

В. И. Соломонов, В. В. Осипов, В. Н. Авдонин,
М. Ф. Василевская

ИКЛ-СПЕКТРОСКОПИЯ БЕРИЛЛОВ И ХРИЗОБЕРИЛЛОВ

V.I. SOLOMONOV, V.V. OSIPOV, V.N. AVDONIN, M.PH.
VASILEVSKAYA. ICL-SPECTROSCOPY OF BERYLS AND
CHRYSOBERYLS

Spectra of Impulse Catode Luminescence (ICL) for 39 specimens of beryl and 15 specimens of chrysoberyl have been obtained. ICL was excited by impulses of electron bundle with a energy of 200 keV, duration of 2 ns, and current strength of 200 A/cm². All specimens showed evidence of luminescence. This allows to discover variations of the spectral characteristics of the specimens of the same mineral and to establish regularities of these variations in relation of their coloration.

Люминесцентные свойства бериллов и хризобериллов обобщены в ряде публикаций [1,11,13]. При традиционных способах возбуждения устойчивая люминесценция наблюдается в изумрудах в виде красной полосы $\lambda = 710$ нм на коротковолновом крыле которой фиксируется одна или две R-линии хрома Cr³⁺. Эта полоса наблюдается и в фото-(ФЛ), и в рентгенолюминесценции (РЛ). В остальных разновидностях берилла ФЛ практически не регистрируются, а в слабо окрашенных зеленых бериллах, гелиодорах и аквамаринах при комнатной температуре не регистрируется и РЛ [1]. В других разновидностях берилла в спектрах РЛ с большой встречаемостью проявляются полосы собственных возбужденных радикалов (O^{*}_{Si} — $\lambda=390$ нм и O^{*}_{Al} — $\lambda=480$ нм), полоса железа (Fe³⁺ — 745 нм) и, с меньшей встречаемостью, — полоса марганца (Mn²⁺ — $\lambda=570$ нм) [11]. Хризобериллы обладают худшими люминесцентными свойствами. В их ФЛ и РЛ с небольшой

частотой встречаемости наблюдается R-линия хрома $\lambda=679$ нм и собственная полоса $\lambda=500$ нм [11]. В александритах и изумрудах, кроме R-линий Cr^{3+} , наблюдаются более слабые N-линии Cr-Cr пар [13].

В настоящей работе приведены экспериментальные результаты по импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) бериллов и хризобериллов. Подробное описание физических принципов ИКЛ, ее возможности и аппаратуры, обеспечивающей ее реализацию, можно найти в работах [6, 8]. ИКЛ возбуждались при облучении образцов минералов при комнатной температуре в воздушной среде электронным пучком с параметрами: энергия электронов — 200 кэВ; плотность электронного тока — 200 А/см²; длительность импульса электронного пучка — $2 \cdot 10^{-9}$ с. Регистрация спектра ИКЛ посредством многоканального анализатора МАС осуществлялась за один прием в диапазоне шириной 300 нм. Минимальное время регистрации спектра составляло 20 мс. Максимальное — при накоплении и усреднении спектральной информации по 100 импульсам — 10 с. Воспроизводимость спектральной формы была не хуже 5 % при спектральном разрешении 1.2 нм. Поверхность исследуемых образцов не подвергалась механической обработке. Образцы после анализа не изменяли своих первоначальных свойств и не разрушались механически.

Бериллы были представлены 39 образцами разной окраски (табл.). Во всех образцах наблюдаются две известные относительно слабые синие полосы, приписываемые [3] собственным радикалам: SiO^{4-}_4 $\lambda=390$ нм и AlO^{5-}_4 $\lambda=480$ нм шириной по 70 нм. Эти полосы свойственны силикатным группам, входящим в состав минерала, и наиболее характерны для кварца [2]. В большинстве образцов берилла интенсивность этих полос приблизительно одинакова. Поэтому они, как и в кварце, сливаются в одну широкую полосу ($\Delta\lambda \approx 150$ нм) с центром на $\Delta\lambda \approx 435$ —440 нм. Явно выраженной зависимости ее интенсивности от окраски образца не проявляется.

