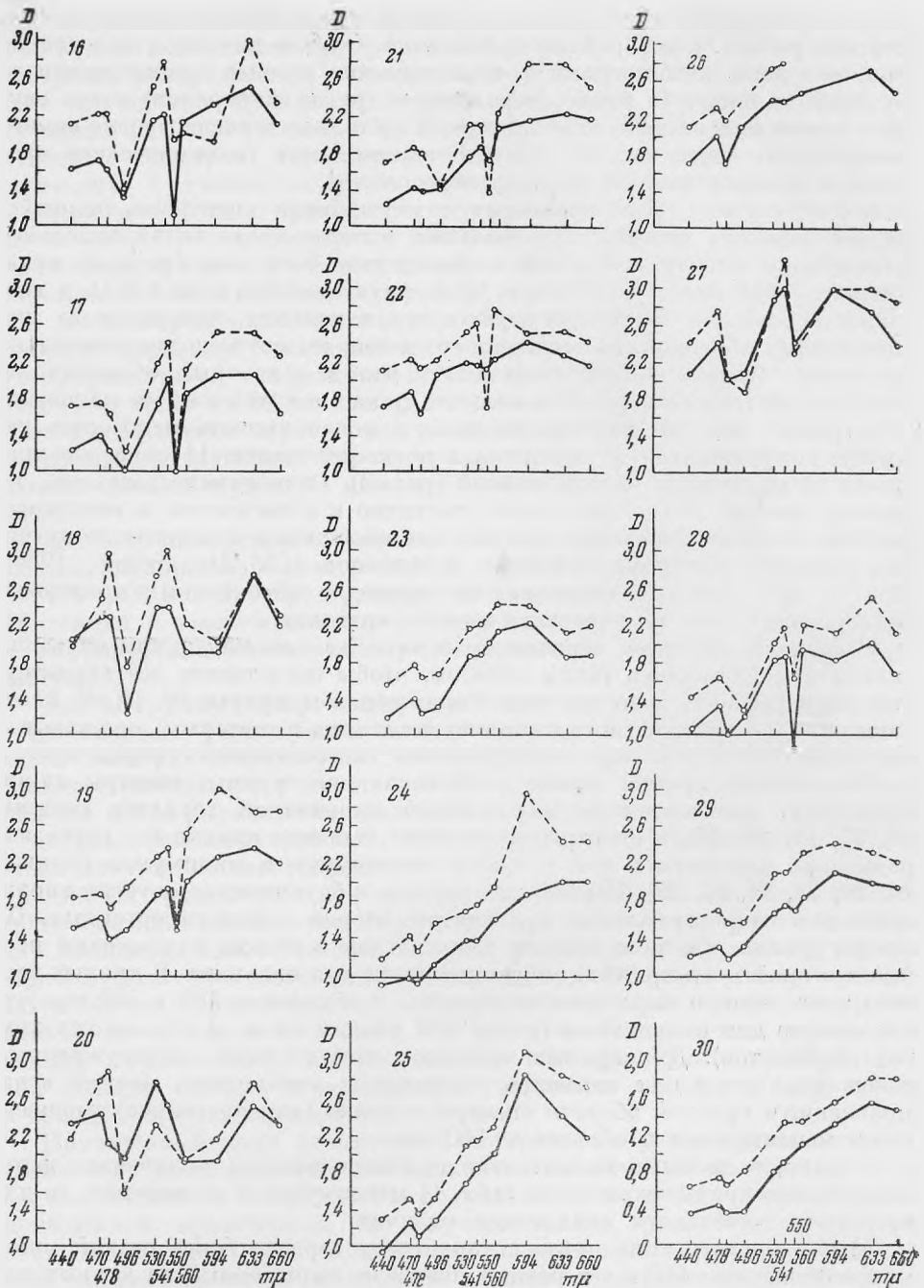


Рис. 3. Фотометрические кривые арагонита (16—26) и стронцианита (27—30)

λ 3200—2300 Å (сплошная линия) сохраняет типичный для этого вида «размытый» характер.

Изложенные результаты не позволяют сделать в отношении арагонита столь же четкие выводы, какие были возможны при сопоставлении фото-

метрических результатов, полученных для кальцита. Однако ясно, что арагонит в большинстве случаев, несмотря на значительное сходство в спектре люминесценции с кальцитом, может быть отличим от последнего. Наибольшее сходство наблюдается в кривых спектра люминесценции арагонита второго типа и гипергенного кальцита, что нам кажется вполне закономерным, так как последний часто образуется в тех же геохимических условиях, что и арагонит. Это обуславливает общность в примесях-люминогенах и, естественно, ведет к значительной аналогии и спектрального состава высвечивания. Как увидим дальше, значительная аналогия наблюдается также с фотометрическими кривыми, полученными для стронциевых кальцитов; это дает нам право говорить о том, что наличие люминогена стронция характерно для кривых «размытого» типа, полученных при изучении как кальцита, так и арагонита. Геохимическая характерность стронция для гипергенных процессов не оставляет сомнения. Вообще же большая сложность кривых люминесцентного свечения, полученных для большинства кальцитов и арагонитов, позволяет утверждать вероятное наличие комплекса люминогенов, по крайней мере марганца, стронция, редких земель и органических веществ. Разные количественные сочетания этих люминогенов, характерные для различных геохимических процессов, и обуславливают наблюдавшиеся различия в распределении энергии в спектре люминесцентного свечения.

