

Г. П. БАРСАНОВ и В. А. ШЕВЕЛЕВА

## МАТЕРИАЛЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МИНЕРАЛОВ

IV. ОКИСЛЫ, СУЛЬФИДЫ И ИХ АНАЛОГИ<sup>1</sup>

В предыдущих выпусках нами был изложен большой опытный материал, полученный в результате изучения фотолюминесценции наиболее обширных и интересных с этой точки зрения классов минералов. Ставя, как уже указывалось, своей целью установление наличия или отсутствия фотолюминесцентного эффекта во всех минеральных видах и их разновидностях по возможности из различных генетических и геохимических типов месторождений, в настоящем сообщении мы приводим материалы, полученные при изучении образцов минералов класса окислов и класса сульфидных соединений и их аналогов. Схема экспериментального исследования образцов и применяемые виды излучения подробно излагались нами в предыдущих сообщениях и поэтому здесь опускаются. Отметим только, что при исследовании минералов описываемых классов мы пользовались теми же приемами, какие применялись ранее для исследования других классов минералов, и поэтому полученные данные вполне сравнимы с данными, приведенными нами в ранее опубликованных таблицах. Принцип построения предлагаемых таблиц остается прежним. В основу деления минералов по отдельным таблицам положен цветной эффект фотолюминесценции того или другого минерала при воздействии отфильтрованных ультрафиолетовых лучей с максимумом излучения в области 3600 Å. Если минерал взят из разных месторождений и обладает различным эффектом фотолюминесценции, то он соответственно попадает в несколько таблиц. В таблицах дополнительно также указывается изменение фотолюминесценции каждого минерала при применении других видов излучения ультрафиолета с максимумом в области 3200—2800 Å и около 2500 Å (резонансная линия ртути), а также катодного излучения (холодная катодная трубка). Чтобы читатель мог объективно оценивать полученные данные, для каждого минерала приводится количество просмотренных и количество люминесцирующих образцов.

Авторами также составлены сводные прилагаемые таблицы для минералов, в которых обнаружен тот или иной эффект люминесценции, и для минералов, исследованных нами, но в которых фотолюминесценция не была обнаружена. В таблицах люминесцирующих минералов также указана краткая генетическая характеристика данного образца мине-

<sup>1</sup> Материалы по изучению люминесценции минералов — см. Труды Минералогического музея: I. Силикаты, вып. 4, 1952; II. Карбонаты, вып. 5, 1953; III. Галоидные соединения, соли кислородных кислот, вып. 6, 1954.

рала. Как мы показали ранее (см. предыдущие статьи), генезис образца, отражая геохимические особенности процессов, часто определяет конкретный состав элементов-примесей, т. е. появление или, наоборот, гашение фотолюминесцентного эффекта.

По классу окислов, сульфидов и подобных им соединений нами был просмотрен довольно обширный материал из коллекции Минералогического музея, обнимающий 163 минеральных вида и разновидности, люминесцентные свойства которых были изучены на 945 образцах, представляющих разные генетические типы месторождений. Как известно из литературных данных (Де Мент, 1945; Богословский и др., 1938; Комовский и Ложникова, 1945; подробно литературу см. в наших работах 1952 и 1953 гг.), фотолюминесцентный эффект обнаруживают только немногие минеральные виды этих классов. Наши исследования в общем подтвердили имеющиеся данные. Фотолюминесценция обнаружена нами всего только в 13 случаях. Следует отметить, что приводимые в литературе указания на люминесценцию хризоберилла (зеленое и желто-зеленое свечение при действии ультрафиолета 2537 Å), гринокита (желтое при 3650 Å) и киновари (тусклое, слабое свечение) нами не подтверждаются, несмотря на изучение многих образцов из различных месторождений. Из 13 фиксируемых нами люминесцирующих видов и разновидностей семь относятся к колломорфным и скрытокристаллическим разновидностям кремневой кислоты. Таким образом, из всех остальных минералов двух обширных классов люминесцируют только пять: четыре из класса окислов и один из класса сульфидов (сфалерит).