В длинноволновой части спектра ИКЛ всех образцов наблюдается сильная красная полоса неизвестной природы: $\lambda_{\text{мл}} \approx 690 \pm 5$ нм, $\Delta\lambda \approx 35$ —50 нм. Ее ширина различна для образцов разной окраски. Наблюдается тенденция уменьшения ее интенсивности в ряду изменения окраски: изумрудная, бледно-зеленая, голубая, аквамариновая и гелиодоровая. В чистом виде она наблюдается у небольшого

числа образцов голубой окраски (рис. 1, кривая 5). Появление у образцов зеленого оттенка находит отражение в спектре ИКЛ в виде эффективного уширения длинноволнового крыла полосы $\lambda_{m1} \approx 690$ нм (рис. 1, кривая 3). С повышением плотности зеленой окраски образцов это уширение увеличивается до такой степени, что центр красной полосы в изумрудах сдвигается на $\lambda \approx 715$ нм (рис. 1, кривая 2) при общем возрастании интенсивности. В действительности это результат наложения других более длинноволновых полос.

В общем случае распределение интенсивности в зависимости от длины волны в отдельных элементарных полосах люминесценции хорошо описывается законом Гауса:

$$I = I_m \cdot \exp\left\{-\left(\frac{\lambda_m}{\lambda}\right) \cdot \frac{(\lambda - \lambda_m)^2}{\Delta\lambda^2}\right\}$$

Где I_m , λ_m и $\Delta\lambda$ - интенсивность люминесценции в центре полосы (λ_m) шириной $\Delta\lambda$. Поэтому математически достаточно просто выделить из состава сложной полосы ее отдельные составляющие. Так в составе красной полосы ИКЛ изумрудов выделяются две сильные компоненты с $\lambda_{m1} \approx 690$ нм и $\lambda_{m2} \approx 730$ нм шириной 35 нм и 55 нм соответственно и более слабая полоса $\lambda_{m3} \approx 745$ нм.

С практической точки зрения эволюцию красной полосы с изменением плотности зеленой окраски образца удобно характеризовать коэффициентом симметрии $\chi = \delta\lambda_1 / \delta\lambda_3$, где $\delta\lambda_1$ и $\delta\lambda_3$ — ширины длинноволнового и коротковолнового крыльев всей полосы, отсчитанных от центра элементарной полосы с $\delta\lambda_1 = 4.5$, а также максимальная ширина всей красной полосы с $\lambda_{m1} = 690$ нм. Значения коэффициента χ приведены в таблице. Среди образцов зеленой окраски его максимальная величина ≈ 4.5 , а также максимальная ширина всей красной полосы $\Delta\lambda \approx 95$ нм реализуется в изумрудах и в них же интенсивность длинноволновой составляющей $\lambda_{m2} \approx 730$ нм выше интенсивности общей для бериллов компонентов $\lambda_{m1} \approx 690$ нм (табл.).

В образцах белой и желтой окрасок красная полоса, кроме основной компоненты $\lambda_{m1} \approx 690$ нм, также содержит

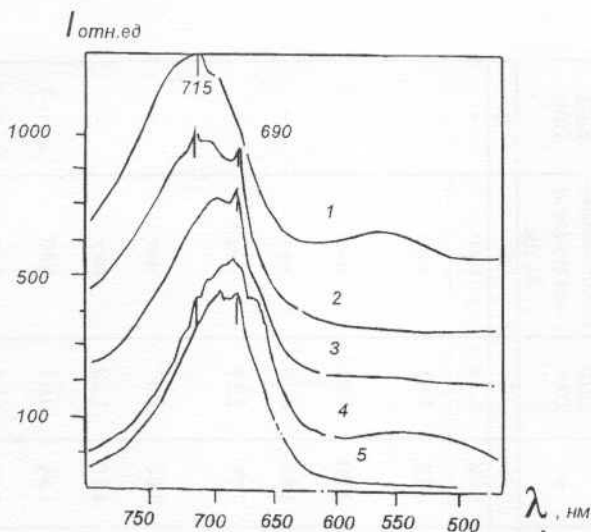


Рис. 1. Нормированные спектры ИКЛ образцов берилла: 1 — белый, 2 — изумруд синтетический флюсовый, 3 — бледно-зеленый, 4 — бесцветный, 5 — голубой.