Стронцианит. Этот редкий минерал мы исследовали всего лишь в четырех образцах, два из которых (см. рис. 3, кривые 27 и 28) являются типичными стронцианитами из своеобразных гидротермальных месторождений Англии и Германии. Остальные образцы (рис. 3, кривые 29, 30) — из месторождений СССР — вероятно, представляют собой стронциевые кальциты и взяты из прожилков гипергенного происхождения в известняках. Конфигурация первых двух кривых (27, 28) близко напоминает конфигурацию кривых первого типа, полученных на образцах кальцита и арагонита. Что касается последних двух кривых (29, 30), то они совершенно аналогичны кривым гипергенных кальцитов. Это и побудило нас произвести дополнительное химическое испытание, которое показало, что образцы действительно представляют собой кальцит, обогащенный стронцием. Более подробное сопоставление распределения энергии по видимой части спектра может быть сделано при помощи табл. II, что дает возможность убедиться в справедливости проводимых выше аналогий.

Магнезит, витерит, сода. Из группы карбонатов щелочных земель и щелочей нами были фотометрически изучены еще три минерала — $MgCO_3$, $BaCO_3$ и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. При массовом изучении фотолюминесценции минералов (Барсанов и Шевелева, 1953) было установлено, что магнезит обладает неустойчивой люминесценцией, т. е. многие образцы этого минерала не обнаруживают свечения. Это объяснялось нами возможным загрязнением минерала железом (в форме $FeCO_3$), которое, по нашему мнению, вопреки данным П. П. Пилипенко (1936), является для карбонатов резким гасителем люминесценции. Полученные фотометрические кривые спектров люминесценции магнезита (рис. 4) обнаруживают некоторые отличия от кривых кальцита, арагонита и стронцианита. Спектр люминесценции магнезита обнаруживает как бы промежуточный характер между арагонитом и кальцитом. Имеется характерный резкий максимум в области ≈ 550 $m\mu$, область максимума $\approx 478-496$ $m\mu$ значительно размыта. Наблюдается общая тенденция к уменьшению энергии по направлению к красной части спектра, с широким минимумом в области $\approx 594-633$ $m\mu$. Все эти обстоятельства указывают, вероятно, на наличие в магнезите сложного комплекса люминогенов (находящихся

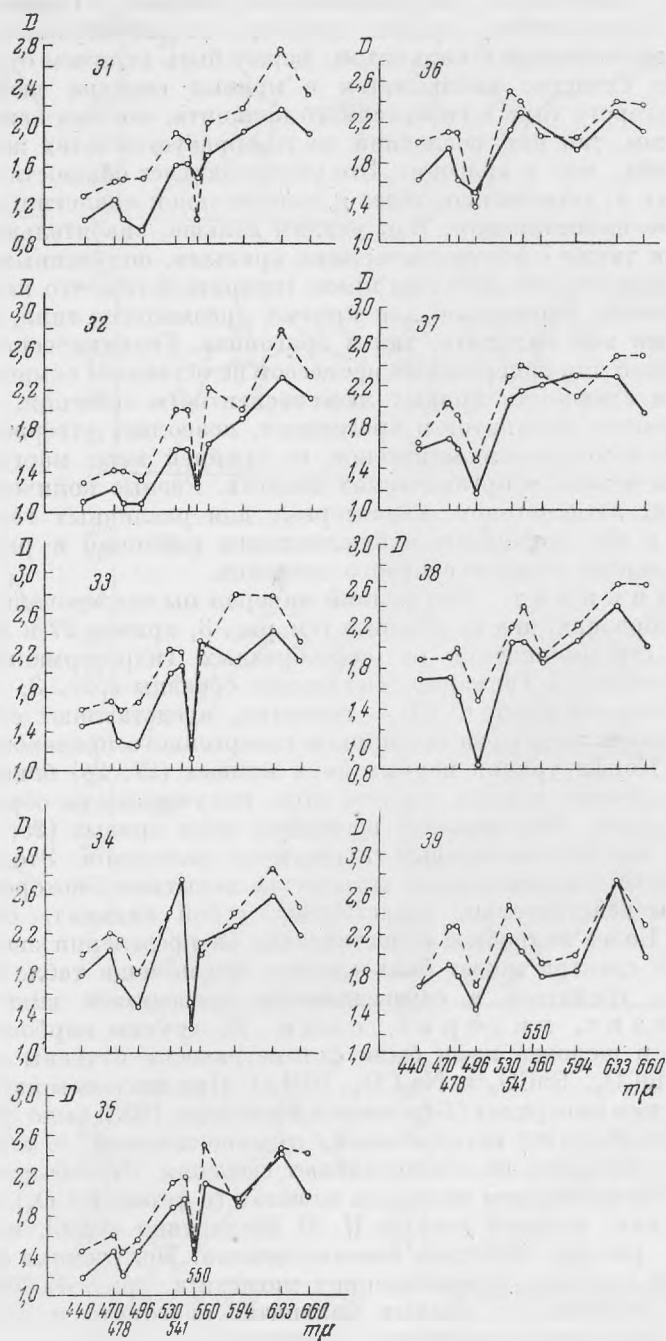


Рис. 4. Фотометрические кривые магнезита (31—35), витеррита (36—38) и соды (39)

и в кальците, и в арагоните), несмотря на то, что генезис образцов магнезита, взятых из разных месторождений СССР, в общем однотипен — гипергенный.

