

Г. П. БАРСАНОВ и В. А. ШЕВЕЛЕВА

## МАТЕРИАЛЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МИНЕРАЛОВ

V. СВОБОДНЫЕ АТОМЫ ЭЛЕМЕНТОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ<sup>1</sup>

В течение ряда лет мы работали над поставленной задачей — визуального изучения фотолюминесценции для всех по возможности минеральных видов, возбуждаемой как фильтрованным ультрафиолетовым излучением, так и катодным. При этом, зная о непостоянстве видимого люминесцентного излучения для природных минералов, мы подходили к накоплению материала статистически, просматривая (для главных минералов) десятки, а где можно и сотни образцов с разных месторождений, различного генезиса и т. д. В результате нами, благодаря возможности использования богатейших коллекций Минералогического музея АН СССР, накопился огромный систематический материал по фотолюминесценции отдельных классов и групп минералов, который излагался в виде отдельных таблиц, а также некоторых общих выводов, вытекающих из анализа накопленного фактического материала.

В настоящем сообщении нами приводятся данные, полученные при изучении последних классов минералов, оставшихся неизученными нами, — класса самородных элементов и интерметаллических соединений. Таким образом, этим заканчивается определенный цикл исследований и в дальнейшем нами в плане, указанном выше, будет опубликовано только еще одно, дополнительное сообщение об исследовании пропущенных нами или полученных заново Музеем минеральных видов и разновидностей.

Методика исследования, способы наблюдения и фиксации видимого люминесцентного свечения совершенно аналогичны таковым же, описанным в наших предыдущих сообщениях, а, следовательно, данные по люминесценции изученных групп минералов вполне сравнимы с опубликованными ранее.

Как видно из прилагаемых таблиц, в классе самородных элементов и близких к ним по кристаллохимическому характеру интерметаллических соединений, было исследовано 24 минеральных вида и разновидности. Преследуя цель наиболее полной характеристики люминесцентных свойств природных объектов — минералов мы исследовали образцы указанных в таблице минеральных видов, по возможности из наибольшего количества месторождений, чтобы иметь возможность уловить, как мы указывали ранее, геохимические индикаторы люминесценции или затухания

<sup>1</sup> Предыдущие материалы (статьи I — IV) см. «Труды Минералогического музея», вып. 4, 5, 6 и 7, 1952—1955.

у отдельных минеральных видов. Всего, таким образом, было исследовано 426 образцов, из которых свыше одной трети пало на кристаллы алмазов разных месторождений, разной морфологии, цвета и т. д. Как и следовало ожидать, исходя из кристаллохимической природы, большинство самородных элементов (особенно металлического и близкого к ним характера) видимого люминесцентного высвечивания не дали. Из всех просмотренных образцов люминесцентные свойства показал только алмаз, хорошо изученный с этой точки зрения. Давно было известно (сводку литературы см. у В. Л. Левшина, 1951, или у De Ment, 1945), что кристаллы алмаза, при возбуждении люминесценции рентгеновыми, катодными лучами или ультрафиолетовым излучением дают максимумы интенсивности в различных частях спектра. Вследствие этого возникает голубая, желто-оранжевая, красная или зеленая видимая люминесценция. Действительно, как указывают Де Мент и другие исследователи, наиболее обычным является голубое или сине-голубое свечение, однако в исследованных нами 159 кристаллах 6 кристаллов обнаружили оранжевое и желтое свечение (в катодном излучении) и 21 — зеленое, так что последнее не является таким уже редким. Полученные нами данные показывают, что из 159 изученных кристаллов 159 обнаружили видимое люминесцентное свечение при воз-

Таблица 1

Минералы класса самородных элементов  
и интерметаллических соединений, просмотренные  
в ультрафиолетовом и катодном излучении