и длинноволновые составляющие, типичные для изумрудов (рис. 1, кривая 1). Однако в этих образцах имеет место типичные уширение основной компоненты λ_{m1} до $\Delta\lambda \approx 50$ нм и появляется достаточно сильная желто-зеленая полоса люминесценции $\lambda_g \approx 575$ нм и $\Delta\lambda \approx 82$ нм. Эта полоса не наблюдается в спектре ИКЛ ни одного образца изумрудной окраски, но она всегда проявляется в бесцветных образцах (рис. 1, кривая 4) и зачастую в образцах голубой окраски. Причем в небольшом числе образцов ее интенсивность даже превышает интенсивность красной полосы (табл.). Следует отметить, что в бесцветных и голубых образцах в составе красной полосы отсутствуют длинноволновые составляющие, а в прозрачных гелиодорах отдельно проявляется полоса $\lambda_{m3} = 745$ нм. Желто-зеленая полоса также имеет сложную структуру — в спектре ряда образцов наблюдаются локальные максимумы на $\lambda_{g1} \approx 525 \pm 5$ нм, $\lambda_{g2} \approx 540 \pm 5$ нм и $\lambda_{g3} \approx 560 \pm 5$ нм (табл.).

На коротковолновом крыле красной полосы практически всех образцов отчетливо проявляется R-линия Cr^{3+} -

Характеристики спектров ИКЛ бериллов

№ п/п	Минерал, цвет	Месторождение	Компоненты красной полосы λ , нм	Ширина красной полосы $\Delta\lambda$, нм	χ	Икп Iто	Компоненты желто-зеленой полосы λ , нм	Ижз Iто
1	Изумруд темно-зеленый	Синтетический флюсовый	690,715,745	95	4.32	1.74	нет	-
2	Изумруд темно-зеленый	Синтетический гидротермальный	690,715,745	74	3.14	1.01	нет	-
3	Изумруд темно-зеленый	Изумрудные Копи	690,715,745	97	3.00	1.41	нет	-
4	Изумруд темно-зеленый	Изумрудные Копи	690,715,745	88	4.43	3.13	нет	-
5	Изумруд зеленый зональный	Изумрудные Копи	690,715,745	80	4.77	2.14	нет	-
6	Изумруд темно-зеленый	Изумрудные Копи	690,715,745	83	3.83	1.37	нет	-
7	Берилл темно-зеленый	Р. Светлый	690,715,745	81	4.10	1.28	нет	-
8	Берилл зеленый	Изумрудные Копи	690,715	68	1.94	0.62	566	4.10-2
9	Берилл светлого-зеленый	Изумрудные Копи	690,715	84	1.22	0.93	566	3.10-2

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	Берилл зеленый	Изумрудные Копи	690,715,745	87	3.87	2.96	нет	-
11	Берилл белый в плагиоклазе	Изумрудные Копи	690,715,745	90	4.40	4.70	574	0.21
12	Берилл желтый в слюдите	Изумрудные Копи	690,725	97	3.72	4.87	576	0.26
13	Берилл светло- желтый	Изумрудные Копи	690,715	81	1.13	0.45	566	0.23
14	Берилл бесцвет- ный	Изумрудные Копи	690	80	1.00	0.0	566,526	0.14
15	Берилл бесцвет- ный	Р. Светлый	690	83	1.20	0.02	533	0.24
16	Берилл голубой	Изумрудные Копи	690	69	0.92	0.02	566	0.03
17	Берилл голубова- то-зеленый	Изумрудные Копи	690,715	85	1.12	0.00	546	0.38
18	Аквамарин голу- бовато-белый	Завитинское	690,715	77	1.40	0.60	526,576	0.06
19	Аквамарин	Не известно	690	57	1.00	-		

Примечание. γ — коэффициент симметрии $\Delta\lambda_1/\Delta\lambda_2$

Икмт — значение интенсивности длинноволновой компоненты $\lambda_{\text{км}1}=715$ и $\lambda_{\text{км}2}=745$ нм