Интересные данные получены для витерита (рис. 4, кривые 36, 37, 38). Несмотря на то, что образцы взяты из различных месторождений СССР, для них получены аналогичные кривые спектрального состава люминесценции, отличные от всех ранее рассмотренных кривых других карбонатов. Прежде всего характерно отсутствие типичного максимума в области 550 м μ и, наоборот, резко выражен максимум \sim 478—496 м μ . Слабый максимум (сдвинутый на кривой 38) наблюдается в области \sim 594 м μ . Все эти признаки, равно как и детали в распределении энергии по спектру (табл. III) делают фотометрическую кривую витерита оригинальной, позволяющей даже по этому признаку отличать витерит от других родственных ему карбонатов. Это же указывает на отсутствие в нем люминогена (быть может, марганца?), вызывающего появление столь характерного для спектра люминесценции других карбонатов максимума в области \sim 550 м μ .

Значительной оригинальностью отличается спектр люминесценции исследованного образца соды (рис. 4, кривая 39), являющейся отложением содовых озер. Фотометрическая кривая указывает на линейный характер спектра с тремя хорошо выраженными минимумами в областях \sim 470, 530 и 633 м μ . Характерный максимум в области 496 м μ и размытый максимум \sim 550—594 м μ дополняют характеристику спектра этого минерала. Более или менее равномерное распределение интенсивностей по всем областям видимого спектра обуславливает видимую «белую» люминесценцию соды (Барсанов и Шевелева, 1953).

Смитсонит, церуссит, фосгенит, гидроцинкит. Фотометрические измерения распределения энергии в спектре люминесценции были проведены нами также для ряда минералов, представляющих собой простые и сложные карбонаты некоторых тяжелых металлов — свинца и цинка. Из цинковых карбонатов представляло интерес сравнение спектров смитсонита и гидроцинкита — минералов, типичных для зоны окисления полиметаллических месторождений, часто встречающихся вместе и иногда трудно отличимых друг от друга. Полученные кривые для смитсонита (рис. 5, кривые 40—44) имеют линейчатый характер с ясно выраженными максимумами и минимумами, но они несколько разнятся друг от друга. Так, на кривых 40 и 41 ясно видны характерные для кальцита и некоторых других карбонатов резкие максимумы в области \sim 550 м μ , в то время как на остальных кривых эти максимумы отсутствуют. Возможно, что в первых двух случаях мы имели материал, загрязненный примесью карбонатов кальция.

Для всех образцов смитсонита оказывается очень характерным резко выраженный максимум в области \sim 496 м μ и «размытый» слабый максимум \sim 560—594 м μ . По сравнению с кривыми смитсонита полученные для гидроцинкита кривые (рис. 5, кривые 53, 54, 55) отличаются некоторыми особенностями. Весь видимый спектр люминесценции имеет более размытый характер с наибольшим выходом энергии в направлении к коротковолновой части. Максимум в области 550 м μ в общем отсутствует, зато имеется резко выраженный минимум в области \sim 633 м μ . Характерный для смитсонита максимум в области \sim 496 м μ у гидроцинкита размыт и выражен значительно слабее. Таким образом, в спектрах люминесценции смитсонита и гидроцинкита наблюдается некоторая разница, что сказывается, естественно, и на различии в цветовом эффекте люминесценции (Барсанов и Шевелева, 1953).

Исследования спектров люминесценции церуссита и фосгенита (рис. 5, кривые 45—49 и 50—52) показали, что для фотометрических кривых этих минералов и других карбонатов не удается установить резкие

