

УДК 549.091

А.Н. Платонов, В.М. Хоменко, М.Н. Таран

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: vladimir.khom@yahoo.com; m_taran@hotmail.com

КРИСТАЛЛОХИМИЯ, ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ОКРАСКА БЕРИЛЛОВ. I. ГЕЛИОДОР И ЗОЛОТИСТЫЙ БЕРИЛЛ (*GOLDEN BERYL*) — ДВЕ РАЗНОВИДНОСТИ ПРИРОДНЫХ ЖЕЛТЫХ БЕРИЛЛОВ

На основании новых экспериментальных и аналитических данных, а также анализа ранее опубликованных работ, среди природных желтых бериллов, фигурирующих в минералогической литературе под названиями гелиодор (*heliodor*) и/или золотистый берилл (*golden beryl*), установлены две разновидности, четко различающиеся по конфигурации оптических спектров поглощения и связанным с ними свойствам. Спектры типа I, названные авторами "гелиодоровыми", характеризуются слабой ориентационной зависимостью полосы переноса заряда (ППЗ) $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, что обуславливает слабый плеохроизм кристаллов. В ближней инфракрасной области доминирует полоса поглощения оптически активных центров (ОАЦ) $^{14}Fe^{2+} \sim 12\,350\text{ см}^{-1}$ ($E \perp c$). Дублетная полоса ОАЦ $^{16}Fe^{2+} \sim 11\,900\text{--}10\,300\text{ см}^{-1}$ ($E \parallel c$) проявлена очень слабо или отсутствует. При нагревании до $400\text{ }^\circ\text{C}$ такие бериллы, как правило, обесцвечиваются. Оптические спектры поглощения золотистого берилла (тип II) отличаются сильным смещением края ППЗ $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ в длинноволновую область в ориентации $E \parallel c$ и доминированием в этой поляризации полос Fe^{2+} -дублета $\sim 11\,900\text{--}10\,300\text{ см}^{-1}$ при необычно низкой интенсивности полосы $12\,350\text{ см}^{-1}$ в поляризации $E \perp c$. Четким отличительным признаком спектров типа II служит присутствие полосы поглощения с максимумом $19\,000\text{--}20\,000\text{ см}^{-1}$, которая не наблюдается ни в спектрах типа I, ни в спектрах других цветовых разновидностей берилла. Кристаллы этого типа характеризуются интенсивным плеохроизмом. При нагревании до $400\text{ }^\circ\text{C}$ они приобретают голубую окраску. Анализ природы упомянутых различий позволяет заключить, что они обусловлены разным характером распределения ионов Fe^{3+} между неэквивалентными позициями в структуре берилла: в кристаллах со спектрами типа I ионы Fe^{3+} замещают ионы Al в октаэдрических позициях, а в образцах со спектрами типа II Fe^{3+} заселяет преимущественно Be-тетраэдры. Предложено использовать традиционные названия — гелиодор и золотистый берилл (*golden beryl*) для обозначения этих спектроскопических, а по существу — кристаллохимических разновидностей. Подчеркивается, что рассмотренные разновидности — это низкотемпературные крайние члены семейства природных желтых бериллов, в кристаллической структуре которых примесные ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в разных соотношениях входят в окта- и тетраэдрические позиции.

Ключевые слова: гелиодор, золотистый берилл, оптические спектры поглощения, природа окраски, кристаллохимия ионов Fe.

Введение. Желтые бериллы — одна из популярных цветовых разновидностей этого замечательного минерала и самоцвета — известна в научной, научно-популярной и даже художественной литературе под двумя собственными названиями: гелиодор (*heliodor*) и золотистый берилл (*golden beryl*). Считается [2], что гелиодор и золотистый берилл различаются по цвету: термин "золотистый берилл" чаще используется для обозначения желтых бериллов, а на-

звание "гелиодор" может быть использовано для описания светло-зеленых, зеленовато-желтых, желто-зеленых и желтовато-коричневых камней. В качестве примера таких бериллов часто приводятся желтовато-зеленые камни из Волынского месторождения в Украине. Известный геммолог Вальтер Шуман [29] отмечает: "... поскольку невозможно установить четкое отличие между желтым и желто-зеленым оттенками, гелиодоры, в отличие от золотистого берилла, не принято считать отдельной драгоценной разновидностью берилла; их ско-

© А.Н. ПЛАТОНОВ, В.М. ХОМЕНКО, М.Н. ТАРАН, 2016

рее следует отнести к бледно-окрашенным золотистым бериллам".

Тем не менее, как в минералогических работах, посвященных окраске бериллов и ее природе, так и в узко геммологических изданиях и рекламных публикациях рынка драгоценных камней это различие обычно игнорируется, и оба термина используют как взаимозаменяемые. Термин *golden beryl* (золотистый берилл) несколько чаще используется в качестве торгового названия желтого берилла как более понятный и привлекательный, ассоциирующийся с цветом золота. Яркий пример такого подхода — бренд "желтый изумруд Премиум золотистый берилл" (*yellow emerald Premium golden beryl*), предложенный геммологами компании *Yellow Emerald Mining Company* для позиционирования на ювелирном рынке желтого берилла из месторождений района Минас-Жерайс в Бразилии. Еще одно практически забытое название золотистого берилла — давидсонит, данное в честь известного американского ювелира Дж. Давидсона [2]. Отметим также, что термин *golden beryl* (золотистый берилл) более характерен для англоязычных публикаций, в то время как *гелиодор* чаще используется в отечественной литературе.

Название гелиодор (от греч. ἥλιος — солнце и δῶρον — подарок) возникло благодаря обстоятельствам появления этого камня на рынке. Желтый берилл из открытого в 1913 г. первого крупного месторождения в Намибии был назван гелиодором ("подарком солнца"), поскольку изготовленный ювелиром Лукасом фон Кранхом из этого камня набор украшений был преподнесен в дар семье кайзера Вильгельма II.

