

Б. С. ГОРОБЕЦ, А. М. ПОРТНОВ

**РАСШИФРОВКА СПЕКТРОВ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АПАТИТОВ
ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

Г. П. Барсанов и В. А. Шевелева (1954) показали на большом количестве образцов, что около 90% апатитов из различных месторождений люминесцируют в ультрафиолетовых лучах. Было установлено, что у апатитов встречается розовое, желтое, фиолетовое и сиреневое свечение. Позже в работе Е. И. Никитиной, В. И. Сотникова и М. Я. Щербаковой (1966) было описано (визуально) свечение апатитов из гранитоидов и грейзенов.

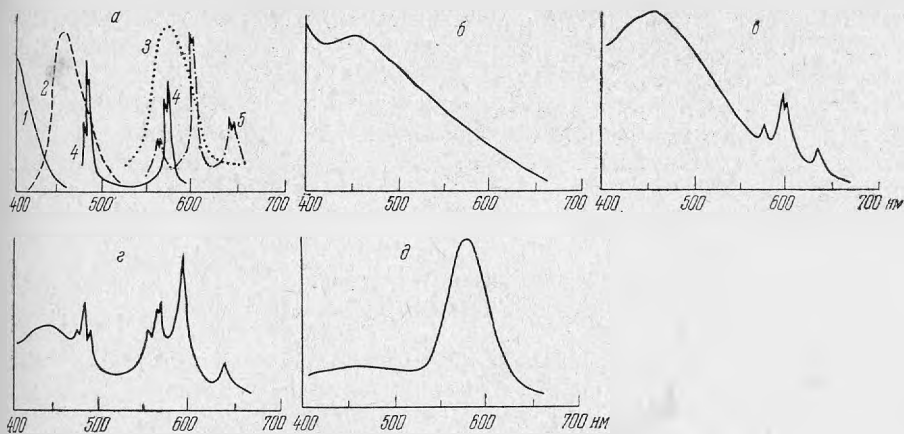
Мы исследовали спектральный состав люминесценции природных и синтетических апатитов. Спектры регистрировали в видимой области при возбуждении ультрафиолетом (ртутная лампа СВД-120 с фильтром УФС-2, выделяющим диапазон длин волн от 240 до 400 нм). Использовали спектрометр ИСП-51 с фотоэлектронной приставкой ФЭП-1, фотоумножителями ФЭУ-17А в диапазоне 400—600 нм и ФЭУ-38 (в красной области спектра). Образцами служили навески 180—200 мг чисто отобранного апатита фракции 0,3—0,2 мм, которые помещали в кварцевые пробирки.

Изучены спектры люминесценции апатитов из карбонатитов, щелочных пород и щелочных пегматитов, гранитов и гранитных пегматитов, скарнов и грейзенов, генетически связанных с гранитоидами, а также апатитов из метасоматических флогозитовых месторождений. Установлено, что для определенных типов месторождений люминесценция апатита имеет много общего. В некоторых случаях свечение минерала может служить диагностическим или типоморфным признаком, позволяющим выделять различные генерации апатита или же (при анализе шлихов) делать выводы о принадлежности апатита к определенным типам интрузивных пород.

Для выяснения причин люминесценции природных апатитов были синтезированы и изучены эталоны фторапатита с примесями ряда редкоземельных элементов, а также марганца.

Люминесценция синтетических апатитов

По известной методике (см. Делицын и Мелентьев, 1966) проводился синтез порошкообразного фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. За исходные компоненты брали $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaF_2 (в молярном соотношении 3:1), предварительно прокаленные для удаления паров воды. К порошкам добавляли активатор (TRF_3 или TRCl_3) в концентрации от 0,1 до 2 вес. %, а затем их спекали при 1000°C. Реакция в твердой фазе приводила к образованию $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, что подтверждалось рентгеноструктурным, а также электронографическими анализами.



Спектры люминесценции апатита при 77°К

а — синтетический апатит с примесью Ce^{3+} (1), Eu^{2+} (2), Mn^{2+} (3), Dy^{3+} (4), Sm^{3+} (5); б — апатит из карбонатов; в — апатит из щелочных пород; г — апатит с высоким содержанием редкоземельных элементов из гранитоидов; д — апатит с высоким содержанием MnO из гранитоидов и генетически связанных с ними образований

Синтез проводился в различных окислительно-восстановительных условиях. Восстановительная среда обеспечивалась прокаливанием образцов в вакууме в присутствии графита, окислительная среда — прокаливанием на воздухе.