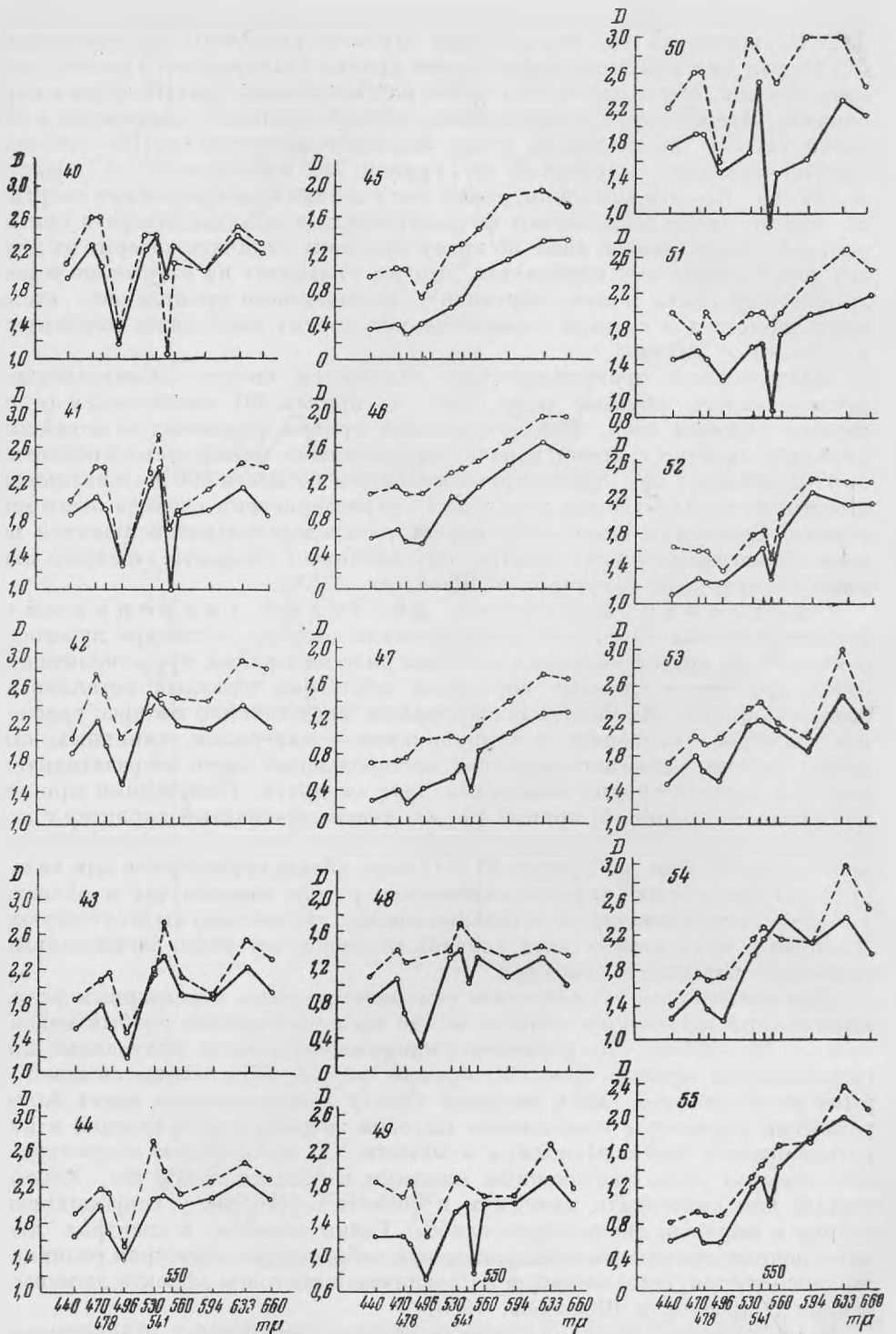


Рис. 5. Фотометрические кривые смитсонита (40—44), перуссита (45—49), фергусонита (50—52) и гидроцинкита (53—55)

отличия. Кривые церуссита носят разнообразный характер; так, кривые 45—47 имеют более размытые спектры, а кривые — 48, 49 линейчатые. На последних кривых резко выражены максимумы в области ≈ 496 м μ и слабо — в области ≈ 550 м μ . То же в общем наблюдается и для кривых фосгенита (табл. IV); правда, в них более выражены линейчатый характер спектра и типичный максимум ≈ 550 м μ .

Изложенный материал представляет первую попытку качественного подхода к анализу цветового спектрального состава люминесцентного излучения при использовании некоторых экспериментальных данных физического исследования минералов. На необходимость такого подхода к изучению люминесцентного эффекта, возбуждаемого в минералах, обратил в свое время внимание В. Л. Левшин (Левшин и Аленцов, 1936), но, к сожалению, он не продолжил начатые в этом направлении работы. Вместе с тем тонко поставленный количественный физический эксперимент становится все более необходимым для дальнейшего развития минералогии.

Проведенная нами работа показывает, что даже использование сравнительно простых физических приемов в исследовании люминесценции минералов может дать необходимый и ценный фактический материал. Уже на первом этапе исследования стало ясно, что спектральная характеристика люминесценции минералов представляет собой ту величину, которая может дать объективные критерии для сравнительной оценки фотолюминесцентных свойств минералов, а также служить дополнительными константами при их диагностике, а в ряде случаев и способствовать расшифровке геохимических условий образования полигенетических минералов. В данной работе мы сознательно обходим еще один важнейший вопрос: что является причиной изменения в распределении энергии по спектру люминесцентного излучения, т. е. как и какие атомы и ионы-примеси влияют на появление максимумов и минимумов в определенных областях излучения и как на это же качество влияет сама энергетическая система основного вещества минерала — его кристаллохимическая структура. Ответ на этот вопрос можно дать лишь после проведения очень большой и тщательной физико-химической работы, которая явится следующим этапом наших исследований.

Однако уже и сейчас ясно из имеющихся литературных данных (Барсанов и Шевелева, 1953, Пилипенко, 1936, 1937) и проведенных нами предварительных исследований, что спектры люминесценции минералов вызываются примесями не одного, а по крайней мере двух-трех активаторов, не считая сенсibiliзирующих атомов или ионов, к которым для карбонатов относятся Mn, Sr, TR, вероятно, Zn, Pb, Tl и органические молекулы. Несомненно также, что возможности геохимической миграции этих люминофоров в разных генетических процессах различны. Это скажется на характерном изменении люминесцентных свойств для минералов различного генезиса, как, например, для кальцита и, вероятно, для многих других полигенетических минералов. Кроме того, мы считаем необходимым обратить внимание на то, что и сама структура решетки, несомненно во взаимосвязи с примесями-люминогенами, является важным фактором, меняющим спектральный состав люминесцентного излучения. Свидетельством этого служит появление сходства в спектрах изученных арагонита и кальцита, причем сходство это мы склонны объяснить не только действием одинаковых люминогенов, но и осуществляющимся переходом арагонитов в кальцит.