Минерал	Количество люминесцирующих образцов	Число просмотренных образцов	№№ таблиц, указывающих результат люминесценции
Аваруит . . . . .	0	2	I, II, III, IV
Аллемонит . . . . .	0	5	
Алмаз . . . . .	159	159	
Амальгама . . . . .	0	3	
Бисмутаурит . . . . .	0	1	
Висмут . . . . .	0	16	
Графит . . . . .	0	31	
Джозефинит . . . . .	0	1	
Домейкит . . . . .	0	1	
Железо метеорное . . . . .	0	2	
Золото . . . . .	0	35	
Кондуррит . . . . .	0	1	
Медь . . . . .	0	57	
Могавкит . . . . .	0	1	
Мышьяк . . . . .	0	7	
Платина . . . . .	0	1	
Потарит . . . . .	0	1	
Ртуть . . . . .	0	4	
Свинец . . . . .	0	3	
Сера . . . . .	0	36	
Серебро . . . . .	0	44	
Сурьма . . . . .	0	8	
Теллур . . . . .	0	4	
Электрум . . . . .	0	3	

Таблица I

Алмазы с красным, оранжевым и желтым свечением в катодных лучах и их свечение в ультрафиолетовых лучах

Название минерала	Цвет минерала	Катодолюминесценция	Люминесценция, Å	
			3600 Å	3200-2800 Å
Алмаз	1 желтый	Красноватая очень слабая	Рябиновая яркая	Рябиновая средняя
»	1 желтый	Рябиновая средняя	Рябиновая средняя	Рябиновая очень слабая
»	1 бесцветный	Оранжевая средняя	Голубоватая средняя	Голубоватая слабая
»	1 оранжевый	Оранжевая очень слабая	Оранжевая очень слабая	Не люминесцирует
»	1 желтый	Желтая средняя	Желтая очень яркая	Желтая средняя
»	1 желтый	Желтая средняя	Желтая средняя	Желтая слабая

Таблица II

Алмазы с зеленым свечением в катодных лучах и их свечение в ультрафиолетовых лучах

Название минерала	Цвет минерала	Катодолюминесценция	Люминесценция, Å	
			3600 Å	3200-2800 Å
Алмаз	7 бесцветный	8 зеленая очень яркая	2 голубая яркая	2 голубая средняя
»	1 желтый		2 голубая средняя	1 голубая яркая
			1 розовая средняя	1 оранжевая слабая
			1 зеленая средняя	1 зеленая слабая
			1 голубая очень слабая	1 голубая очень слабая
			1 не люминесцирует	2 не люминесцирует
				1 голубая слабая
				1 белесоватая очень слабая
				6 не люминесцирует

Таблица II (продолжение)

Название минерала	Цвет минерала	Катодолюминесценция	Люминесценция, λ	
			3600 Å	3200–2800 Å
				2500 Å
3 бесцветный		5 зеленая яркая	1 голубая яркая	3 голубая слабая
» 1 винный			2 белая средняя	1 белая слабая
» 1 желтый			1 зеленая средняя	1 белая очень слабая
2 бесцветный		3 зеленая средняя	1 голубая слабая	1 желтая средняя
» 1 желтый			1 голубая яркая	1 зеленая слабая
2 бесцветный		5 зеленоватая слабая	1 желтая яркая	1 голубая очень слабая
» 3 желтоватый			1 голубая яркая	1 голубая средняя
			1 зеленая яркая	1 зеленая средняя
			1 белая средняя	1 голубая слабая
			1 зеленая слабая	1 белая слабая
				1 зеленая очень слабая

Таблица III

Алмазы с голубым свечением в катодных лучах и их свечение в ультрафиолетовых лучах

Название минерала	Цвет минерала	Катодолюминесценция:	Люминесценция, λ	
			3600 Å	3200–2800 Å
				2500 Å
Алмаз	4 бесцветный	6 голубая очень яркая	3 голубая яркая	2 голубая слабая
	2 желтый		1 голубая средняя	1 голубая очень слабая
			2 голубая слабая	3 не люминесцирует
				5 не люминесцирует

Таблица III (продолжение)