Полиморфные и различные структурные модификации  $\text{SiO}_2$  подвергались неоднократно фотолюминесцентным исследованиям, причем выяснено, что чистая  $\text{SiO}_2$  (как кристаллическая, так и аморфная) не обнаруживает фотолюминесцентного эффекта при воздействии как ультрафиолетового, так и катодного или рентгеновского излучений. Отмечаемые случаи фотолюминесценции кварца (очень редкие в рентгеновском излучении), повидимому, следует связывать с люминесценцией органических веществ, иногда диспергированных в кристаллическом кварце. Наиболее часто и при действиях различного типа излучений люминесцируют аморфные и скрытокристаллические разновидности  $\text{SiO}_2$  (опалы, халцедоны, агаты). Это, как отмечено выше, наблюдалось и при наших работах. Характерной особенностью этих разновидностей является чрезвычайное разнообразие цветовых оттенков свечения, а также интенсивности. Для многих образцов (из различных месторождений) характерно слабое или среднее люминесцентное свечение белых или голубовато-белых тонов. Как отмечалось ранее в наших работах и многими другими исследователями, такой характер люминесценции, повидимому, можно связывать с адсорбционной водой, всегда характерной для опалов и часто устанавливаемой и в других скрытокристаллических разновидностях  $\text{SiO}_2$ , представляющих собой раскристаллизованные коллоидные системы. Несомненно, что специфика образования опалов, агатов и халцедонов из коллоидных систем предопределяет широкие возможности захвата этими минералами самых разнообразных ионов в зависимости от геохимических особенностей среды. Несомненно, что этим следует объяснить и упомянутое выше разнообразие люминесцентного свечения, хорошо видное и из прилагаемых таблиц. Оранжевое, зелено-желтое, фиолетовое свечение, наблюдавшееся нами и другими исследователями, несомненно, относится к эффектам, вызываемым захваченными примесями-люминофорами (силикаты и карбонаты марганца, ураниловая группа, редкие земли и др.). В этом смысле колломорфные разновидности  $\text{SiO}_2$  очень интересны, так

как могут являться своеобразными очень тонкими индикаторами конкретной геохимической среды.

Для остальных пяти минералов, обнаруживающих фотолюминесцентные свойства, следует отметить одно общее обстоятельство. Кристаллохимически все они представляют собою соединения, узлы решетки которых (в катионной части) заняты ионами со слабыми поляризационными свойствами, не обладающими свойствами хромофоров. К таковым ионам в данном классе минералов относятся  $Mg^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Al^{+3}$ . Возможно, что подобного рода структуры при внедрении в них атомов-активаторов с сильными поляризационными свойствами легко возбуждаются к электронным переходам, т. е. являются наиболее благоприятными для образования кристаллофосфоров. И, наоборот, очевидно присутствие в узлах сильных хромофоров, ионов с активной поляризующей способностью тормозит возможность электронных переходов с одного энергетического уровня на другой, почему большинство подобного рода ионов ( $Mn^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$  и др.) являются, в случае участия их в структуре решетки или внедрения в избыточном количестве в структуры, так называемыми гасителями видимого люминесцентного излучения. Вероятно, этим можно объяснить и ограниченность количества люминесцирующих минералов в обоих рассматриваемых классах, особенно в сульфидах и им подобных соединениях. За последние высказанные выше предположения говорит как имеющийся у нас, так и литературный эмпирический материал, а также и теоретические соображения о механизме высвечивания кристаллофосфоров (см., например, В. Л. Левшин, 1951).

Для водных окислов слоистой структуры отмеченная неоднократно голубовато-белая люминесценция, особенно характерная для брусита  $Mg(OH)_2$ , вероятно, связана с наличием межслоевых включений воды, что при слоистой структуре брусита вполне вероятно. В этом смысле люминесценция минералов этого типа не представляет собою чего-либо принципиально нового. Судя по фотолюминесцентному эффекту, такие же причины вызывают и бело-голубое свечение гидраргиллита.

Интересно, что не все образцы этих минералов, исследованные нами, дали видимый люминесцентный эффект. Нам кажется, что это следует объяснить возможным замещением в решетках этих минералов соответственно  $Mg^{+2}$  и  $Al^{+3}$  двух- и трехвалентным железом, которое, как нами уже указывалось в предыдущих статьях, является весьма сильным гасителем.

