

天然萤石的热发光研究

李 源, 王长秋, 王时麒, 杨 旻

(北京大学 地球与空间科学学院, 造山带和地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871)

摘 要: 我国萤石储量丰富, 其中有些萤石具有热释光性质。本文选取两块天然长余辉萤石, 利用电感耦合等离子光谱仪和荧光光谱仪对其化学成分及发射光谱进行了测试, 分析了其发光机理。结果表明, 有天然热释光性质的萤石中稀土元素含量的高低与其发光性密切相关, 稀土元素含量越高的样品发光性越强; 同一样品的发光性在高温与冷却一定时间的低温下的主要发光峰差别明显, 高温下主要发光峰波长较短, 低温下主要发光峰波长较长; 高温下的发光峰主要与元素 Pr、Tb 有关, 部分弱峰可能与 Ho 有关; 低温下的发光峰主要与元素 Pr、Er 有关, 部分弱峰可能与 Sm 有关。

关键词: 萤石; 热发光; 稀土元素

中图分类号: P578.3⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)SI-0068-05

Thermoluminescence in natural fluorite

LI Yuan, WANG Chang-qiu, WANG Shi-qi and YANG Yang

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing, 100871, China)

Abstract: China has large reserves of fluorites, and some of them display thermoluminescence. In this study, two pieces of natural luminescent fluorite were tested by inductively coupled plasma spectrometer and fluorescence spectrometer to reveal their chemical composition and emission spectra and investigated the luminescence mechanism. The results showed that the content of REE in natural luminescent fluorite was closely related to its luminescence. The richer the REE content of the sample, the stronger its luminescence. The emission peaks of the same sample differed when it was excited by different sources. Under high temperature source the main emission peaks were in the region of short wavelength. When the sample was excited by lower temperature source, the main emission peaks were in the region of long wavelength. The emission peaks were mainly related to Pr and Tb at high temperature, and some weak peaks were possibly caused by Ho. At lower temperature, the emission peaks were mainly related to Pr and Tb, and some weak peaks resulted possibly from Sm.

Key words: fluorite; thermoluminescence; REE

浅绿-蓝绿-墨绿色长余辉萤石一度在宝玉石及收藏界引起人们的高度关注, 许多新闻媒体都给予了报道, 其中最大的原石重达 23 kg, 磨制的萤石球也称夜明珠, 最大达 5 000 余克。一些评估机构对其一些品级较好的发光萤石球给出了难以置信的评估价, 如一颗重 122 kg 祖母绿色萤石球的评估值达

7 亿多美元。同时, 市场上也有许多大小不同的发光萤石球。

天然矿物的长余辉性, 即磷光性, 也称夜明现象, 人类早已有所认识。我国古代记载的夜明珠、夜光璧、月明珠、随珠、垂棘、悬黎等, 均属此类。夜明珠也是我国历史上的名贵珍宝之一。研究表明, 天

收稿日期: 2016-11-02; 修订日期: 2016-11-15

作者简介: 李 源(1990-), 男, 博士研究生, 材料及环境矿物学专业, E-mail: urye091126@163.com; 通讯作者: 王长秋, E-mail: cqwang@pku.edu.cn。

然矿物中有 20 余种有磷光性,如水晶、金刚石、萤石、方解石、锆石、红柱石、白榴石、方柱石等。现代人工掺杂合成的固体长余辉光材料在工业上也有着广泛的应用。

矿物的发光性是指其在可见光之外的能量作用下发出可见光的性质。作用能量可以是光、电、热或机械力,据此分为光致发光、电发光、热发光和摩擦发光。发光又有荧光和磷光两种效应。矿物发光主要与其内部所含一些杂质元素有关,其中具有未充满的 d 轨道和 f 轨道的过渡元素和稀土元素离子是最好的发光介质。

为了深入认识萤石的发光性质和发光机理,我

们选取了两块天然长余辉萤石进行了热发光性能测试,并探讨了发光机理。

1 样品特征

样品 F1 为一块 12 cm×10 cm×5 cm 大小的萤石集合体,晶粒粗大,呈较纯净的祖母绿色,发育良好的八面体解理(图 1a)。样品 F2 也是一块萤石集合体,大小约 8 cm×7 cm×7cm,晶粒较细,致密块状,呈绿紫相间的条带状构造,绿色、紫色各两个条带,绿色(F2-g)相对 F1 较浅,带宽 0.5 cm 和 1.8 cm,紫色(F2-p)带宽约 1.7 cm 和 2.1 cm(图 1b)。