В научной литературе желтая окраска бериллов традиционно рассматривалась в контексте общей проблемы цветности природных кристаллов берилла. В своей пионерской работе о влиянии хромофорных ионов группы железа на окраску бериллов Wood и Nassau [34] связывали желтый цвет с ионами Fe^{3+} , замещающими Al в октаэдрических позициях. Этот вывод, как отметил Andersson [19], прочно укоренился в справочной и учебной минералогической литературе, многочисленных геммологических изданиях. Авторы настоящей статьи впервые отметили существование двух типов природных желтых бериллов, окраска которых обусловлена ионами Fe^{3+} в окта- или тетраэдрической координации [9, 12]. Вклад ионов $^{44}Fe^{3+}$ в желтую окраску бериллов подтверж-

ден в работах [19, 30] на основании результатов ЭПР-исследований. Некоторые авторы связывали желтый цвет бериллов с определенными электронно-дырочными центрами окраски [26, 31], а также с ионами и комплексами Fe^{3+} в структурных каналах берилла [4, 25].

Несмотря на неопределенность обсуждаемых геммологами цветовых различий между гелиодором и золотистым бериллом, имеются объективные критерии, позволяющие среди окрашенных в желтую цветовую гамму бериллов выделять по кристаллохимическим особенностям и обусловленным ими свойствам два типа. Именно к этим двум типам желтого берилла можно привязать, с известной степенью условности, два упомянутых выше названия — гелиодор и золотистый берилл. Обсуждению этой идеи на основе детального рассмотрения различий в природе окраски желтых бериллов посвящена данная статья.

Образцы и методы исследования. Сравнительное исследование оптико-спектроскопических характеристик желтых бериллов было проведено на образцах разного генезиса, окрашенных в желтые тона разной интенсивности — от бледных зеленовато- до насыщенно оранжево-желтых. Для детального изучения были отобраны несколько образцов с наиболее контрастными оптическими спектрами поглощения и интенсивностью плеохроизма. В дальнейшем они использованы нами в качестве эталонных для описания двух типов спектров желтых бериллов. Тип I представлен длиннопризматическими прозрачными желтыми кристаллами берилла из кварц-топазовых грейзенов месторождения Шерловая гора в Восточном Забайкалье с поперечно-зональным распределением окраски от медово- до светло-желтой (обр. *ShG*); прозрачным желтым кристаллом берилла $2,3 \times 0,37$ см ювелирного качества из Пакистана (месторождение неизвестно) (обр. *VK*); равномерно окрашенным бледно-желтым кристаллом из камерных пегматитов Волыни $4,3 \times 1,8$ см, с фигурами растворения на остатках граней призмы (обр. *V2*). К типу II относятся интенсивно окрашенные желтые бериллы из флюорит-берилл-фенакитового месторождения Снежное в Западном Саяне [12] (обр. *P4*) и медово-желтый берилл из метасоматитов хребта Даван (Восточная Сибирь) (обр. *D*).

Для оптико-спектроскопических измерений и микрозондового анализа из всех образцов

были изготовлены плоскопараллельные полированные пластинки, ориентированные параллельно кристаллографической оси c толщиной 0,5—2,5 мм.

Оптическая спектроскопия и колориметрия. Спектры пластинок берилла были получены в диапазоне 340—1700 нм ($\sim 29\,000$ — $6\,000$ см $^{-1}$) на однолучевой микроспектрофотометрической установке, созданной на базе оптического монохроматора *Spectra Pro-275* с тремя сменными дифракционными решетками, поляризационного микроскопа МИН-8 с фотометрической приставкой и управляющего персонального компьютера [32]. Источниками излучения служили газоразрядная ксеноновая (340—450 нм) и кварц-галогеновая (450—1700 нм) лампы. Спектры сканировали с шагом 1, 2 и 3 нм в диапазонах 340—450, 450—1000 и 1000—1700 нм, соответственно.

Для построения спектров из полученных файлов спектрофотометрических данных использовали программу *Origin 5.0*. Разложение спектров на отдельные компоненты (полосы поглощения) проводили с помощью программы *Peakfit 4.11*.

Расчеты значений параметров плеохроизма — $\Delta\lambda_D$, нм (величина изменения цветового тона) и $\Delta\rho_c$, отн. ед. (величина изменения насыщенности цветового тона) [15], выполнены с помощью программы *Spectral Calculator Spreadsheets* (<http://www.brucelindbloom.com/>) со спектральным шагом 5 нм. Предварительно по спектрам поглощения, приведенным к необходимой толщине образца, были вычислены значения оптического пропускания $T = I_0/I$ в диапазоне длин волн 340—830 нм с требуемым интервалом в 5 нм.

Химический состав. Микронзондовое исследование образцов *ShG*, *VK* и *V2* было выполнено на приборе *JXA-8500F* в лаборатории *ZELMI* Технического Университета Берлина (аналитики Й. Ниссен, Ф. Галбер) при напряжении 20 кВ, токе через образец 10^{-8} А и диаметре электронного зонда 3—7 мкм. Сигнал накапливался в течение 20 с для пиков Fe, Mg, Mn, Al, Si, Na, K и Ca, 30 с — для остальных элементов. В качестве эталонов использованы альбит, андалузит, ортоклаз, диопсид, рутил, родонит, гематит, флюорит, поллуцит, оксиды металлов. Для внесения поправок при расчете концентраций элементов использован стандартный метод *Armstrong-CITZAF*. Пересчет результатов химического анализа на коэффици-

енты кристаллохимических формул проводили из расчета на 18 атомов кислорода.

Содержание Be и Li в обр. *VK* и *V2* определено на ионном микрозонде *Cameca ims 6f (SIMS)* в Гельмгольц-Центр, Центр наук о Земле, Потсдам, Германия (*GFZ Potsdam*) под пучком ионов $^{16}\text{O}^-$ (аналитик М. Виденбек). Стандартами служили образцы берилла с известным содержанием и гомогенным распределением Be и Li.

Для обр. *P4* в работе использованы опубликованные результаты силикатного анализа [12], а для обр. *D* данные о составе отсутствуют. В обоих случаях проанализировать образцы с помощью современных локальных методов невозможно, поскольку они были утеряны после проведения спектроскопических исследований.

Результаты исследования. Ранее в процессе изучения природы и особенностей окраски цветных разновидностей берилла из месторождений разных генетических типов методом оптической спектроскопии нами были описаны два типа оптических спектров поглощения желтых бериллов [9—12, 27].