Ипо — значение интенсивности полосы $\lambda_{\text{п}1}=690$ нм

Ижз — значение интенсивности желто-зеленой полосы

$\lambda_R = 681\text{нм}$, а на вершине полосы — целый ряд узких спектральных линий: $\lambda_n = 690; 695; 698; 701; 705; 708; 710$ и 714 нм (рис. 2). Эти значения длин волн удовлетворительно совпадают с расчетными (при температуре 77К) длинами волн N-линий Cr-Cr пар [13]. В отличие от корундов, в бериллах R-линия хрома не является явно доминирующей. Приблизительно такой же интенсивностью обладает N-линия $\lambda=714$ (рис. 1, 2).

Известно [5], что зеленая окраска изумрудов обусловлена примесными ионами Cr^{3+} , замещающими ионы Al^{3+} в октаэдрической позиции. Наиболее наглядно это утверждение иллюстрируют оптические спектры поглощения [4,10], в которых имеют место две явно выделяющиеся полосы поглощения, принадлежащие Cr^{3+} . Это красная с $\lambda = 610\text{—}620\text{ нм}$ и синяя с $\lambda = 420\text{—}440\text{ нм}$ полосы, обусловленные, по-видимому, оптическими переходами (${}^4\text{A}_{2g}\text{—}{}^4\text{T}_{2g}$) и (${}^4\text{A}_{2g}\text{—}{}^4\text{T}_{1g}$) Cr^{3+} соответственно. Кроме того на длинноволновом крае красной полосы поглощения наблюдается R-линия хрома $\lambda_R = 681\text{нм}$ (переход ${}^4\text{A}_{2g}\text{—}{}^2\text{E}_g$) [10]. В излучении спектральное положение λ_R не должно существенно

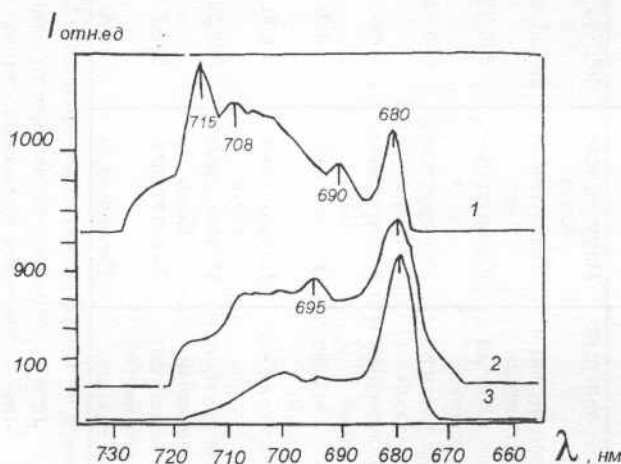


Рис. 2. Тонкая структура N-линий: 1 — синтетический флюсовый изумруд, 2 — темно-зеленый хриоберилл, 3 — бледно-зеленый хриоберилл.

меняться, так как минимумы потенциальных кривых основного ${}^4A_{2g}$ и метастабильного состояний 2E_g характеризуются одним значением конфигурационной координаты [13]. Однако полосы излучения, соответствующие указанным выше двум переходам, должны претерпевать стоковский сдвиг в длинноволновую сторону. Но исходя из спектральных данных ИКЛ (рис. 1, 2; табл.), можно считать, что присутствующая практически только в спектрах ИКЛ изумрудов полоса $\lambda_{m2}=730$ нм принадлежит $Cr^{3+}({}^4T_{2g}-{}^4A_{2g})$. В таком случае стоковский сдвиг оказывается равным 2700 см^{-1} (0.33 эВ). Используя это значение для оценки длины волны излучения второго перехода (${}^4T_{1g}-{}^4A_{2g}$), получим, что она равна 480 нм и, возможно, является одной из составляющих синей полосы ИКЛ.