Хорошо известно, что люминесценция александрита, ряда корундов, а также шпинели вызывается примесями хрома, являющегося сильным люминогеном, благодаря чему эти минералы обладают красным или оранжевым свечением, что наблюдалось и в изученных нами случаях. Интересно, что в исследованных нами образцах александрита катодолюминесценция не обнаружена, равно как люминесцентный эффект не улавливался и при воздействии короткого ультрафиолета.

Мы не будем останавливаться на характеристике люминесцентных свойств сфалерита, так как люминесцирующая  $ZnS$  как в природных минералах, так и в искусственных кристаллофосфорах изучалась достаточно подробно многими исследователями, установившими зависимость между характером и природой свечения (см. подробную сводку литературы, например, у Константиновой-Шлезингер, 1948; Левшина, 1951; Принггейма, 1951; Де Мента, 1945 и др.). Отметим только, что наши исследования подтвердили в общем редкость нахождения природных сфалеритов с ясной фотолюминесценцией, что, по нашему мнению, связано также с широким распространением в природе случаев существенной замены в решетке сфалерита  $Zn^{+2}$  двухвалентным железом и двухвалентным марганцем

Люминесцирующие минералы классов окислов  
и сульфидов в У-Ф,  $\lambda$  3600 Å, 3200—2800 Å,  
2500 Å и катодных лучах

Название минерала	Отношение количества люминесцирующих образцов и просмотренным	№ таблиц, указывающих результат люминесценции
Агат . . . . .	11:13	I, IV, VI
Александрит . .	7:7	II
Брусит . . . . .	7:11	VI
Гяалит . . . . .	3:7	I, V, VI
Гидрагиллит . .	2:4	I
Корунд . . . . .	21:45	II, III
Кремень . . . . .	4:8	I, IV, VI
Опал . . . . .	8:8	III, V, VI, VII
Сердолик . . . . .	1:4	V
Халцедон . . . . .	46:84	I, III, IV, V, VI, VII
Хризопраз . . . .	3:4	V, VI
Шпинель . . . . .	5:16	II
Сфалерит . . . . .	4:31	III

Таблица I

Минералы с белым свечением в У-Ф,  $\lambda$  3600 Å

Название минерала	Парагенезис и тип месторождения	Количество просмотренных образцов	Люминесценция, $\lambda$			Катодолюминесценция
			3600 Å	3200—2800 Å	2500 Å	
Агат	Гидротермальный	13	1 средняя	1 очень слабая		Не люминесцирует
			1 очень слабая	1 средняя		
Гяалит	»	7	1 слабая	1 очень слабая	1 слабая	» »
				1 средняя	1 слабая	
Гидрагиллит	Гипергенный в щелочных пегматитах — с натролитом	2	—	—	—	—
»	Гипергенный	2	2 средняя	2 средняя	Не люминесцирует	Не люминесцирует
Кремень	Гидротермальный	2	2 средняя	2 средняя	То же	То же
Халцедон	Гидротермальный — с кальцитом, окислами железа	78	5 слабая	4 очень слабая	» »	» »
	Осадочный	6	1 средняя	1 слабая	» »	» »

Таблица II

Минералы с красным свечением в У-Ф,  $\lambda$  3600 Å

Название минерала	Парагенезис и тип месторождения	Количество просматриваемых образцов	Люминесценция, $\lambda$			Катодолюминесценция
			3600 Å	3200—2800 Å	2500 Å	
Александрит	Пегматиты скрепления — в слюдистом сланце	7	2 средняя 5 слабая	7 слабая красная	Не люминесцирует	Не люминесцирует
Корунд	Контактово-пегматитовый — в биотитовом сланце, с мусковитом, полевым шпатом	10	2 средняя 1 слабая	2 слабая красная 1 очень слабая красная	То же	2 средняя красная 1 слабая красная
»	Контактово-пневматолитовый — с гематитом, хлоритом, полевым шпатом, известняком	22	7 яркая 2 средняя 4 слабая	2 средняя красная 7 слабая красная 4 очень слабая красная	» » » » » »	2 яркая красная 4 средняя красная 4 слабая красная 1 очень слабая красная
»	Контактово-метаморфический — с диаспором	13	2 средняя 1 слабая 1 очень слабая	2 слабая красная 1 очень слабая красная	» » » »	2 средняя красная
Шпинель	Контактово-метасоматический — с кальцитом, хондритом	16	3 яркая 1 средняя 1 очень слабая	3 средняя красная 1 слабая красная 1 очень слабая красная	2 средняя красная	2 средняя красная