Название минерала	Цвет минерала	Катодолюминесценция	Люминесценция, Å		
			3600 Å	3200—2800 Å	2500 Å
Алмаз	47 бесцветный	55 голубая яркая	3 голубая очень яркая 8 голубая яркая 4 белая яркая 16 голубая средняя 1 желтая средняя 1 красная средняя 5 голубая очень слабая 1 белая очень слабая 19 не люминесцирует	5 голубая средняя 1 белая средняя 11 голубая слабая 2 красноватая слабая 5 голубая очень слабая 31 не люминесцирует	1 голубая средняя 3 голубая слабая 4 беловатая слабая 1 голубая очень слабая 2 беловатая очень слабая 44 не люминесцирует
»	1 серый				
»	5 желтоватый				
»	2 зеленоватый				
»	20 бесцветный	30 голубая средняя	3 голубая яркая 1 желтая яркая 4 голубая средняя 1 белая средняя 1 оранжевая средняя 2 голубая слабая 2 белая слабая 1 желтая слабая 3 голубая очень слабая 1 желтая очень слабая 11 не люминесцирует	6 голубая средняя 3 голубая слабая 1 белая слабая 1 желтая слабая 4 голубая очень слабая 1 белая очень слабая 14 не люминесцирует	5 голубая слабая 1 голубая очень слабая 1 беловатая очень слабая 23 не люминесцирует
»	3 дымчатый				
»	4 желтоватый				
»	3 винный				
»	6 бесцветный	10 голубая слабая	2 голубая средняя 1 голубая слабая 1 желтая яркая 6 не люминесцирует	3 голубая слабая 7 не люминесцирует	3 голубая слабая 7 не люминесцирует
»	3 дымчатый				
»	1 винный				

Таблица III (продолжение)

Название минерала	Цвет минерала	Катодолуминесценция	Люминесценция, λ	
			3600 Å	3200–2800 Å
Алмаз	4 бесцветный	8 голубая очень слабая	1 голубая средняя	1 голубая очень слабая
»	1 желтый		1 голубая слабая	7 не люминесцирует
»	3 не просвечивает		6 не люминесцирует	

Таблица IV

Алмазы, не люминесцирующие в катодных лучах, и их свечение в ультрафиолетовых лучах

Название минерала	Цвет минерала	Катодолуминесценция	Люминесценция, λ	
			3600 Å	3200–2800 Å
Алмаз	6 бесцветный	6 не люминесцирует	1 белая слабая	1 белая очень слабая
»	1 желтый		1 желтая слабая	3 желтая очень слабая
»	1 винный		2 желтая очень слабая	1 голубая слабая
»	3 зеленоватый		1 голубая средняя	1 не люминесцирует
		5 не люминесцирует	1 фиолетовая средняя	1 зеленая средняя
			1 зеленая яркая	1 зеленая средняя
			1 зеленая яркая	2 голубая средняя
			3 голубая средняя	1 голубая слабая
		1 не люминесцирует	1 голубая средняя	1 голубая слабая

6 не люминесцирует

1 зеленая слабая

1 зеленая слабая

3 не люминесцирует

1 не люминесцирует



действию того или иного вида излучений, так что мы никак не можем согласиться с утверждением Де Мента, что большинство алмазов не имеют визуально наблюдаемой флюоресценции. Изучение алмазов, проведенное М. Г. Богословским (1939) и другими авторами у нас и за границей, показало, что наиболее типичное, устойчивое и яркое видимое свечение люминесценции получается при воздействии на алмазы рентгеновыми или катодными лучами. То же показали и наши систематические исследования многих образцов; поэтому в приводимых таблицах алмазы поделены по типу свечения в катодной трубке и уже в качестве дополнительных признаков приводятся цвет и интенсивность излучения под влиянием других видов воздействия. Интересно, что наибольшее возбуждение фотолюминесцентного излучения алмазов вызывает или очень жесткое (катод и рентген) или, наоборот, длинноволновое ультрафиолетовое излучение порядка 3600 Å. В коротком ультрафиолете и интенсивность и количество случаев резко падают.