Оптические спектры поглощения типа I присутствующими желтым, желтым с коричневатым и/или зеленоватым оттенком бериллам, относимым нами к *гелиодорам*. На рис. 1 приведены спектры бериллов — гелиодоров из месторождений Шерловой горы и Пакистана. Аналогичные спектры желтых бериллов приведены в работах [34] (обр. *GRR-111174* и *448*), [28] (обр. *GRR 226*). В качестве эталонов этого типа нами рассмотрены желтые бериллы из грейзенов Шерловой горы. Характерные особенности их спектров — интенсивный, но практически неполяризованный длинноволновый край полосы переноса заряда (ППЗ) $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в ближней УФ-области ($\nu > 25\,000$ см $^{-1}$), ответственный за окраску, и интенсивная полоса $\sim 12\,350$ см $^{-1}$ в поляризации $E \perp c$, приписываемая тетраэдрически координированным ОАЦ $\text{Fe}^{2+}_{\text{IV}}$ [8, 14, 27, 33]. Дублетная полоса ионов Fe^{2+} в районе $11\,900$ — $10\,300$ см $^{-1}$ в поляризации $E \parallel c$, однозначно относимая к октаэдрической позиции [8, 11, 14, 27, 34 и др.], проявлена очень слабо, а в некоторых спектрах бериллов этого типа она вообще отсутствует.

Оптические спектры поглощения *золотистого берилла* ярко-желтого (до желто-оранжевого) цвета здесь и далее обозначены как спектры типа II. В качестве эталонных образцов данного типа нами приняты желтые бериллы

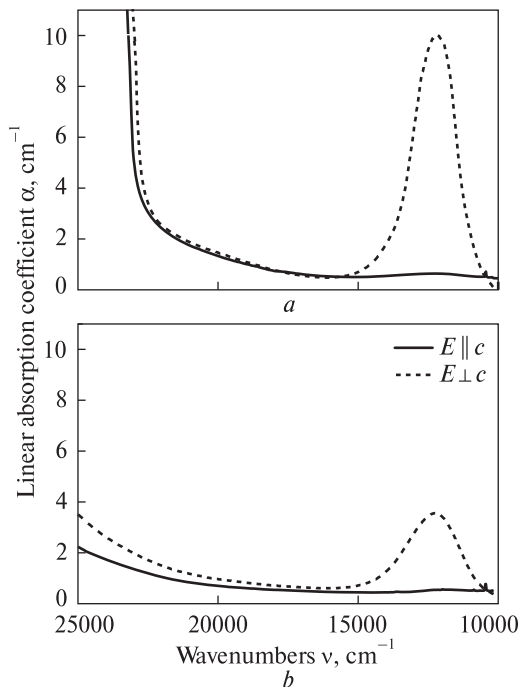


Рис. 1. Оптические спектры поглощения желтых бериллов типа I: *a* — "гелиодоры" из Шерловой горы (обр. *ShG*, Забайкалье, Россия); *b* — из Пакистана (обр. *VK*, проявление неизвестно)

Fig. 1. Optical absorption spectra of yellow beryls from: *a* — Sherlovaja gora (sample *ShG*, Transbaikal region, Russia); *b* — Pakistan (sample *VK*, unknown locality), both of type I ("heliodor")

месторождения Снежное (Западный Саян) [12] и хребта Даван (Восточная Сибирь). Оптические спектры этих образцов, приведенные на рис. 2, резко отличаются от спектров гелиодоров сильным смещением края ППЗ $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ в длинноволновую область в ориентации $E \parallel c$ и доминированием в этой поляризации полос Fe^{2+} -дублета $\sim 11900-10300 \text{ cm}^{-1}$ при необычно низкой интенсивности полосы 12350 cm^{-1} в поляризации $E \perp c$. Кроме того, четким отличительным признаком спектров типа II служит присутствие полосы поглощения с максимумом в интервале $19000-20000 \text{ cm}^{-1}$, проявляющейся только в данной цветовой разновидности берилла. Заметим, что отчетливая полоса поглощения $\sim 19000-20000 \text{ cm}^{-1}$ присутствует на рисунках спектров золотистых бериллов в наших ранних работах [9, 10], а также в [24] (обр. *RHC 1520*) и [28] (обр. *GRR 309*). Однако она не упоминается авторами указанных статей, посвященных описанию и обсуждению природы более интенсивных полос поглощения в красном и ближнем ИК-диапазонах.

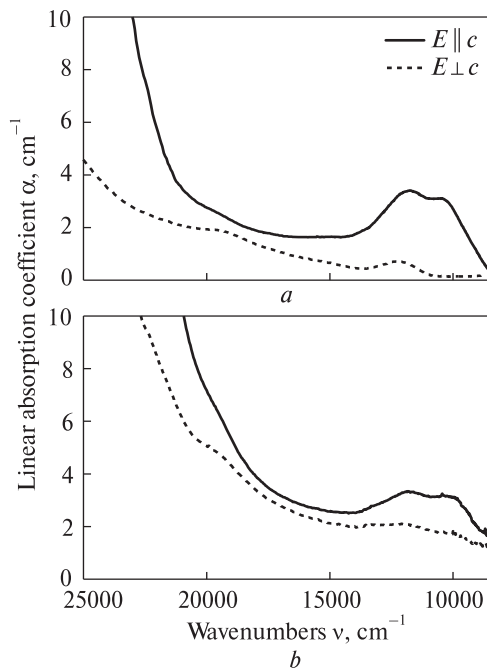


Рис. 2. Оптические спектры поглощения желтых бериллов типа II ("золотистые бериллы") из проявлений: *a* — Даван (обр. *D*, Восточная Сибирь); *b* — Снежное (обр. *P4*, Саяны, Россия)

Fig. 2. Optical absorption spectra of yellow beryls from: *a* — Davan (sample *D*, Eastern Siberia, Russia); *b* — Snezhnoe (sample *P4*, Sayan, Russia), both of type II ("golden beryl")

Сравнительный анализ приведенных на рис. 1, 2 спектров подтверждает главные оптико-спектроскопические отличия гелиодоров и золотистых бериллов, связанные с: 1 — поляризационными свойствами длинноволнового края ППЗ $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$; 2 — относительной интенсивностью полос поглощения ионов Fe^{2+} в неэквивалентных позициях структуры: σ -полосы 12350 cm^{-1} и π -поляризованного дублета $11900-10300 \text{ cm}^{-1}$; 3 — присутствием в спектрах золотистого берилла отчетливой полосы поглощения $\sim 19000-20000 \text{ cm}^{-1}$. Отличия в относительной интенсивности полос поглощения ионов Fe^{2+} отражают разный характер распределения ионов Fe^{2+} в кристаллических структурах рассматриваемых типов бериллов. По этим данным можно заключить, что золотистые бериллы относятся к *o*-типу, в то время как гелиодоры ближе к бериллам *t*-типа [8].