Спектры излучения некоторых TR^{3+} в апатите, синтезированном соответственно на воздухе и в вакууме (Горобец, 1967), состоят из групп узких линий, обусловленных электронными переходами во внутренней $4f$ -оболочке, что характерно для трехвалентных ионов редких земель. Наличие двух типов спектров объясняется различным способом зарядовой компенсации при замещении ионов Ca^{2+} ионами TR^{3+} . При восстановительных условиях синтеза компенсация может осуществляться дополнительными ионами F^- (или Cl^-). Структура апатита допускает размещение таких ионов фтора в пустотах, образующих каналы, параллельные оси c , между колонками кальциевых полиэдров. При окислительных условиях синтеза в структуру апатита внедряются ионы кислорода, которые могут замещать ионы F^- . Возможности таких замещений доказаны методом ЭПР (Piper a. o., 1965; Segall a. o., 1962). Кислородные ионы, входящие в состав центров свечения, изменяют их спектры.

Особо отметим характер спектра Ce^{3+} , который потребуется нам далее. Фторапатит, активированный церием, имеет фиолетовое свечение. В спектре образцов, синтезированных в восстановительной среде, имеется широкая полоса ультрафиолетовой люминесценции с максимумом при 395 нм. После прокалывания на воздухе эта полоса ослабевает. Таким образом, Ce^{3+} , имеющий всего один $4f$ -электрон, дает типичную для него и в других фосфатах широкую полосу свечения в ультрафиолете, соответствующую неразрешенному дублетному электронному переходу $5d^2 D_{3/2, 5/2} \rightarrow 4f^2 F_{5/2}$ (Марковский и др., 1966) — см. рисунок (кривая 1).

Особый случай имел место при активации апатита европием. Ионы европия удавалось переводить из двухвалентного состояния в трехвалентное и обратно. Фторапатит, синтезированный в восстановительных условиях с примесью EuF_3 , обнаруживал широкую голубую полосу свечения с максимумом при 460 нм (рис. 1, а, кривая 2). Эта полоса принадлежит двухвалентным ионам Eu^{2+} и обусловлена электронными переходами $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$. Для сравнения заметим, что свечение Eu^{2+} во флюорите дает фиолетовую полосу с максимумом при 425 нм (Феофилов, 1956),

а свечение Eu^{2+} в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — полосу с максимумом при 415 нм (Назарова, 1959). Таким образом, полоса при 460 нм не может принадлежать ионам Eu^{2+} в структурах непрореагировавших CaF_2 или $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

После прокаливания на воздухе апатита с Eu^{2+} (синтезированного в вакууме) появлялся спектр свечения трехвалентного европия, который совпадал со спектром, полученным от образцов, активизированных европием непосредственно на воздухе (Горобец, 1967).

Расшифровка спектров люминесценции природных апатитов

Исследовали более чем 100 образцов апатита из различных типов месторождений СССР. В большинстве случаев свечение было слабым с четко выраженными полосами в спектрах. При температуре жидкого азота (77° К) свечение усиливалось (рис. 1, б—г), однако никаких принципиальных изменений не наблюдалось (в отличие, например, от флюорита, где при 77° К возбуждается яркая зеленая люминесценция Yb^{2+}) (Феофилов, 1956).

Почти во всех апатитах наблюдалась различная по интенсивности голубая полоса свечения с максимумом при 460 нм, совпадающая с полосой Eu^{2+} (рис. 1, а, кривая 2) в синтетическом фторапатите. Дополнительное доказательство ее принадлежности к примесным ионам Eu^{2+} заключалось в том, что после прокаливания в восстановительных условиях голубой пик резко усиливался (от 2 до 15 раз) за счет восстановления тех ионов европия, которые входили в апатиты в трехвалентной форме. Наоборот, при прокаливании тех же природных образцов на воздухе, а также в токе сухого кислорода голубое свечение исчезало за счет окисления европия, находившегося в двухвалентной форме. В последнем случае четко выделялось ультрафиолетовое свечение ионов Ce^{3+} (край полосы которого захватывал видимую фиолетовую область и совпадал с кривой 1, рис. 1, а).

Во многих образцах апатитов наблюдалось желто-оранжевая полоса с максимумом при 576 нм и полушириной, сужающейся при охлаждении до 77° К от 70 до 60 нм. Эта полоса совпадает с полосой свечения Mn^{2+} в синтетическом апатите (рис. 1, а, кривая 3). Отметим, что как было установлено Джонсоном (Johnson, 1962), Mn^{2+} изоморфно замещает ионы Ca^{2+} , расположенные как в семерной, так и в девятиерной координации.

Помимо описанных полос люминесценции, природные апатиты иногда дают слабые максимумы при 480 нм. По сообщению А. Н. Таращана и А. С. Марфунина (1969), они обусловлены электронными переходами в примесных ионах Dy^{3+} ; при низкой температуре отчетливо виден линейчатый характер спектра, совпадающего с линиями Dy^{3+} (рис. 1, а, кривая 4), наблюдавшимися нами в синтетическом апатите. Эти же авторы впервые установили в апатите свечение Sm^{2+} в области 720 нм. Самарий является люминогеном и в трехвалентной форме: спектр его излучения в структуре апатита приведен на рис. 1, а (кривая 5) и имеет группы линий при 565, 600 и 648 нм.