Полоса $\lambda=720-730$ нм наблюдается в спектрах рентгенолюминесценции ряда литиево-натриевых и цезиево-литиевых образцов берилла [7]. Повышенное содержание щелочных металлов в этих образцах допускает другую интерпретацию полосы λ_{m2} . Известно [13], что тетраэдрические кислородные комплексы переходных d-элементов, ассоциированные с вакансиями и другими дефектными структурами, обладают люминесцентными свойствами. Возбуждение этих комплексов происходит в процессе внутреннего переноса заряда металл \leftrightarrow кислород ($m \leftrightarrow O$), а энергия возбуждения определяется видом переходного металла и длиной М-О — связи. При этом излучение характеризуется большим стоковским сдвигом ($1.6-1.85\text{ эВ}$). Хром входит в число таких d-элементов. Люминесценция тетраэдрических комплексов $[Cr^{3+}O_4^{4-}]$ на длине волны $\lambda=740\text{ нм}$ устойчиво наблюдается в крокоите [13]. Поэтому, вполне возможно, что полоса $\lambda_{m2}=730$ нм частично обязана и этим комплексам. Исходя из этого можно допустить, что эта спектральная линия является результатом оптического перехода (${}^2E_g-{}^4A_{2g}$) Cr^{3+} в тетраэдрической позиции. К сожалению, мы не располагаем сведениями о наличии и люминесценции хрома в тетраэдрических позициях берилла. Следует отметить, что с верхних уровней ${}^4T_{2g}$ и ${}^4T_{1g}$ осуществляется эффективная безизлучательная передача энергии возбуждения на метастабильный уровень 2E_g , конкурирующая с оптическими переходами в основное состояние ${}^4A_{2g}$. Поэтому возможность наблюдения люминесценции на указанных двух полосах определяется концент-

рацией ионов хрома и мощностью возбуждения. Мощность традиционных источников, вероятно, недостаточна для возбуждения этой люминесценции даже в изумрудах. Поэтому в литературе нет сведений о ее наблюдении. Мощности возбуждения ИКЛ может вполне хватить для возбуждения флюоресцентных полос ионов хрома, по крайней мере в образцах с большим его содержанием. В образцах с малым содержанием хрома его наличие констатируется проявлением R- и N-линий. Эти линии наблюдаются практически во всех образцах, включая некоторые прозрачные аквамарины и гелиодоры.

Железо является переходным d-элементом. Известно, что полоса люминесценции $\lambda_{m3}=745$ нм принадлежит именно примесному иону Fe^{3+} в тетраэдрической позиции при замещении им преимущественно иона кремния [11,13]. Ее выделение в спектре ИКЛ изумрудов затруднено из-за наличия более сильной полосы флюоресценции $\lambda_{m2}=730$ нм. Тем не менее в ряде образцов она проявляется в виде локального слабого максимума, а в прозрачных гелиодорах и в виде отдельной слабой полосы.

Белая и отчасти желтая окраски образцов находят свое отражение в виде обязательного наличия в спектре ИКЛ компонентов $\lambda_{m2}=730$ нм и $\lambda_{m1}=690$ нм. Последняя принадлежит иону марганца Mn^{2+} [11]. На основе этого можно сделать предположение о том, что белый и отчасти желтый цвета образцов обусловлены одновременным наличием в них марганца и примесей, окрашивающих берилл в зеленый цвет. В отсутствии последних образцы оказываются бесцветными или голубыми. При этом за голубой оттенок, по-видимому, в большей степени ответственен центр, излучающий полосу $\lambda_{m1}=690$ нм. Это предположение основано на том, что в ряде образцов голубого берилла желто-зеленая полоса и компоненты λ_{m2} и λ_{m1} красной полосы отсутствуют.