Результаты химического анализа желтых бериллов со спектрами оптического поглощения обоих типов, в том числе заимствованные из опубликованных ранее работ, приведены в табл. 1. Эти данные позволяют выделить два

основных различия в составе желтых бериллов: образцы золотистых бериллов демонстрируют характерное для бериллов *o*-типа высокое содержание примесей Fe, Mg и Na, что полностью подтверждает вывод, сделанный выше на основе анализа спектроскопических данных, а также — значительный дефицит Be. Состав же гелиодоров всегда близок к стехиометрическому бериллу.

Основное визуальное отличие двух типов желтых бериллов, а именно — разная интенсивность плеохроизма гелиодоров и золотистых бериллов — определяется величиной дихроизма длинноволнового крыла ППЗ $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ в их оптических спектрах. Результаты расчета относительной интенсивности этой

полосы в видимой области при значениях $\nu = 22\,500$ и $20\,000\text{ см}^{-1}$ для двух рассматриваемых типов спектров, выполненного с использованием авторских и литературных данных, приведены в табл. 2. Согласно этим данным, интенсивность поляризованного длинноволнового крыла ППЗ в оптических спектрах золотистого берилла в поляризации $E \parallel c$ в три и более раз превышает ее интенсивность в $E \perp c$ -поляризации. В табл. 2 приведены и значения параметров плеохроизма — $\Delta\lambda_D$, нм и $\Delta\rho_c$, отн. ед., предложенные ранее авторами для количественной оценки плеохроизма минералов [15].

Полученные значения этих параметров объективно отражают различия в интенсивности плеохроизма гелиодоров и золотистых берил-

Таблица 1. Состав и кристаллохимические формулы образцов желтого берилла

Table 1. Composition and crystallochemical formulas of yellow beryls

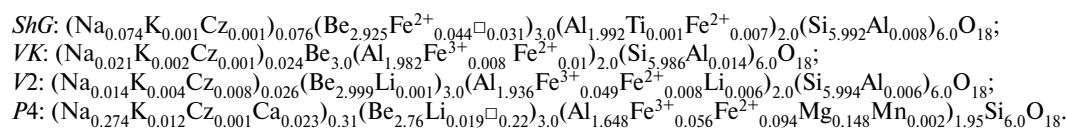
Component	Samples				Component	Samples			
	ShG (I)	VK (I)	V2 (I)	P4 (II)		ShG (I)	VK (I)	V2 (I)	P4 (II)
SiO ₂	64.99	66.34	65.32	64.84	Si	5.992	5.986	5.994	6.000
TiO ₂	0.00	0.02	<0.01	0.02	Ti	0.001	0.001	0.000	0.001
Al ₂ O ₃	18.41	18.78	17.95	15.12	Al	2.000	1.996	1.942	1.648
Sc ₂ O ₃	0.002	0.01	N. d.	N. d.	Sc	0.000	0.000	N. d.	N. d.
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	" "	Cr	0.000	0.000	0.000	" "
Fe ₂ O ₃	N. d.	N. d.	0.71	0.81	Fe ³⁺	0.000*	0.008*	0.049	0.056
FeO	0.66	0.23	0.11	1.22	Fe ²⁺	0.051*	0.010*	0.008	0.094
MnO	0.002	0.01	<0.01	0.02	Mn	0.000	0.001	0.000	0.002
MgO	0.001	0.00	0.00	1.07	Mg	0.000	0.000	0.000	0.148
CaO	0.005	0.00	0.02	0.23	Ca	0.000	0.000	0.002	0.023
BeO	13.56*	13.83**	13.60**	12.41	Be	2.925	3.000	2.999	2.760
Na ₂ O	0.42	0.12	0.08	1.53	Na	0.075	0.021	0.014	0.274
K ₂ O	0.005	0.02	0.03	0.10	K	0.001	0.002	0.004	0.012
Rb ₂ O	0.00	N. d.	N. d.	0.01	Rb	0.000	N. d.	N. d.	0.000
Cz ₂ O	0.03	0.03	0.20	0.02	Cz	0.001	0.001	0.008	0.001
Li ₂ O	N. d.	0.00**	0.02**	0.05	Li	N. d.	N. d.	0.007	0.019
H ₂ O	" "	N. d.	0.32	2.33	—	—	—	—	—
CO ₂	" "	" "	0.04	0.10	—	—	—	—	—
Total	98.08	99.38	98.40	99.88	Total	11.076	11.026	11.027	11.038

Примечание. N. d. — не определялось; * — рассчитано методом баланса зарядов; ** — данные ионного микроанализа (SIMS), Гельмгольц-Центр, Центр наук о Земле, Потсдам, Германия. При дефиците катионов предполагалось, что Al в первую очередь заполняет дефицит в кремниевых тетраэдрах, а Li заселяет Be-тетраэдры, а в случае его избытка — октаэдрические позиции; I — гелиодоры, II — золотистые бериллы.

Note. N. d. — not determined; * — calculated by charge balance method; ** — SIMS data, Deutsches GeoForschungsZentrum (GFZ) Potsdam, Germany. In the case of cation deficiency, Al was first added to Si-tetrahedra; Li — to Be-tetrahedra and in the case of its excess — to octahedral sites; I — heliodors, II — golden beryls.