Три основных типа свечения природного апатита

В работах Г. П. Барсанова и В. А. Шевелевой (1954) по люминесценции апатита свечение оценивали визуально. В работе Е. И. Никитиной (1966) были высказаны некоторые предположения о конкретной природе центров свечения в апатите: голубое свечение связывали с присутствием молибдена, желтое — с присутствием Mn^{2+} и розовое — с присутствием Mn^{2+} и некоторых редких земель (Pr^{3+} , Sm^{3+}).

Изучение спектров люминесценции, основанное на активированных синтетических образцах, позволило нам достоверно установить наиболее активные примеси-люминогены в природном апатите и выделить его основные типы свечения.

Тип I. Визуально характеризуется голубым свечением. Наблюдаются широкие интенсивные полосы люминесценции Ce^{3+} (395 нм) и Eu^{2+} (455 нм). Последняя существенно шире, чем в синтетическом апатите из-за присутствия значительных «третьих» примесей. (Например, добавка 10% мол. Sr^{2+} увеличивает полуширину на 20%.) Свечение Mn^{2+} здесь отсутствует. Типичный спектр представлен на рис. 1, б¹.

Тип II. В спектрах присутствуют полосы свечения Ce^{3+} , Eu^{2+} , а также сравнительно слабые линии Sm^{3+} и иногда Mn^{2+} . Отношение интенсивностей в максимумах красной и голубой частей спектра < 1 и колеблется от 0,4 до 0,9. Типичный спектр свечения представлен на рис. 1, в. Сочетание указанных полос люминесценции дает сиреневый цвет.

Тип III. Яркость свечения Sm^{3+} или же Mn^{2+} существенно преобладает (рис. 1, г, д). Отношение интенсивностей в максимумах красной и голубой частей спектра > 1 (1,3—3,5). В образцах, богатых редкими землями, свечение Mn^{2+} не проявлено (рис. 1, г). К этому типу мы отнесли апатиты, дающие, как правило, оранжевое свечение с различными оттенками — от желтого до розового в зависимости от соотношения вкладов Mn^{2+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} .

Такое формальное разделение по цвету свечения отвечает связи апатита с различными типами горных пород, в которых происходил процесс образования.

Типоморфный характер свечения апатита

Апатит из различных месторождений карбонатитового типа (Ковдор, Вуори-Ярви, Гулинское, а также месторождений некоторых карбонатитовых массивов Восточной Сибири и Якутии) характеризуется свечением типа I, обусловленными примесями Ce^{3+} и Eu^{2+} . Количественные определения редкоземельных элементов в этих апатитах подтверждают резкое преобладание цериевой группы (церий — от 0,1 до 1%, самарий — от 0,01 до 0,1%, европий — от 0,001 до 0,01%). Линии Sm^{3+} здесь практически не проявлены ввиду гораздо меньшей вероятности их возбуждения (примерно на три порядка) по сравнению с Eu^{2+} и Ce^{3+} , что следует из «запрещенности» переходов внутри электронной *f*-оболочки для TR^{3+} . Это особенно существенно для апатита рассматриваемой группы, где среди люминесцирующих примесей превалирует Ce^{3+} и где большая часть европия содержится в двухвалентном состоянии. Для данных апатитов характерно также практически полное отсутствие марганца (0,01% MnO), который не улавливается ни в люминесценции, ни методом ЭПР².

Люминесценция типа II (сиреневая), обусловленная Ce^{3+} и Eu^{2+} , а также слабыми, но уверенно фиксируемыми линиями Sm^{3+} (0,1%), характерна для апатитов из щелочных пород и щелочных пегматитов Хибинского, Ловозерского, Ильменогорского, Инаглийского и Бурпалинского массивов.

В отдельных случаях, например в апатите из кальцитовых прожилков пироксен-полевошпатовых обособлений Вишневогорского щелочного массива, наблюдается также полоса свечения Mn^{2+} . Определенное сходство фиолетово-голубой части спектров свечения апатитов из карбонатитов

¹ В кривые внесены поправки на спектральную чувствительность фотоэлектронного умножителя и оптической системы.

² Наличие в структуре изучавшихся образцов Mn^{2+} проверялось по нашей просьбе Л. Г. Гилинской методом ЭПР. Во всех описанных ниже случаях интенсивность свечения Mn^{2+} коррелировала с его сигналом ЭПР.

и из щелочных массивов указывает на достаточно близкие условия минералообразования, характеризующиеся сравнительно высоким восстановительным потенциалом среды (преобладание Eu^{2+} .)