Таблица III

Минералы с оранжевым свечением в У-Ф,  $\lambda$  3600 Å

Название минерала	Парагенезис и тип месторождения	Количество просматриваемых образцов	Люминесценция, $\lambda$			Катодолюминесценция
			3600 Å	3200—2800 Å	2500 Å	
Корунд	Контактово-пневматолитовый	22	1 средняя	1 средняя оранжевая	Не люминесцирует	1 очень слабая желтая
Опал	Гидротермальный	8	2 яркая	2 средняя оранжевая	То же	Не люминесцирует
Халцедон	Гидротермальный — с кальцитом, окислами железа	78	1 средняя	1 очень слабая оранжевая	» »	То же
Сфалерит	Гидротермальный	31	1 очень яркая 1 средняя 1 слабая 1 очень слабая	1 яркая желтая 1 слабая желтая 1 очень слабая желтая	1 средняя желтая	1 яркая светло- желтая

Таблица IV

Минералы с желтым свечением в У-Ф,  $\lambda$  3600 Å

Название минерала	Парагенезис и тип месторождения	Количество просмотренных образцов	Люминесценция, $\lambda$			Катодоллюминесценция
			3600 Å	3200—2800 Å	2500 Å	
Агат	Гидротермальный	13	2 средняя	2 средняя зеленая	1 слабая зеленая	Не люминесцирует
			1 слабая	1 слабая желтая		
			1 очень слабая	1 очень слабая желтая		
Кремень	»	8	1 слабая	1 слабая желтая	Не люминесцирует	» »
Халцедон	Гидротермальный — с кальцитом, окислами железа	78	2 яркая	2 средняя желтая	То же	» »
			2 средняя	5 слабая желтая		
			5 слабая	2 очень слабая желтая		

Таблица V

Минералы с зеленым свечением в У-Ф,  $\lambda$  3600 Å

Название минерала	Парагенезис и тип месторождения	Количество просмотренных образцов	Люминесценция, $\lambda$			Катодоллюминесценция
			3600 Å	3200—2800 Å	2500 Å	
Гяалит	Гидротермальный — с кальцитом, перовскитом в фолоните	7	1 яркая	1 яркая зеленая	1 яркая зеленая	1 средняя зеленая
Опал	Гидротермальный	8	1 слабая	1 средняя зеленая	1 яркая зеленая	Не проверялась
Сердолик	»	4	1 слабая	1 средняя зеленая	1 слабая зеленая	Не люминесцирует
Халцедон	Гидротермальный — с кальцитом, окислами железа	78	2 слабая	1 средняя зеленая	Не люминесцирует	То же
			1 очень слабая	1 очень слабая зеленая	То же	
»	Осадочный	6	1 очень слабая	1 средняя зеленая	1 очень слабая зеленая	» »
Хризопраз	Гипергенный — с гарниеритом	4	1 слабая зеленоватая	1 слабая зеленоватая	Не люминесцирует	» »

Таблица VI

Минералы с голубым свечением в У-Ф,  $\lambda$  3600 Å

Название минерала	Парагенезис и тип месторождения	Количество просмотренных образцов	Люминесценция, $\lambda$			Катодолюминесценция
			3600 Å	3200—2800 Å	2500 Å	
Агат	Гидротермальный	13	4 средняя	2 средняя голубоватая	Не люминесцирует	Не люминесцирует
			1 слабая	3 слабая голубоватая	То же	То же
Брусит	Гипергенный — со змеевиком, хромитом	11	2 яркая	6 слабая голубоватая	» »	» »
			1 средняя	1 очень слабая голубоватая	» »	» »
			3 слабая			
Гялиит	Гидротермальный — с кальцитом, перовскитом в фолоните	7	1 средняя	1 слабая голубоватая	» »	» »
Кремень	Гидротермальный	2	1 средняя	1 средняя голубоватая	» »	» »
Немалит	Гипергенный	4	3 средняя	3 слабая голубоватая	» »	» »
			1 слабая	1 очень слабая голубоватая	» »	» »
Опал	Гидротермальный — с хром-актинолитом	8	2 средняя	2 слабая голубоватая	» »	» »
			1 слабая	1 очень слабая голубоватая	» »	» »
Хризопраз	Гидротермальный	4	1 средняя 1 слабая	2 слабая голубоватая	» »	1 средняя желтая
Халцедон	Гидротермальный — с кальцитом, окислами железа	78	2 яркая 8 средняя 8 слабая	2 средняя голубоватая 1 слабая голубоватая		