Формулы рассчитаны на 18 атомов кислорода

Formulas are calculated on 18 O atoms



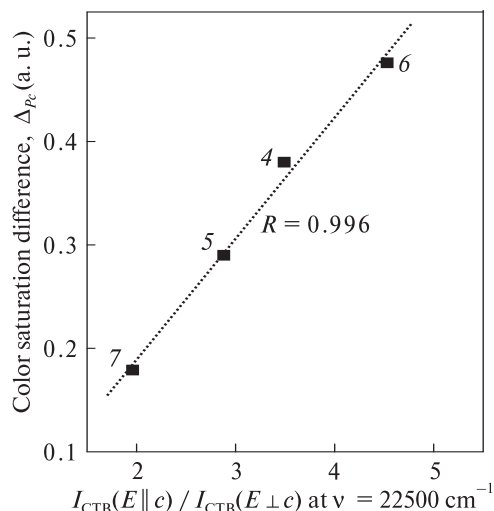


Рис. 3. Зависимость интенсивности плеохроизма (изменения насыщенности цвета Δ_{pc}) золотистых бериллов от соотношения интенсивности (α , см^{-1}) края полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ при $\nu = 22\,500 \text{ см}^{-1}$ в их оптических спектрах поглощения в разных поляризациях. Номера образцов соответствуют таковым в табл. 2

Fig. 3. Dependence of golden beryls' pleochroism intensity (color saturation difference Δ_{pc}) from the ratio of intensities (α , см^{-1}) of the charge transfer band $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ edge at $\nu = 22\,500 \text{ см}^{-1}$ in their optical absorption spectra in different polarizations. Numbers correspond to numbers of samples in Table 2

лов. При практически неизменном цветовом тоне изученных образцов желтых бериллов ($\lambda_D = 573\text{--}578 \text{ нм}$, $\Delta\lambda_D$ для разных поляризаций составляет 1–2 нм), величина изменения насыщенности цветового тона Δ_{pc} в золотистых бериллах на порядок и более превышает таковую в гелиодорах (см. табл. 2). Выявленная зависимость значений Δ_{pc} от величины от-

ношения интенсивности края ППЗ $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ при разных поляризациях ($I_{\text{ППЗ}(E||c)} / I_{\text{ППЗ}(E\perp c)}$) имеет очень высокий коэффициент корреляции — 0,996 (рис. 3), что свидетельствует об эффективности использования колориметрического параметра Δ_{pc} для объективного описания особенностей плеохроизма.

Вторым визуальным критерием распознавания разновидностей желтых бериллов служит характер изменения их окраски при нагревании. Изученные нами образцы гелиодоров со спектрами типа I при нагревании до $400 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе полностью обесцвечиваются, в то время как кристаллы со спектром типа II (золотистые бериллы) становятся голубыми или синими в зависимости от интенсивности исходной желтой окраски. На рис. 4, а приведен спектр поглощения берилла P4 из месторождения Снежное с первичной ярко-желтой окраской после нагревания до $400 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 30 мин, что привело к изменению его окраски на синюю. Для сравнения приведен спектр поглощения ярко-синего не отожженного берилла из этого же месторождения, образовавшегося на более поздней стадии фторбериллиевого метасоматоза. Для обоих спектров характерно присутствие интенсивной широкой ($\Delta\nu_{1/2} \sim 6500 \text{ см}^{-1}$) полосы переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ с максимумом в диапазоне $\nu = 14\,600\text{--}14\,800 \text{ см}^{-1}$, предопределяющей синюю окраску этих бериллов, и типичных полос Fe^{2+} -дублета в ближней ИК-области. Отметим, что подобные опыты по нагреванию бериллов [26] также свидетельствуют о наличии двух типов желтых бериллов, различающихся своей реакцией на термическое воздействие.

Таблица 2. Соотношение интенсивности полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в разных поляризациях и параметры плеохроизма для двух типов желтого берилла
Table 2. Ratio of charge transfer $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ bands' intensities in different polarizations and parameters of pleochroism for two types of yellow beryl

Samples	$I_{\text{CTB}(E c)} / I_{\text{CTB}(E\perp c)}$		Parameters of pleochroism	
	$\nu = 20\,000 \text{ см}^{-1}$ (500 nm)	$\nu = 22\,500 \text{ см}^{-1}$ (445 nm)	$\Delta\lambda_D$, nm	Δ_{pc} , arb. units
<i>Heliodor</i>				
VK-1, Pakistan	0.73	0.70	0.2	0.090
ShG, Sherlovaja gora, Russia	1.14	1.13	0.4	0.030
GRR-226, USA	1.28	1.25	1.0	0.011
<i>Golden beryl</i>				
P4, Snezhnoe, Russia	1.50	3.49	1.2	0.380
D, Davan, Russia	1.53	2.88	7	0.290
GRR-309, Brazil	2.13	4.53	1.0	0.476
GRR-795, Zambia	1.14	1.96	2.4	0.179

Таким образом, перечисленные отличительные признаки двух типов желтых бериллов, именуемых в этой статье гелиодорами и золотистыми бериллами, убедительно свидетельствуют о том, что их окраска вызвана разными ОАЦ и/или их комбинациями.

Обсуждение результатов. Принципиальным моментом для понимания природы окраски выделенных разновидностей желтых бериллов оказывается установление связи между характером распределения ионов Fe^{3+} между неэквивалентными позициями кристаллической структуры и интенсивностью поляризованных ППЗ $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в их оптических спектрах. Следует отметить, что наличие обеих валентных форм ионов Fe во всех изученных до сих пор образцах природных бериллов подтверждается как многочисленными химическими анализами [3, 5, 20, 21 и др.], так и данными Мессбауэровской и оптической спектроскопии (см. обзоры в работах [12, 10]). Отсутствие ионов Fe^{3+} в кристаллохимической формуле обр. *ShG* (табл. 1) — это результат не прямого определения, а выбранного метода пересчета результатов микронного анализа. Таким образом, приведенные в табл. 1 значения Fe^{3+} должны рассматриваться как расчетный оценочный параметр, обусловленный требованием сохранения баланса зарядов.