ПРИЛО

Распределение энергии в спектре

№ фото- метриче- ских кривых ¹	Название минерала	Длина волны возбуждающе- го источника, А	Максимумы в единицах						
			440	470	478	496	530	541	550
1	Кальцит	3600	2,87	—	—	<u>2,40</u>	—	—	<u>2,00</u>
		3200—2800	2,30	—	—	<u>1,85</u>	—	—	<u>1,92</u>
2	»	3600	2,30	—	—	<u>1,75</u>	—	—	<u>2,30</u>
		3200—2800	1,92	—	<u>1,83</u>	—	—	—	<u>1,62</u>
3	»	3600	2,20	—	—	<u>1,80</u>	—	—	<u>1,90</u>
		3200—2800	1,90	—	—	<u>1,70</u>	—	—	<u>1,52</u>
4	»	3600	2,20	—	—	<u>2,75</u>	—	—	<u>1,92</u>
		3200—2800	—	2,10	—	<u>1,62</u>	—	—	<u>1,80</u>
5	»	3600	—	—	<u>2,50</u>	—	—	—	<u>3,00</u>
		3200—2800	2,00	—	<u>1,85</u>	—	—	—	<u>2,00</u>
6	»	3600	2,45	—	—	<u>2,40</u>	—	—	<u>2,30</u>
		3200—2800	2,15	—	<u>2,10</u>	—	—	—	—
7	»	3600	2,40	—	<u>2,45</u>	—	—	—	<u>2,75</u>
		3200—2800	2,10	—	<u>2,10</u>	—	—	—	<u>2,15</u>
8	»	3600	2,50	—	<u>2,50</u>	—	—	—	—
		3200—2800	2,15	—	<u>1,90</u>	—	—	—	<u>2,30</u>
9	»	3600	2,00	—	—	<u>1,62</u>	—	—	<u>1,70</u>
		3200—2800	1,70	—	—	<u>1,54</u>	—	—	<u>1,47</u>
10	»	3600	2,15	—	<u>2,20</u>	—	—	—	<u>2,20</u>
		3200—2800	1,92	—	<u>1,85</u>	—	—	—	<u>1,85</u>
11	»	3600	0,65	—	<u>0,72</u>	—	—	—	—
		3200—2800	0,46	—	<u>0,45</u>	—	—	—	—
12	»	3600	1,75	—	—	<u>1,75</u>	—	—	<u>2,12</u>
		3200—2800	1,37	—	<u>1,54</u>	—	—	—	<u>1,85</u>
13	»	3600	1,54	—	<u>1,54</u>	—	—	—	<u>1,62</u>
		3200—2800	1,10	—	<u>1,10</u>	—	—	—	—
14	»	3600	—	—	—	—	—	—	—
		3200—2800	2,20	—	<u>1,92</u>	—	—	—	—
15	»	3600	2,50	—	<u>2,65</u>	—	—	—	—
		3200—2800	2,17	—	<u>1,80</u>	—	—	—	—

¹ Номера фотометрических кривых соответствуют номерам кривых рис. 2. Пунктирные линии на рис. 2—5 отвечают длинам волн 3600 А, а сплошные—3200—2800 А.

Ж Е И Я

Таблица I

люминесценции образцов кальцита

$D = -\lg_{10} \frac{I}{I_0}$ мк				Минимумы в единицах $D = -\lg_{10} \frac{I}{I_0}$ мк											
560	594	633	660	440	470	478	496	530	541	550	560	594	633	660	
—	—	—	2,87	—	3,00	—	—	> 3,00	—	—	—	3,00	—	—	
—	—	—	2,17	—	2,50	—	—	3,00	—	—	—	2,75	—	—	
—	—	2,35	—	—	2,60	—	—	3,00	—	—	2,70	—	—	—	
—	—	1,85	—	—	2,20	—	—	2,50	—	—	2,30	—	—	—	
—	—	—	2,50	—	2,40	—	—	—	3,00	—	2,75	—	—	—	
—	—	—	2,10	—	2,00	—	—	2,50	—	—	2,50	—	—	—	
—	—	—	—	—	2,40	—	—	—	3,00	—	> 3,00	—	—	—	
—	—	—	1,92	—	—	1,85	—	—	2,75	—	2,50	—	—	—	
—	—	—	3,00	—	—	—	—	—	—	—	> 3,00	—	—	—	
—	—	—	2,50	—	2,30	—	3,00	—	—	—	> 3,00	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	> 3,00	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	2,45	—	—	—	—	3,00	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	2,45	—	2,75	—	> 3,00	—	—	—	> 3,00	—	—	—	
—	—	—	2,20	—	2,30	—	> 3,00	—	—	—	2,75	—	—	—	
—	—	—	—	—	2,75	—	—	> 3,00	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	2,40	—	2,40	—	—	3,00	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	2,75	—	2,20	—	—	2,75	—	—	—	2,90	—	—	
—	—	—	1,85	—	1,85	—	—	2,40	—	—	—	2,40	—	—	
—	—	—	3,00	—	2,35	—	—	—	2,80	—	—	> 3,00	—	—	
—	—	—	2,50	—	2,00	—	—	2,40	—	—	2,75	—	—	—	
—	—	—	2,30	—	0,90	—	—	—	—	1,75	—	—	2,40	—	
—	—	—	1,80	—	0,54	—	—	—	—	—	—	—	2,05	—	
—	—	—	2,75	—	1,92	—	—	—	2,40	—	2,40	—	2,87	—	
—	—	—	2,30	—	1,55	—	—	—	2,00	—	2,10	—	2,40	—	
—	—	—	2,15	—	1,62	—	—	—	2,15	—	—	2,30	—	—	
—	—	—	1,85	—	1,23	—	—	—	1,70	—	—	1,92	—	—	
—	—	2,45	—	—	—	—	—	> 3,00	—	—	—	—	—	—	
—	—	1,28	—	—	2,45	—	—	2,75	—	—	—	—	—	—	
—	—	2,40	—	—	2,87	—	—	—	3,00	—	—	—	—	—	
—	—	1,25	—	—	2,30	—	—	—	2,75	—	—	—	—	—	