Спектры люминесценции III типа (оранжево-розовое свечение) характерны для аксессуарных апатитов из гранитов и для апатитов из гранитных пегматитов с пьезооптическим сырьем Казахстана, редкометалльных и слюдяных пегматитов Карелии, пегматитов линии скрещения Урала, пегматитов Восточного Забайкалья (р. Менза), а также для апатитов из грейзенов и скарнов (Казахстан), генетически связанных с гранитоидами. Для этого типа наиболее активными люминогенами являются Mn^{2+} и иногда Sm^{3+} , Dy^{3+} . Содержание марганца колеблется от 0,1 до 1%.

Условия минералообразования в гранитоидах и генетически связанных с ними постмагматических образованиях, по-видимому, более окислительные по сравнению с таковыми в карбонатитах и щелочных породах. Этот вывод сделан на основании более резкого увеличения (в среднем в шесть раз) яркости свечения Eu^{2+} в апатитах из гранитоидов после прокалывания образцов в восстановительных условиях (описанных выше).

Таким образом, уменьшение роли Ce^{3+} и Eu^{2+} как люминогенов объясняется, во-первых, преобладанием в гранитоидах редких земель иттриевой группы и, во-вторых, тем, что большая часть европия находится в форме Eu^{3+} . Свечение же Ce^{3+} , кроме того, реабсорбируется здесь ионами Mn^{2+} — последний имеет в фосфатах полосу возбуждения в близком ультрафиолете (Горбачева, Кабакова, 1967), совпадающую по положению с максимумом полосы свечения церия.

Исключением из этого типа является высокотемпературный апатит I-й генерации из пегматитов Казахстана (его спектр ближе к типу II), где очевидно в результате повышенного радиоактивного фона наблюдаются преобладание люминесценции Eu^{2+} и Sm^{2+} и необычно высокая термолюминесценция. Интенсивное свечение Sm^{2+} отмечено нами еще только в одном случае, в апатите с р. Мензы. Очевидно, ионы Sm^{2+} образуются из Sm^{3+} исключительно под действием естественной радиации, и их присутствие не указывает на восстановительный потенциал среды минералообразования (в отличие от европия, который восстанавливается до двухвалентного гораздо легче, чем самарий).

Отметим, что данные Барсанова и Шевелевой также показывают наличие фиолетово-голубой люминесценции в апатитах из щелочных пород и желто-розовой — в апатитах из гранитоидов.

В заключение укажем, что в образцах апатита из метасоматических кальцит-флогопитовых жил Слюдянки и Алдана люминесценция практически отсутствует. Однако после прокалывания в восстановительных условиях появляется сильное голубое свечение европия, что указывает на резко окислительные условия минералообразования в этом типе пород. Свечение не наблюдается также в образцах штаффелита из карбонатитов Ковдора и Вуори-Ярви и из гранитных пегматитов Кестера (Якутия).

ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П., Шевелева В. А. Материалы по изучению люминесценции минералов. — Труды Мин. музея АН СССР, 1954, вып. 6.
Горбачева Н. А., Кабакова А. Н. Люминесценция фосфатных стекол, активированных марганцем. — Прикл. спектроскопия, 1967, № 4.
Горобец Б. С. О люминесценции фторапатита, активированного редкими землями. — Тезисы докладов на II симпозиуме по спектроскопии активированных кристаллов. Харьков, 1967.
Делицын Л. М., Мелентьев Б. Н. Синтез апатита (литературный обзор). В сб. Щелочные породы Кольского полуострова. М. — Л., 1966.

- Марковский Л. Я., Пекерман Ф. М., Петюшина Л. Н. Люминофоры. М.— Л., изд-во «Химия», 1966.
- Назарова В. П. Катождюминесценция фосфатов кальция, активированных редкими землями.— Материалы VII совещания по люминесценции. Тарту, 1959.
- Никитина Е. И., Сотников В. И., Щербакова М. Я. Люминесцирующие апатиты из гранитоидов и грейзеновых образований Горного Алтая.— Записки Всес. ин. об-ва, 1966, ч. 95, вып. 5.
- Таращан А. Н., Марфуни А. С. О природе люминесценции апатитов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 3.
- Феофилов П. П. Поглощение и люминесценция двухвалентных редких земель в кристаллах искусственного и природного флюорита.— Оптика и спектроскопия, 1956, 1, вып. 8.
- Johnson P. D. Identification of activator sites in halophosphate phosphors.— Luminescence of org. and inorg. materials, Int. Conf. N. Y., 1962.
- Piper W., Kravitz L., Swank R. Color centers in calcium fluorophosphate.— Phys. Rev., 1965, 138.
- Segall B., Ludwig G., Woodbury J., Johnson P. ESR of a center in calcium fluorophosphate.— Phys. Rev., 1962, 128.