Визуальное сопоставление двух типов оптических спектров желтых бериллов (рис. 1, 2) и химических анализов соответствующих им образцов (табл. 1) наводит на мысль о связи различий в интенсивности и спектральной позиции длинноволнового крыла ППЗ с характером распределения ионов Fe^{3+} в структуре. Поскольку в спектрах гелиодоров доминирует полоса поглощения $^{41}\text{Fe}^{2+} \sim 12350 \text{ см}^{-1}$, а дублет октаэдрического Fe^{2+} в области $11950\text{--}9950 \text{ см}^{-1}$ практически отсутствует (рис. 1), можно заключить, что незначительный дефицит Al в бериллах этого типа (см. табл. 1) компенсируется ионами Fe^{3+} . Такой вывод подтверждается присутствием в УФ-области спектров гелиодоров Забайкалья интенсивных ППЗ $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \sim 39300$ и $\sim 46000 \text{ см}^{-1}$, отнесенных к переходам в октаэдрических комплексах Fe^{3+} [12]. Похожее полосы поглощения отмечались ранее в спектрах бериллов в районе ~ 40000 и $\sim 45500 \text{ см}^{-1}$ [7], а также около 36900 и 42000 см^{-1} [31].

На примере образцов зеленовато-желтого берилла Воыни, близких по составу и спектроскопическим характеристикам к гелиодо-

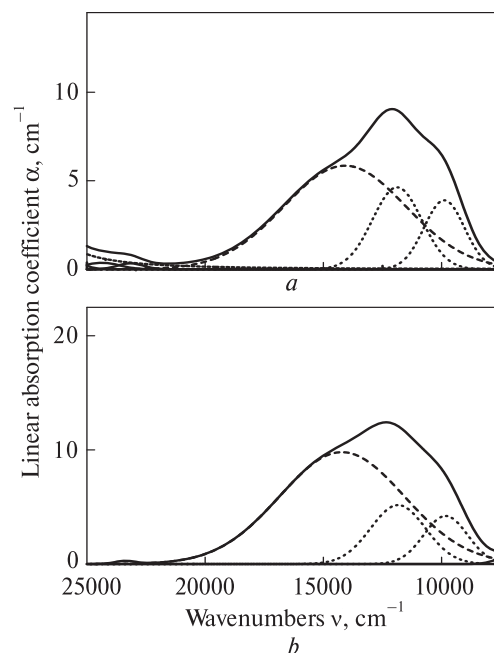


Рис. 4. Оптические спектры поглощения берилла обр. P4 с исходной желтой окраской, перешедшей в синюю при нагревании до 400°C (Снежное, тип II) (a), и природного синего берилла из этого же месторождения (b) в поляризации $E\parallel c$. Прерывистыми линиями показаны результаты разложения спектра на отдельные полосы: ППЗ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (пунктир) и дублета $\text{Fe}_{\text{oct}}^{2+}$ (точки)

Fig. 4. $E\parallel c$ polarized optical absorption spectra of initially yellow beryl P4, transformed into blue one after heating to 400°C (Snezhnoe, type II) (a), and natural blue beryl from the same deposit (b). Dash and dotted lines represent single CTB $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ and $\text{Fe}_{\text{oct}}^{2+}$ doublet bands, correspondingly, as obtained by spectra deconvolution

рам, установлено, что в результате облучения пучком электронов с энергией 10 МэВ в их оптических спектрах уменьшается интенсивность полос Fe^{2+} -дублета, в то время как интенсивность ППЗ $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ резко возрастает [17]. В итоге спектры облученных кристаллов приобретают конфигурацию и свойства, полностью совпадающие с эталонными спектрами типа I (ср. рис. 1 и 5). Этот результат можно объяснить окислением октаэдрических ионов Fe^{2+} под действием облучения: $\text{Fe}_{\text{oct}}^{2+} - e^- \rightarrow \text{Fe}_{\text{oct}}^{3+}$ [22], что приводит к типичной для гелиодоров схеме распределения разнозарядных ионов железа: Fe^{2+} в тетраэдрических позициях и Fe^{3+} — в октаэдрических.

Учитывая приведенные факты, интенсивная поляризованная ППЗ $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в спектрах золотистого берилла (рис. 2) не может быть объяснена поглощением в октаэдрических комплексах ионов Fe^{3+} . Напротив, наличие в

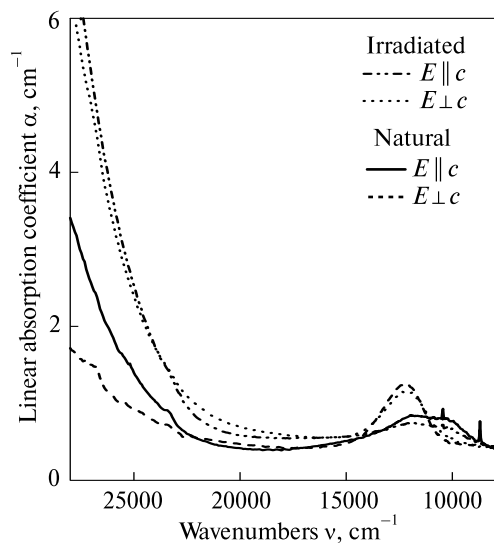


Рис. 5. Оптические спектры поглощения светло-желтого гелиодора обр. V2 (тип I) из пегматитов Волыни до и после облучения пучком электронов энергией 10 МэВ (поглощенная доза 8Г) при температуре 40 °С
 Fig. 5. Optical absorption spectra of light yellow heliodor sample V2 (type I) from Volyn pegmatites before and after irradiation (10 MeV electron beam, absorbed dose 8G) at temperature 40 °C

их спектрах относительно интенсивных полос октаэдрического Fe^{2+} -дублета при отсутствии полос поглощения тетраэдрических комплексов Fe^{2+} может быть результатом преимущественного вхождения Fe^{3+} в Ве-тетраэдры. Это предположение подтверждается результатами ЭПР-исследований желтых бериллов, которыми установлена прямая корреляция между интенсивностью линии ЭПР при $g = 4,389$, интерпретированной как сигнал от ионов Fe^{3+} в тетраэдрической координации, с насыщенностью желтой окраски бериллов [19] и с интенсивностью края УФ-поглощения при 400 нм в их оптических спектрах [30]. На основании этих данных был сделан вывод о связи желтой окраски с переносом заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ в тетраэдрических комплексах, причем количество Fe^{3+} в этих позициях составляет не более 3–7 % от общего содержания железа в желтом берилле.