Распределение энергии в спектре люминесценции

№ фото- метриче- ских кривых ¹	Название минерала	Длина волн возбуждаю- щего источника, Å	Максимумы в единицах						
			440	470	478	496	530	541	550
16	Арагонит	3650	2,10	—	—	<u>1,38</u>	—	—	<u>1,92</u>
		3200—2800	1,62	—	—	<u>1,30</u>	—	—	<u>1,12</u>
17	»	3650	1,70	—	—	<u>1,19</u>	—	—	<u>1,10</u>
		3200—2800	1,23	—	—	<u>1,02</u>	—	—	<u>1,02</u>
18	»	3650	2,00	—	—	<u>1,75</u>	—	—	—
		3200—2800	2,05	—	—	<u>1,26</u>	—	—	—
19	»	3650	1,80	—	<u>1,70</u>	—	—	—	<u>1,50</u>
		3200—2800	1,48	—	<u>1,37</u>	—	—	—	<u>1,47</u>
20	»	3650	2,15	—	—	<u>1,54</u>	—	—	—
		3200—2800	2,30	—	—	<u>1,92</u>	—	—	—
21	»	3650	1,70	—	—	<u>1,42</u>	—	—	<u>1,37</u>
		3200—2800	1,23	—	<u>1,37</u>	—	—	—	<u>1,70</u>
22	»	3650	2,10	—	<u>2,12</u>	—	—	—	<u>1,70</u>
		3200—2800	1,70	—	<u>1,62</u>	—	—	—	<u>2,10</u>
23	»	3650	1,54	—	<u>1,62</u>	—	—	—	—
		3200—2800	1,17	—	<u>1,23</u>	—	—	<u>1,85</u>	—
24	»	3650	1,19	—	<u>1,30</u>	—	—	—	—
		3200—2800	0,95	—	<u>0,95</u>	—	—	<u>1,42</u>	—
25	»	3650	1,30	—	<u>1,35</u>	—	—	—	—
		3200—2800	0,95	—	<u>1,12</u>	—	—	—	—
26	»	3650	2,10	—	<u>2,17</u>	—	—	—	—
		3200—2800	1,70	—	<u>1,17</u>	—	—	<u>2,40</u>	—
27	Стронцианит	3650	2,40	—	—	<u>1,85</u>	—	—	<u>2,30</u>
		3200—2800	2,05	—	<u>2,00</u>	—	—	—	<u>2,40</u>
28	»	3650	1,40	—	—	<u>1,26</u>	—	—	<u>1,58</u>
		3200—2800	1,07	—	<u>1,00</u>	—	—	—	<u>0,86</u>
29	»	3650	1,65	—	<u>1,62</u>	—	—	—	—
		3200—2800	1,26	—	<u>1,26</u>	—	—	—	<u>1,75</u>
30	»	3650	0,65	—	<u>0,65</u>	—	—	—	—
		3200—2800	0,35	—	<u>0,35</u>	—	—	—	—

¹ Номера фотометрических кривых соответствуют номерам кривых рис. 3.

Распределение энергии в спектре люминесценции

№ фото- метриче- ских кри- вых ¹	Название минерала	Длина волн воз- буждающего ис- точника, Å	Максимумы в единицах							
			440	470	478	496	530	541	550	560
31	Магнезит	3650	1,32	—	—	1,47	—	—	1,07	—
		3200—2800	1,07	—	—	0,95	—	—	1,47	—
32	»	3650	1,30	—	—	1,30	—	—	1,25	—
		3200—2800	1,12	—	—	1,10	—	—	1,23	—
33	»	3650	1,62	—	1,62	—	—	—	1,26	—
		3200—2800	1,47	—	—	1,26	—	—	1,15	—
34	»	3650	2,00	—	—	1,80	—	—	1,54	—
		3200—2800	1,80	—	—	1,47	—	—	1,26	—
35	»	3650	1,47	—	1,47	—	—	—	1,54	—
		3200—2800	1,19	—	1,23	—	—	—	1,40	—
36	Витерит	3650	2,00	—	—	1,35	—	—	—	—
		3200—2800	1,62	—	—	1,47	—	—	—	—
37	»	3650	1,65	—	—	1,47	—	—	—	—
		3200—2800	1,60	—	—	1,12	—	—	—	—
38	»	3650	1,90	—	—	1,47	—	—	—	—
		3200—2800	1,70	—	—	0,83	—	—	1,86	—
39	Сода	3650	1,70	—	—	1,70	—	—	—	1,92
		3200—2800	1,70	—	—	1,47	—	—	—	1,80

¹ Номера фотометрических кривых соответствуют номерам кривых рис. 4.