图 1 天然萤石样品

Fig. 1 Natural fluorite samples

将两块样品放到 100℃ 的开水中浸泡约 10 min,然后取出,在暗室中观察其发光性。样品 F1 通体发出白色光芒;F2 仅绿色条带发白光,而紫色部分不发光。将样品放入烘箱恒温 100℃ 烘烤 0.5 h 后,在暗室里肉眼观察,发光性与开水浸泡后一样,只是发光的亮度更大。

2 实验测试

2.1 化学成分分析

采用电感耦合等离子光谱仪(ICP)分析了萤石的主要元素和稀土元素成分。结果(表1)显示,主

表 1 发光萤石的主要元素($w_B/\%$)和稀土元素($w_B/10^{-6}$)分析结果

Table 1 Major elements($w_B/\%$) and REE($w_B/10^{-6}$) analysis of luminescent fluorite

样号	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
F1	49.75	0.03	0.09	18.91	33.85	4.79	20.40	6.57	1.58
F2-g	47.33	0.04	0.10	18.36	31.80	4.84	21.94	8.13	3.23
F2-p	49.81	0.04	0.10	14.00	23.71	3.38	13.64	3.55	1.42
样号	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE
F1	8.09	1.56	9.11	1.79	4.94	0.65	3.06	0.45	115.75
F2-g	10.34	2.03	12.55	3.11	9.68	1.42	6.84	1.10	135.37
F2-p	3.99	0.67	4.57	1.05	3.47	0.52	2.64	0.44	77.05

要元素 Ca、Mg、Fe 含量基本没有差别,而发光和不发光萤石的稀土元素含量不同,前者稀土元素总量明显比后者高。取自同一块样品上的发光(F2-g)和不发光部分(F2-p)的稀土元素配分曲线的趋势基本相同(图 2),但前者各元素含量均比后者高。样品 F1 的稀土元素分馏更强,且负 Eu 异常较强。

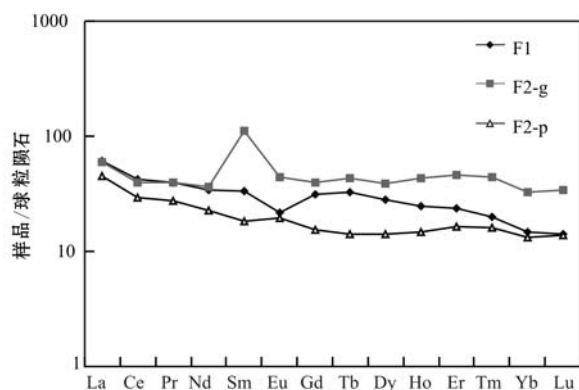


图 2 稀土元素配分模式图(球粒陨石稀土元素含量引自 Boynton, 1984)

Fig. 2 Distribution mode of REE (REE content of Chondrite from Boynton, 1984)

2.2 发射光谱测定

将原样中取下边长约 1 cm 的立方体状碎块样品(编号 F1、F2-g 和 F2-p),均放在功率为 1 000 W 电

炉上加热 10 min,迅速采用 Jobinyvon-spex 公司生产的型号为 Fluorolog-3-11 的荧光光谱仪测定发射光谱,待样品自然冷却 10 min 后再测定一次发射光谱,得到光谱图(图 3),主要发光位及其强度列于表 2。

F1 与 F2 的发光部分 F2-g 具有相似的发射光谱,加热后高温下以及冷却一定时间后的主要发光峰位基本一致,而同一样品的高温下和冷却后的发光光谱却明显不同。高温下,F1 和 F2-g 的最强峰位都在 380 nm,其次还有 412 nm、480 nm,而冷却后的最强峰位为 480 nm,此外还有较强的 580 nm 和 538 nm。样品 F2 不发光的紫色部分 F2-p 在高温加热下测得光谱为紫区及附近强度较低的几个发射峰,且发光强度衰减得很快,在温度降低到一定程度后发光现象立即消失,所以在自然冷却 10 min 后测不出发射光谱。

3 讨论

矿物的发光性与其所含杂质元素密切相关,其中具有未充满 d 轨道和 f 轨道的过渡元素和稀土元素离子是最好的发光介质。这些杂质替代矿物中的主要元素,尤其异价替代时,常形成晶格缺陷,从而在矿物的固有能带间形成附加能级及电子陷阱。