В качестве дополнительного спектроскопического аргумента в пользу тетраэдрической координации ионов Fe^{3+} , ответственных за окраску золотистых бериллов, может рассматриваться значительный сдвиг длинноволнового крыла ППЗ $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ в область низких энергий. Это косвенно свидетельствует о более короткой, чем в октаэдрической позиции, длине связи $Fe^{3+}-O$. Общеизвестно, что в оптических спектрах сили-

катов с примесью окисного железа в тетраэдрических структурных позициях, длинноволновой край ППЗ $O^{2-} \rightarrow [^4]Fe^{3+}$ захватывает значительную часть видимого диапазона, что приводит к желтым и коричнево-красным тонам окраски минералов, содержащим $[^4]Fe^{3+}$ [6, 7, 16]).

Гипотеза о связи интенсивной поляризованной ППЗ $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ с ионами $[^4]Fe^{3+}$ позволяет объяснить природу полосы поглощения в районе 19000–20000 cm^{-1} — отличительной особенности эталонных спектров золотистых бериллов. По аналогии с полосами поглощения тетраэдрических комплексов Fe^{3+} в спектрах других минералов [6, 16, 23], эта полоса может быть приписана электронному переходу $^6A_1(^6S) \rightarrow ^4T_2(^4G)$ в ионах $[^4]Fe^{3+}$. В оптических спектрах других цветовых разновидностей природных и синтетических железосодержащих бериллов в диапазоне 30000–15000 cm^{-1} наблюдаются лишь слабые узкие полосы запрещенных по спину переходов в октаэдрически координированных ионах Fe^{3+} в областях 23000–23500 cm^{-1} : ($^6A_1(^6S) \rightarrow ^4A_1, ^4E(^4G)$) и 27000–28000 cm^{-1} ($\rightarrow ^4T_2(^4D), \rightarrow ^4E(^4D)$) [14, 18, 31]. Значения энергии этих полос соответствуют таковым в спектрах октаэдрических комплексов Fe^{3+} в структурах гранатов, кианита, хризоберилла, нонтронита, мусковита и многих других минералов [7].

Важный момент для понимания характера распределения разнозарядных ионов железа в кристаллических структурах гелиодоров и золотистых бериллов — реакция этих разновидностей желтого берилла на температурное воздействие. Практически все исследователи признают, что исчезновение желтой окраски (обесцвечивание в случае гелиодоров или трансформация в голубую в золотистых бериллах) связано с восстановлением примесных ионов-хромофоров Fe^{3+} ($Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$). При этом подчеркивается, что этот процесс не связан непосредственно с влиянием температуры на электронную систему ионов железа. Он — следствие рекомбинации свободных электронов на ионах Fe^{3+} в результате термического разрушения при 400 °С неких электронных центров захвата, представленных примесными ионами или свободными радикалами, образующимися, предположительно, в каналах структуры берилла [12, 19, 26]. Вместе с тем, отдельные авторы считают наличие самих таких центров и связанного с ними УФ-поглощения основной причиной желтой окраски бериллов [31].

Возникающая при нагревании золотистых бериллов синяя окраска связана с образованием пар $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$, что может иметь место *только* при вхождении разнозарядных ионов железа в смежные структурные полиэдры, связанные общими лигандами (ребрами или гранями). Такие структурные аранжировки пар $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$, вектор обменного взаимодействия в которых параллелен главной оси кристаллов берилла, невозможны без участия в них ионов железа в тригонально-призматических интерстициях i_6 , располагающихся между Al(Fe)-позициями в октаэдрической колонке, и/или в прямоугольных интерстициях i_4 между Be-тетраэдрами. С учетом этих структурных ограничений, интенсивная широкая полоса переноса заряда с максимумом $\sim 14\,600 - 14\,800 \text{ см}^{-1}$, возникающая в оптических спектрах нагретых до 400°C и приобретших голубую окраску желтых бериллов, ранее была приписана поглощению кластеров $[\text{Fe}^{2+}_6 \text{Fe}^{3+}_{\text{oct}} \text{O}_9]^{-13}$ [10, 33].

Принимая во внимание, что указанная ППЗ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ является определяющей причиной голубой (синей) окраски бериллов из месторождений разных генетических типов, в том числе таких популярных самоцветов, как аквамарины, ее надежная структурная интерпретация требует обстоятельного кристаллохимического и генетического анализа причин вхождения разнозарядных ионов железа в указанные выше интерстиционные позиции. Эти вопросы кристаллохимической природы окраски синих бериллов станут объектом будущих публикаций.

Выводы. На основании данного исследования авторы предлагают использовать традиционные названия природных желтых бериллов для обозначения конкретных спектроскопических, а по существу — кристаллохимических их разновидностей, отличающихся характером распределения примесных ионов окисного и закисного железа в структурных позициях и обусловленными этим оптическими свойствами. В русле данной концепции, термин *гелиодор* следует использовать для обозначения желтой разновидности берилла, окраска которой вызвана присутствием ионов Fe^{3+} в октаэдрических позициях структуры, что определяет слабый плеохроизм кристаллов и их обесцвечивание при нагревании. Название золотистый берилл (*golden beryl*) может быть использовано для описания сильно плеохроирующих в желтых тонах кристаллов берилла, окраска кото-

рых определяется в основном вхождением ионов Fe^{3+} в тетраэдрические структурные позиции. При нагревании до 400°C такие кристаллы приобретают голубую или синюю окраску.

В обоих типах кристаллов желтых бериллов основные особенности их окраски и плеохроизма определенным образом связаны с низкотемпературными электронными центрами захвата, стабильными до $350 - 400^\circ\text{C}$. Это указывает на общность условий образования желтых бериллов разных типов в природе, а именно: на низкотемпературный режим их генезиса независимо от характера самого процесса (пегматитового, метасоматического либо гидротермального). Дополнительным аргументом в пользу такого заключения служит тот факт, что желтые железосодержащие бериллы до сих пор не удавалось получить методом гидротермального синтеза, стандартный температурный диапазон которого составляет $560 - 650^\circ\text{C}$.