Таблица III

образцов магнезита, витерита и соды

$D = -\lg_{10} \frac{I}{I_0}$ мμ			Минимумы в единицах $D = -\lg_{10} \frac{I}{I_0}$ мμ										
594	633	660	440	470	478	496	520	541	550	560	594	633	660
—	—	2,30	—	1,45	—	—	<u>1,92</u>	—	—	<u>2,00</u>	—	<u>2,75</u>	—
—	—	1,92	—	<u>1,26</u>	—	—	<u>1,62</u>	—	—	<u>1,70</u>	—	<u>2,15</u>	—
—	—	2,30	—	1,40	—	—	<u>2,00</u>	—	—	<u>2,20</u>	—	<u>2,75</u>	—
—	—	2,10	—	<u>1,23</u>	—	—	<u>1,62</u>	—	—	<u>1,66</u>	—	<u>2,30</u>	—
—	—	2,30	—	1,70	—	—	<u>2,20</u>	—	—	2,20	2,75	—	—
2,10	—	2,12	—	<u>1,54</u>	—	—	—	<u>2,05</u>	—	<u>2,30</u>	—	<u>2,40</u>	—
—	—	2,50	—	<u>2,20</u>	—	—	—	<u>2,75</u>	—	—	—	<u>2,87</u>	—
—	—	2,20	—	<u>2,05</u>	—	—	—	<u>2,75</u>	—	—	—	<u>2,62</u>	—
<u>1,92</u>	—	—	—	<u>1,62</u>	—	—	—	<u>2,20</u>	—	<u>2,50</u>	—	<u>2,50</u>	—
<u>2,00</u>	—	—	—	<u>1,47</u>	—	—	—	<u>2,00</u>	—	<u>2,15</u>	—	<u>2,45</u>	—
<u>2,00</u>	—	2,35	—	—	<u>2,10</u>	—	—	<u>2,40</u>	—	—	—	<u>2,40</u>	—
<u>1,92</u>	—	2,10	—	<u>1,92</u>	—	—	<u>2,10</u>	—	—	—	—	<u>2,30</u>	—
<u>2,10</u>	—	—	—	<u>2,05</u>	—	—	—	<u>2,40</u>	—	—	—	<u>2,50</u>	—
—	—	1,92	—	<u>1,70</u>	—	—	—	—	—	—	<u>2,30</u>	—	—
—	—	2,62	—	—	<u>2,00</u>	—	—	<u>2,40</u>	—	—	—	<u>2,62</u>	—
—	—	2,00	—	<u>1,70</u>	—	—	—	<u>2,05</u>	—	—	—	<u>2,40</u>	—
—	—	2,30	—	<u>2,30</u>	—	—	<u>2,50</u>	—	—	—	—	<u>2,75</u>	—
—	—	2,00	—	<u>1,92</u>	—	—	<u>2,20</u>	—	—	—	—	<u>2,75</u>	—

Распределение энергии в спектре люминесценции образцов

№ фото- метриче- ских кри- вых ¹	Название минерала	Длина волн возбуждаю- щего источни- ка, А	Максимум в единицах							
			440	470	478	496	530	541	550	560
40	Смитсонит	3600	2,10	—	—	1,34	—	—	1,05	—
		3200—2800	1,92	—	—	1,17	—	—	1,92	—
41	»	3600	1,85	—	—	1,30	—	—	1,70	—
		3200—2800	1,70	—	—	1,30	—	—	1,00	—
42	»	3600	2,00	—	—	2,00	—	—	—	—
		3200—2800	1,85	—	—	1,47	—	—	—	—
43	»	3600	1,88	—	—	1,47	—	—	—	—
		3200—2800	1,54	—	—	1,19	—	—	—	—
44	»	3600	1,92	—	—	1,54	—	—	—	2,15
		3200—2800	1,66	—	—	1,40	—	—	—	2,00
45	Церуссит	3600	0,95	—	—	0,72	—	—	—	—
		3200—2800	0,36	—	0,30	—	—	—	—	—
46	»	3600	1,10	—	—	1,10	—	—	—	—
		3200—2800	0,60	—	—	0,54	—	1,00	—	—
47	»	3600	—	—	—	—	—	0,95	—	—
		3200—2800	0,28	—	0,25	—	—	—	0,37	—
48	»	3600	1,70	—	—	—	—	—	—	—
		3200—2800	1,43	—	—	0,90	—	—	1,62	—
49	»	3600	—	—	—	1,26	—	—	—	—
		3200—2800	—	—	—	0,75	—	—	0,83	—
50	Фосгенит	3600	2,20	—	—	1,54	—	—	—	2,50
		3200—2800	1,75	—	—	1,47	—	—	0,86	—
51	»	3600	—	1,72	—	1,72	—	—	1,88	—
		3200—2800	1,47	—	—	1,23	—	—	0,90	—
52	»	3600	—	—	—	1,40	—	—	1,54	—
		3200—2800	1,12	—	1,25	—	—	—	1,30	—
53	Гидроцинкит	3600	1,70	—	1,92	—	—	—	—	—
		3200—2800	1,47	—	—	1,50	—	—	—	—
54	»	3600	1,40	—	—	1,70	—	—	—	—
		3200—2800	1,26	—	—	1,23	—	—	—	—
55	»	3600	0,82	—	0,90	—	—	—	—	—
		3200—2800	0,60	—	0,60	—	—	—	1,02	—