Следует обратить внимание на анизотропию ИКЛ от разных граней кристаллов берилла. Она проявляется в изменении интенсивности и формы спектральной кривой (рис. 3, б). При наличии в спектре ИКЛ образца желто-зеленой полосы на пинакоиде кристалла наблюдается ее аномальное усиление (рис. 3, кривые 4, б). Это, по-

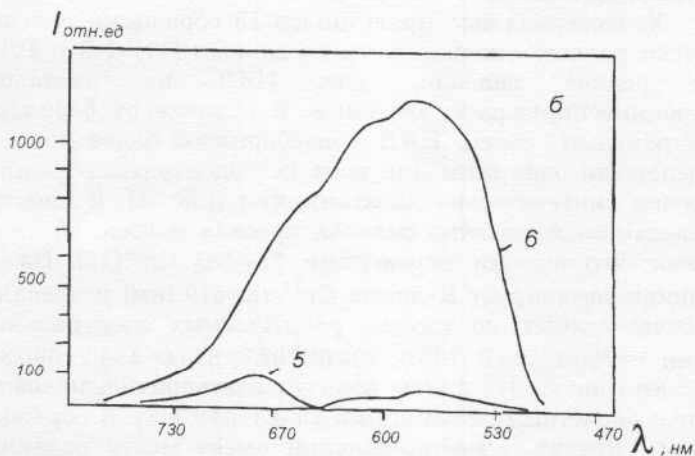
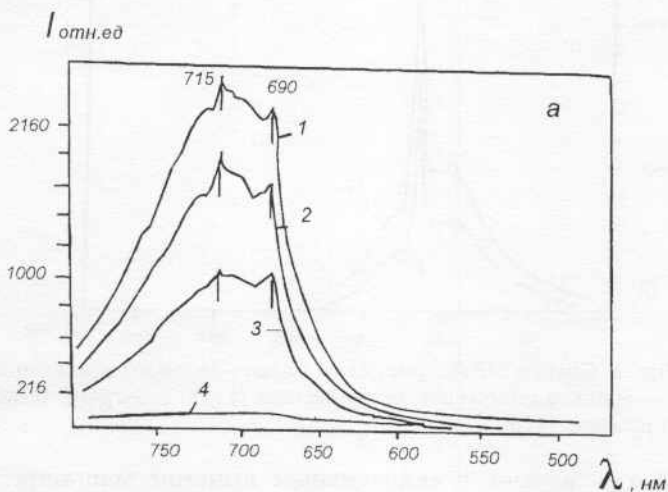


Рис. 3. Спектры ИКЛ от разных граней кристалла. а) — природного темно-зеленого берилла: 1 — срез кристалла, субпараллельный оси L_6 , 2 — грань призмы $\{11\bar{2}0\}$, 3 — грань призмы $\{10\bar{1}0\}$ б) — прозрачного голубого аквамарина: 5 — грань призмы, 6 — пинакоид.

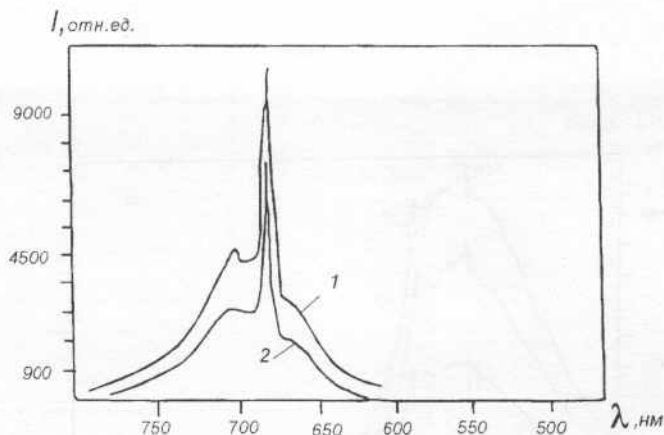


Рис. 4. Спектр ИКЛ кристалла бледно-зеленого хризоберилла: 1 — грань ромбической бипирамиды {111}, 2 — грань ромбической призмы {110}.

видимому, связано, с селективным выносом марганца из объема кристалла по с-каналам.

Хризоберилл был представлен 15 образцами зеленой окраски разного оттенка. Хотя по данным [11] ФЛ и РЛ в них редкое явление, для ИКЛ не оказалось «нелюминесцирующих» образцов. В отличие от бериллов, спектральный состав ИКЛ хризобериллов более прост и практически однотипен для всех исследованных образцов, включая синтетические александриты (рис. 4). В спектре наблюдается достаточно сильная красная полоса, обусловленная оптическими переходами ${}^4T_2-{}^4A_2$ Cr^{3+} [13]. На ее вершине доминирует R-линия Cr^{3+} ($\lambda=679.1$ нм) и несколько более слабых, но хорошо разрешаемых спектральных линий $\lambda=720.4$; 713.8; 706.0; 704.0; 702.7; 698.0; 694.2; 690.3 и 686.3 нм (рис. 2). Их длины волн удовлетворительно совпадают с расчетными N-линиями Cr-Cr пар [13]. В образцах разной окраски и месторождений имеет место различие относительных интенсивностей N-линий (рис. 2). Это различие может быть использовано для определения качества и месторождения образца.