Таблица VII

Минералы с фиолетовым свечением в У-Ф,  $\lambda$  3600 Å

Название минерала	Парагенезис и тип месторождения	Количество просмотренных образцов	Люминесценция, $\lambda$			Катодолюминесценция
			3600 Å	3200—2800 Å	2500 Å	
Опал	Гидротермальный	8	1 очень яркая	1 яркая фиолетовая	Фосфоресцирует	Не люминесцирует
Халцедон	»	78	4 средняя	5 слабая фиолетовая	Не люминесцирует	То же
			3 слабая	2 очень слабая фиолетовая	То же	» »

Таблица VIII

Минералы класса окислов, не люмпнесцирующие в У-Ф,  $\lambda$  3600 Å, 3200—2800 Å, 2500 Å и катодных лучах

Название минерала	Количество просмотренных образцов	Название минерала	Количество просмотренных образцов	Название минерала	Количество просмотренных образцов
Авантюрин . . . . .	2	Ишкулит . . . . .	1	Полианит . . . . .	5
Аметист . . . . .	31	Карнеол . . . . .	5	Полуопал . . . . .	4
Апатаз . . . . .	6	Касситерит . . . . .	34	Празем . . . . .	2
Арсенолит . . . . .	1	Кахолонг . . . . .	1	Псиломелан . . . . .	6
Базаномелан . . . . .	1	Кварц . . . . .	142	Роговик . . . . .	3
Бёмит . . . . .	1	Кварц розовый . . . . .	9	Рутил . . . . .	16
Бисмут . . . . .	1	Кварц дымчатый . . . . .	30	Сассолин . . . . .	2
Боксит . . . . .	11	Кварц железистый . . . . .	6	Спирмонтит . . . . .	3
Брукит . . . . .	5	Квеселит . . . . .	1	Сервантит . . . . .	1
Валентинит . . . . .	5	Кошачий глаз . . . . .	1	Стильпносидерит . . . . .	1
Висмутовая охра . . . . .	1	Кристобалит . . . . .	1	Стибиконит . . . . .	4
Гейзерит . . . . .	4	Куприт . . . . .	8	Тенорит . . . . .	2
Гематит . . . . .	20	Латерит . . . . .	1	Трепел . . . . .	2
Герцинит . . . . .	1	Лейкоксен . . . . .	1	Тридимит . . . . .	1
Гётит . . . . .	8	Лимонит . . . . .	8	Тунгстит . . . . .	2
Гибсит . . . . .	2	Лютецит . . . . .	1	Турьит . . . . .	2
Гидрогётит . . . . .	2	Магнезоферрит . . . . .	3	Ферронсмалит . . . . .	3
Гидросервантит . . . . .	2	Магнетит . . . . .	5	Фиорит . . . . .	1
Давидит . . . . .	1	Ti-магнетит . . . . .	3	Франклинит . . . . .	1
Диаспор . . . . .	7	Манганит . . . . .	6	Халькофанит . . . . .	1
Диатомит . . . . .	4	Немалит . . . . .	6	Хлорошинель . . . . .	2
Изерин . . . . .	1	Нигрин . . . . .	1	Хризоберилл . . . . .	7
Ильменит . . . . .	7	Пирролизит . . . . .	11	Цинкит . . . . .	2
Мп-пльменит . . . . .	1	Перохроит . . . . .	1	Яшма . . . . .	5
Ильменорутил . . . . .	3	Плосонаст . . . . .	2		

Таблица IX

Минералы класса сульфидов, не люмпнесцирующие в У-Ф,  $\lambda$  3600 Å, 3200—2800 Å, 2500 Å и катодных лучах