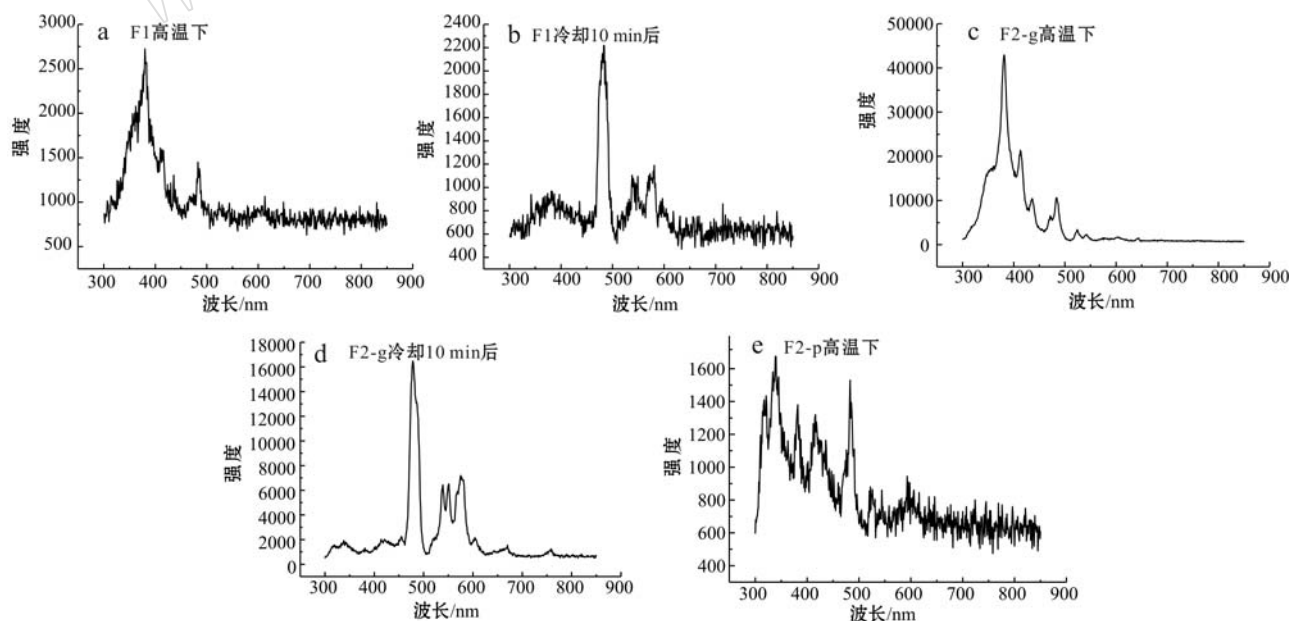


图 3 样品的发射光谱

Fig. 3 Emission spectra of samples

表 2 样品主要发光峰位及发光强度
Table 2 Main emission peaks and intensity

F1(高温下)		F1(冷却 10 min 后)		F2-g(高温下)		F2-g(冷却 10 min 后)		F2-p(高温下)	
主要发光峰位/nm	发光强度	主要发光峰位/nm	发光强度	主要发光峰位/nm	发光强度	主要发光峰位/nm	发光强度	主要发光峰位/nm	发光强度
								316	1 406
								339	1 675
380	2 728	381	968	381	42 996			382	1 376
393	1 849								
414	1 575			412	21 060			416	1 322
		436	882	436	10 238				
483	1 448	483	2 219	484	10 659	478	16 502	483	1 529
				524	2 926			522	881
544	992	538	1 103			539	6 304		
						551	6 550		
		581	1 189			575	7 181		
						604	2 034	593	946
613	1 062								

在一定能量(太阳光或其他能量)激发下,自由电子从基态跃迁至激发态,再由激发态释放能量回落至基态,由于有晶格缺陷形成的电子陷阱,回落电子不一定回到基态,可能落入电子陷阱中。陷阱中积累的电子有两种活动方式。一是受能量激发,越过势垒,跳出陷阱回落到基态,同时放出能量,若此能量在可见光范围内,就会显色,此即荧光。二是外界能量不足以激发电子越过陷阱势垒,则电子会在陷阱内的不同能级间跃迁并回落。若跃迁能级间的能量差在可见光范围,电子回落时释放的能量同样会使矿物显色,此类电子在陷阱中反复跃迁、回落,将使发光保持一定时间,即形成磷光(沈才卿等,2011)。

结合前人关于萤石发光性的研究,本研究样品 F1 与 F2-g 的高温发射光谱 380 nm 附近的强峰以及 412、436 nm 附近的次强峰与 Tb 有关,483 nm 附近的次强峰与 Pr 有关,524、544 nm 附近的弱峰可能由 Ho 造成(Merz and Pershan, 1967; Yang *et al.*, 1998; Fukuda and Tomita, 1999; Fukuda, 2002; Kristianpoller *et al.*, 2008)。F1 与 F2-g 冷却一定时间的低温发射光谱中 483 nm 附近的强峰由 Pr 引发,538 与 551 nm 附近的次强峰与 Er 有关,575 nm 附近的次强峰与 604 nm 附近的弱峰可能与 Sm 相关(Merz and Pershan, 1967; Maghrabi and Townsend, 2000; Fukuda, 2002)。样品 F2-p 高温发射光谱中 382 与 416 nm 处的发射峰与 Tb 有关,483 nm 处的发射峰与 Pr 有关,522 nm 附近的发射线可能与 Ho 有关,而 316 nm 附近的发射线则可能是 Gd 引起的(Merz and Pershan, 1967; Fukuda,