Другим отличительным параметром ИКЛ, зависящим от окраски образца, является ее интенсивность. Наблюдается достаточно устойчивая тенденция уменьшения интенсивности ИКЛ с уменьшением плотности зеленой окраски. Этот факт, по крайней мере косвенно, подтверж-

дает предположение о природе зеленой окраски хризоберилла, в том числе и александрита, посредством примесных ионов хрома.

Ввиду однотипности спектральных кривых ИКЛ разных образцов хризоберилла ее анизотропия проявляется практически только в изменении интенсивности ИКЛ от разных граней кристаллов (рис. 4).

Таким образом, для ИКЛ-метода нет «нелюминесцирующих» образцов бериллов и хризобериллов. Этот факт позволяет обнаруживать изменение спектральных характеристик образцов одного минерального вида и установить закономерность этого изменения в зависимости от их окраски. С другой стороны, ИКЛ-спектроскопия позволяет просто и объективно определить качество образца по цветности.

Литература

1. Вотьяков С. Л., Краснобаев А. А., Крохалев В. Я. Проблемы прикладной спектроскопии минералов. — Екатеринбург: УИФ «Наука», 1993, 236 с.
2. Вотьяков С. Л., Крохалев В. Я., Пуртов В. К., Краснобаев А. А. Люминесцентный анализ структурного несовершенства кварца. — Екатеринбург, УИФ «Наука», 1993, 70 с.
3. Горобец Б. С., Прокофьев И. В. Люминесценция минералов бериллия. — Изв. АН СССР. Сер. геологическая, 1981, №4. С. 117—130.
4. Гранадчикова Б. Г., Андриенко Э. Д., Солодова Ю. П., Букин В. Г., Кляхин В. А. Диагностика природных и синтетических изумрудов. — Изв. ВУЗов. Геология и разведка, 1983, № 10. С. 87—93.
5. Грум-Гржимайло С. В. Об окраске минералов, вызываемой хромом. — Труды лаборатории кристаллографии АН СССР, 1940. Вып. 2. С. 73—84.
6. Месяц Г. А., Михайлов С. Г., Осипов В. В., Соломонов В. И. Импульсная катодолюминесценция минералов. — Письма в ЖТФ, 1992. Т. 18, № 3. С. 87—90.
7. Минералы.//Справочник. М., Наука, 1981. Т. 3, вып. 2., с. 83—110.

8. Михайлов С. Г., Осипов В. В., Соломонов В. И. Импульсно-периодическая катодолюминесценция минералов. — ЖТФ, 1993, т. 63, № 2, с 52—64.
9. Платонов А. Н., Таран М. Н., Польшин Э. В., Минько О. Е. О природе окраски железосодержащих бериллов. — Изв. АН СССР. Сер. геологическая, 1979, № 10. С. 54—68.
10. Рипинен О. И., Солнцев В. П., Лохова Г. Г., Букин В. Г., Вейс Н. С. — Влияние ионов железа и хрома на окраску бериллов//Генетическая и экспериментальная минералогия. Труды Западно-Сибирского отделения АН СССР//Под ред. А. А. Годовикова, Новосибирск: Наука, 1978, вып. 7, с. 145—154.
11. Спектры люминесценции минералов//Физические методы и методические рекомендации// Под ред. Горобца Б. С. — М.: Мингео СССР, 1981, 154 с.
12. Соломонов В. И. Анизотропия импульсной катодолюминесценции кристаллов кварца. — ЖПС, 1994, т. 60, № 3—4, с. 281—285.
13. Таращан А. Н. Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка, 1978, 296 с.