¹ Номера фотометрических кривых соответствуют номерам кривых рис. 5.

Таблица II

смитсонита, деруссита, фосгенита и гидроцинкита

$D = -\lg_{10} \frac{I}{I_0} \text{ м}\mu$			Минимум в единицах $D = -\lg_{10} \frac{I}{I_0} \text{ м}\mu$										
594	633	660	440	470	478	496	530	541	550	560	594	633	660
2,00	—	2,30	—	2,62	—	—	—	2,40	—	—	—	2,50	—
2,00	—	2,20	—	2,30	—	—	—	2,40	—	—	—	2,40	—
—	—	2,40	—	2,40	—	—	—	2,75	—	—	—	2,17	—
—	—	1,85	—	2,05	—	—	—	2,40	—	—	—	1,92	—
2,40	—	2,75	—	2,75	—	—	—	2,50	—	—	—	2,87	—
2,10	—	2,10	—	2,20	—	—	2,50	—	—	—	—	2,35	—
1,88	—	2,30	—	—	2,15	—	—	2,75	—	—	—	2,50	—
1,85	—	1,92	—	1,80	—	—	—	2,35	—	—	—	2,20	—
—	—	2,30	—	2,20	—	—	2,75	—	—	—	—	2,50	—
—	—	2,10	—	2,00	—	—	—	2,40	—	—	—	2,30	—
—	—	—	—	1,05	—	—	—	—	—	—	1,85	—	—
—	—	—	—	0,40	—	—	—	—	—	—	—	1,35	—
—	—	—	—	1,19	—	—	—	—	—	—	—	2,00	—
—	—	1,54	—	0,70	—	—	1,07	—	—	—	—	1,70	—
—	—	1,62	—	—	—	0,95	—	—	—	—	—	1,70	—
—	—	—	—	0,38	—	—	—	0,65	—	0,83	—	1,24	—
—	—	1,92	—	2,00	—	—	—	2,30	—	—	—	2,30	—
—	—	1,62	—	1,68	—	—	—	2,00	—	—	—	1,92	—
—	—	1,80	—	—	1,85	—	1,92	—	—	—	—	2,30	—
—	—	1,62	—	1,23	—	—	—	1,62	—	—	—	1,92	—
—	—	2,45	—	2,62	—	—	3,00	—	—	—	—	3,00	—
—	—	2,12	—	1,92	—	—	—	2,50	—	—	—	2,30	—
—	—	2,50	—	—	2,00	—	—	2,00	—	—	—	2,75	—
—	—	—	—	1,57	—	—	—	1,65	—	—	—	—	2,20
—	—	2,40	—	—	—	—	—	1,85	—	—	2,45	—	—
—	—	2,15	—	1,30	—	—	—	1,66	—	—	2,30	—	—
2,00	—	2,30	—	2,00	—	—	—	2,40	—	—	—	3,00	—
1,85	—	2,15	—	1,80	—	—	—	2,20	—	—	—	2,50	—
2,10	—	2,50	—	1,75	—	—	—	2,30	—	—	—	3,00	—
2,10	—	2,00	—	1,54	—	—	—	—	—	2,40	—	2,40	—
1,75	—	2,15	—	0,95	—	—	—	—	—	1,70	—	2,40	—
—	—	1,88	—	0,75	—	—	—	1,35	—	—	—	2,05	—

ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П. и Шевелева В. А. Материалы по изучению люминесценции минералов. Труды Минер. музея АН СССР, вып. 4, 1952.
- Барсанов Г. П. и Шевелева В. А. Материалы по изучению люминесценции минералов. II. Карбонаты. Труды Минер. музея АН СССР, вып. 5, 1953.
- Константинова - Шлезингер М. А. Люминесцентный анализ. Изд. АН СССР, 1948.
- Левшин В. Л. и Аленцов М. Н. Опыт внедрения количественных методов исследования в люминесцентный анализ минералов. Труды МГРИ, т. I, 1936.
- Левшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. Гос. изд. техн.-теорет. лит., 1951.
- Пилипенко П. П. Опыт изучения минералов в ультрафиолетовом свете. Труды МГРИ, т. I, 1936.
- Пилипенко П. П. Изучение минералов в катодных лучах. Труды МГРИ, т. VIII, 1937.
- Прингсгейм П. и Фогель М. Люминесценция жидких и твердых тел. Изд. иностр. лит., 1948.
- Риль Н. Люминесценция. Гостехиздат, 1946.