Название минерала	Количество просмотренных образцов	Название минерала	Количество просмотренных образцов	Название минерала	Количество просмотренных образцов
Айкинит . . . . .	1	Борнит . . . . .	3	Галенит . . . . .	10
Алабандит . . . . .	1	Бравойт . . . . .	1	Гауэрит . . . . .	1
Аляскит . . . . .	1	Брейтгаунтит . . . . .	1	Геокронит . . . . .	1
Антимонит . . . . .	13	Булажерит . . . . .	3	Германит . . . . .	1
Аргентопирит . . . . .	2	Бурнонит . . . . .	4	Герсдорфит . . . . .	2
Арсенопирит . . . . .	8	Вазсит . . . . .	1	Глаукокодот . . . . .	1
Афгонит . . . . .	1	Висмутин . . . . .	3	Гринокит . . . . .	3
Бертьерит . . . . .	1	Виттихедит . . . . .	1	Иорданит . . . . .	1
Биннит . . . . .	1	Вюртцит . . . . .	2	Калаверит . . . . .	1

Таблица IX (продолжение)

Название минерала	Количество просмотренных образцов	Название минерала	Количество просмотренных образцов	Название минерала	Количество просмотренных образцов
Кермезит . . . . .	4	Пентландит . . . . .	3	Тетрадимит . . . . .	2
Килиндрит . . . . .	1	Пираргирит . . . . .	5	Тетраэдрит . . . . .	10
Кяноварь . . . . .	17	Пирит . . . . .	9	Тиллит . . . . .	1
Кобальтин . . . . .	4	Пиростибит . . . . .	1	Таманнит . . . . .	1
Ковеллин . . . . .	3	Пирротин . . . . .	6	Ульманнит . . . . .	1
Козалит . . . . .	1	Плагионит . . . . .	2	Франкеит . . . . .	1
Креннерит . . . . .	2	Полибазит . . . . .	1	Фрейслебенит . . . . .	3
Лёблингит . . . . .	2	Полидимит . . . . .	1	Халькозин . . . . .	4
Ливингстонит . . . . .	1	Прустит . . . . .	4	Халькопирит . . . . .	13
Линнеит . . . . .	1	Раммельсбергит . . . . .	2	Хлоантит . . . . .	2
Марказит . . . . .	4	Саффорит . . . . .	1	Цинкенит . . . . .	2
Медегитит . . . . .	1	Сильванит . . . . .	2	Шватцит . . . . .	1
Мпургирит . . . . .	1	Склероклаз . . . . .	1	Штернбергит . . . . .	3
Мпллерит . . . . .	1	Смальтин . . . . .	1	Штрмейерит . . . . .	2
Молибденит . . . . .	7	Сульванит . . . . .	1	Эмплектит . . . . .	1
Нагиагит . . . . .	1	Теннантит . . . . .	2	Энаргит . . . . .	1
Никкелин . . . . .	2				

## ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Барсанов и В. А. Шевелева. Материалы по изучению люминесценции минералов. Труды Минерал. музея АН СССР, вып. 4, 1952.
- Г. П. Барсанов и В. А. Шевелева. Материалы по изучению люминесценции минералов. Труды Минерал. музея АН СССР, вып. 5, 1953.
- Г. П. Барсанов и В. А. Шевелева. Материалы по изучению люминесценции минералов. Труды Минерал. музея АН СССР, вып. 6, 1954.
- М. Г. Богословский, П. В. Савицкая, С. Г. Соломина. Люминесцирующие минералы. Советская геология, VIII, 99, 1938.
- Г. Ф. Комовский, О. Н. Ложникова. Люминесцентный анализ при изучении руд и минералов. Госгеолтехиздат, 1954.
- М. А. Константинова-Шлезингер. Люминесцентный анализ. АН СССР, 1948.
- В. Л. Левшин. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. Гостехтеоретиздат, 1951.
- Э. П. Прингсгейм. Флюоресценция и фосфоресценция. Под ред. акад. С. И. Вавилова. Изд-во иностр. лит-ры, 1951.
- D e M e n t. Fluorochemistry. N. Y., 1945.