Причины и тип люминесценции алмазов до настоящего времени несмотря на многочисленные работы физиков (Левшин, 1951) остаются до конца неясными. Изучение спектров свечения алмазов показало их правильную колебательную структуру. С другой стороны, как в спектре поглощения, так и в спектре излучения фиксированы пять главных полос, дающих правильную зеркальную симметрию частот. Зеркальная тождественность и полная симметрия обоих спектров доказывают, что центры поглощения энергии и центры высвечивания тождественны, т. е. свечение вызывается особыми атомами углерода (избыточными), не входящими в решетку алмаза. Этот тип свечения носит мономолекулярный характер. Однако наличие фактов смещения интенсивностей по спектру и обнаруженные дополнительные полосы поглощения указывают, по-видимому, на возможное усложнение механизма высвечивания за счет бимолекулярного свечения, возникающего при частичном возможном захвате решеткой алмаза люминогенов, являющихся также дополнительными центрами свечения. Исследования, проведенные в 1941 г. Де Ментом (De Ment, 1945) и позднее некоторыми другими авторами, показали, что примесями-люминогенами в алмазах могут быть хром, серебро, титан, железо, а вообще в алмазе обнаружены, кроме этого, в качестве примесей — кремний, алюминий, кальций, магний, родий и др. Ф. Челси в 1942 г. нашел также дополнительно медь, барий, стронций, свинец, натрий и др. Люминогенный характер многих из перечисленных атомов установлен с несомненностью, и кажется вероятным, что в некоторых случаях они могут усложнять спектральную характеристику люминесцентного высвечивания у алмаза, за счет чего и возникают иные (кроме сине-голубых) окраски и дополнительные оттенки. Наблюдавшаяся нами интенсивность люминесцентного свечения алмазов была весьма разнообразна, что и нашло отражение в составленных нами по экспериментальным данным таблицах. Наряду с яркими и очень яркими видимыми люминесцентными эффектами, наблюдалось тусклое, а иногда даже и едва заметное свечение. Следует отметить, что это изменение относительной интенсивности свечения наблюдалось для разных образцов во всех применявшихся нами видах излучения (катодное излучение и фильтрованный ультрафиолет). Однако в общем интенсивность люминесценции, как нами уже упоминалось ранее, была наибольшей при возбуждении ее или в катодной трубке, или с помощью ультрафиолетового излучения с максимумом около 3600 Å. Очевидно, эти условия будут оптимальными для фиксации видимого излучения алмазов, и их следует рекомендовать и применять в лабораториях, ведущих работу по исследованию алмазовосных шлихов и т. п.

Что касается остальных минералов, относящихся к классу самородных элементов и интерметаллических соединений, то большинство из них представляют собою типично выраженные атомные металлические решетки. Для подобного рода кристаллохимических построек, как мы уже отмечали при описании класса сульфидов (Барсанов, Шевелева, 1955), люминесцентное свечение не возбуждается, вследствие высокой электропроводности, легкости осуществления электронных обменов другого порядка и т. д. Поэтому в свете наших современных представлений о механизме высвечивания кристаллофосфоров является закономерным наблюдаемое как нами, так и другими авторами, занимавшимися изучением люминесценции минералов, отсутствие фотоэффектов у минералов этого класса.

Полученные результаты представлены в табл. I—IV.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П., Шевелева В. А. Материалы по изучению люминесценции минералов. Тр. Минер. музея, вып. 7, 1955.  
Богословский М. Г., Савицкая П. В., Соломкина С. Г. Люминесцирующие минералы. Сов. геология, 8, 1938.  
Левшин В. Л. Фоголюминесценция жидких и твердых веществ. Гос. изд. техн.-теор. лит., М.—Л., 1951.  
De Ment. Fluorochemistry. N. Y., 1945.