2008)。

同一样品高温与冷却一定时间的低温发射光谱中的主发射峰位置差别明显,如样品 F1 高温下的主要发射峰波长偏短,而其低温的主要发射峰波长偏长,这与热释光的特点有关。陷阱中积累的电子受到外界能量激发,会跃迁到不同的能级,回落时释放出相应的能量。当外界能量比较大时,陷阱内电子跃迁至较高能级,回落时释放出的能量较高,此时释放出的可见光波长较短;而外界能量较低时,电子只能跃迁至较低能级,回落时释放出的能量较低,其释放的可见光波长也较长。

不同样品在同一温度下的发光强度有差异,如在高温下,样品 F2-g 的发光强度高于 F1 的发光强度,而 F1 的发光强度(图 3a)又高于 F2-p 的发光强度(图 3c、3e)。从表 1 的成分数据可以看出,样品中稀土元素的总含量 F2-g 高于 F1,而 F1 高于 F2-p。样品发光强度与其稀土元素总含量正相关(马红艳, 2003)。这是因为稀土元素含量越高,晶格中未配对电子数量越多,而且不等价替代的数目越多,即晶格中的缺陷浓度越大,从而形成了更多的附加能级和电子陷阱并捕获更多地电子。当受外界能量激发(如加热)时,样品中被捕获电子的跃迁数量多,从而发光强度就更高。

4 结论

萤石中的稀土元素含量与其热释光具有密切关系。发光萤石稀土元素含量明显高于不发光萤石,

且稀土元素含量越高,萤石发光强度越大。

相同加热条件下,不同萤石的热发光峰位基本一致;不同加热温度下,萤石的发光峰位差异明显。高温下,主要发光峰偏于短波长的紫外和紫-绿区,低温的主要发光峰位于波长偏长的蓝-黄色区。

萤石高温下的发光主要与 Pr、Tb 有关,部分发光峰可能与 Ho 有关;低温下的发光主要与 Pr、Er 有关,部分发光峰可能与 Sm 有关。

References

- Boynton W V. 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies[A]. Henderson P. Rare Earth Element Geochemistry [C]. Amsterdam-Oxford-New York- Tokyo.
- Fukuda Y. 2002. Thermoluminescence in sintered CaF_2 : Tb[J]. Journal of Radiation Research, 43(Suppl.): S67~S69.
- Fukuda Y. 2008. Thermoluminescence in calcium fluoride doped with terbium and gadolinium ions[J]. Radiation Measurements, 43(2): 455~458.
- Fukuda Y and Tomita A. 1999. Thermoluminescence in CaF_2 : Tb and CaO : Tb[J]. Radiat. Prot. Dosim, 84: 269~272.
- Kristianpoller N, Weiss D, Khaidukov N, *et al.* 2008. Thermoluminescence of some Pr^{3+} doped fluoride crystals[J]. Radiation Measurements, 43(2): 245~248.

- Ma Hongyan. 2003. REE analysis of thermoluminescent fluorite[J]. Journal of Gems and Gemmology, 5(3): 19~21(in Chinese with English abstract).
- Maghrabi M and Townsend P D. 2000. Spectral changes in the thermoluminescence of erbium in strontium fluoride [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 12(44): 9 371.
- Merz J L and Pershan P S. 1967. Charge conversion of irradiated rare-earth ions in CaF_2 . II. Thermoluminescent spectra[J]. Physical Review, 162(2): 235.
- Shen Caiqing, Hao Qinglong, Shi Nicheng, *et al.* 2011. Synthetic method and luminescence of man-made boron aluminic acid strontium[A]. Gemology and Technology—Proceedings of China Gems & Jewelry Academic Conference[C]. 88~96(in Chinese with English abstract).
- Yang B, Townsend P D and Rowlands A P. 1998. Low-temperature thermoluminescence spectra of rare-earth-doped lanthanum fluoride [J]. Physical Review B, 57(1): 178.

附中文参考文献

- 马红艳. 2003. 热发光萤石的稀土元素分析[J]. 宝石与宝石学杂志, 5(3): 19~21.
- 沈才卿, 郝庆隆, 施倪承, 等. 2011. 人造硼铝酸锶的人工合成方法及其发光机理的探讨[A]. 珠宝与科技——中国珠宝首饰学术交流会论文集[C]. 88~96.