Рассмотренные разновидности желтых бериллов — это крайние члены семейства природных желтых бериллов, в кристаллической структуре которых примесные ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в разных соотношениях входят в окта- и тетраэдрические позиции. Подобно тому, как большинство природных бериллов представлено смешанными структурными типами — *to*- и *ot*-бериллами [1], промежуточные различия желтых бериллов характеризуются присущим им распределением разновалентных ионов железа по неэквивалентным структурным позициям и, соответственно, специфической конфигурацией оптических спектров, особенностями плеохроизма и реакцией на температурное воздействие. Близость этих черт к одному из рассмотренных выше "крайних членов" семейства — гелиодорам или золотистым бериллам — может быть основанием для их отнесения к одной из этих разновидностей. Так, по совокупности оптико-спектроскопических и кристаллохимических параметров, к гелиодорам нами были отнесены зеленовато-желтые бериллы Вольни (рис. 5).

Авторы благодарны немецким коллегам Ф. Галберту, Й. Ниссену (работают в Техническом Университете, Берлин) и М. Виденбеку (Центр наук о Земле (GFZ), Потсдам, Германия) за помощь в проведении микронзондового и ионно-микронзондового исследований соответственно. Замечания анонимных рецензентов помогли улучшить качество изложения материала, за что авторы выражают им свою признательность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакакин В.В., Рылов Г.М. Рентгенографические характеристики бериллов, обусловленные особенностями их химического состава // Рентгенография минерального сырья. — Сб. 7. — М. : Недра, 1970. — С. 7—21.
2. Буканов В.В. Цветные камни. Энциклопедия. — СПб., 2008. — 415 с.
3. Косалс Я.А., Рылов Г.М. Зависимость геохимических особенностей бериллов от состава вмещающих пород // Тр. Ин-та геол. геофиз. СО АН СССР. — 1977. — Вып. 370. — С. 134—153.
4. Минеева Р.М., Бершов Л.В. Комплексы железа в структурных каналах берилла // Минерал. журн. — 1990. — **12**, № 1. — С. 41—47.
5. Минералогия гидротермальных месторождений бериллия / Под ред. А.И. Гинзбурга. — М. : Недра, 1976. — 99 с.
6. Павлишин В.И., Платонов А.Н., Польшин Э.В., Семенова Т.Ф., Старова Г.Л. Слюды с железом в четверной координации // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1978. — Вып. 2. — С. 165—180.
7. Платонов А.Н. Природа окраски минералов. — Киев : Наук. думка, 1976. — 264 с.
8. Платонов А.Н., Куприянова И.И., Таран М.Н. Железосодержащие бериллы: изоморфные серии, кристаллохимия ионов железа, оптические спектры поглощения и их типоморфное значение // Минерал. журн. — 2012. — **34**, № 1. — С. 81—93.
9. Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. Природа окраски самоцветов. — М. : Недра, 1984. — 195 с.
10. Платонов А.Н., Таран М.Н., Польшин Э.В., Минько О.Е. О природе окраски железосодержащих бериллов // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1979. — № 10. — С. 54—68.
11. Платонов А.Н., Таран М.Н., Чистякова М.Б. Об изоморфизме ионов железа в бериллах из хрусталеносных пегматитов массива Кент (Центральный Казахстан) // Новые данные о минералах СССР. — 1982. — Вып. 30. — С. 131—134.
12. Платонов А.Н., Шурига Т.Н., Гинзбург А.И., Польшин Э.В., Таран М.Н. О примере эволюции окраски бериллов в процессе формирования месторождения // Конституция и свойства минералов. — 1979. — Вып. 13. — С. 32—41.
13. Таран М.Н., Платонов А.Н., Калиниченко А.М., Поваренных А.С. Исследование природы окраски гелиодора из Забайкалья // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1978. — № 5. — С. 415—419.
14. Хоменко В.М., Вишневский О.А., Гнелицька З.Т., Каменчук В.К. Кристаллохімія берилів Волинського родовища за даними рентгеноспектрального мікроаналізу, оптичної та інфрачервоної спектроскопії // Минерал. журн. — 2007. — **29**, № 3. — С. 70—81.
15. Хоменко В.М., Платонов А.Н. Пороодообразующие пироксены: оптические спектры, окраска и плеохроизм. — Киев : Наук. думка, 1987. — 214 с.
16. Хоменко В.М., Платонов А.Н., Краснова Н.И. Оптические свойства флогопитов Ковдорского массива // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1991. — № 12. — С. 94—105.
17. Хоменко В.М., Савчук Є.О., Вишневський О.А., Довбня Н.А. Вплив опроміювання на стан іонів заліза в берилі з Волині // Зап. Укр. мінерал. т-ва. — 2010. — **7**. — С. 64—71.
18. Adamo I., Pavese A., Prosperi L., Della V., Ajò D., Diego Gatta G.D., Smith C.P. Aquamarine, maxixe-type beryl, and hydrothermal synthetic blue beryl: analysis and identification // Gems and Gemol. — 2008. — **44**, No 3. — P. 214—226.
19. Andersson L.O. The yellow color center and trapped electrons in beryl // Can. Miner. — 2013. — **51**, No 1. — P. 15—25.
20. Aurisicchio C., Fioravanti G., Grubessi O., Zanazzi P.F. Reappraisal of the crystal chemistry of beryl // Amer. Miner. — 1988. — **78**. — P. 826—837.
21. Della-Wentura G., Rossi P., Parodi G.C., Mottana A., Raudsepp M., Prencipe M. Stoppaniite, $(\text{Fe,Al,Mg})_4(\text{Be}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Na})$, a new mineral of the beryl group from Latium (Italy) // Eur. J. Miner. — 2000. — **12**. — P. 121—127.
22. Eeckhout S.G., Neisius T., Castañeda C. Oxidation effects in beryl induced by synchrotron radiation // Nuclear instruments and methods in physics research. — 2005. — **B229**, Is. 1. — P. 73—77. — doi: 10.1016/j.nimb.2004.11.001.
23. Faye G.H. The optical absorption spectrum of tetrahedrally bonded Fe^{3+} in orthoclase // Can. Miner. — 1969. — **10**, No 1. — P. 112—117.
24. Goldman D.S., Rossman G.R., Parkin K.M. Channel constituents in beryl // Phys. Chem. Miner. — 1978. — **3**. — P. 225—235.
25. Isotani S., Blak A.R., Watanabe S. UV optical absorption spectra analysis of beryl crystals from Brazil // Physica. — 2010. — **B405**. — P. 1501—1508.
26. Mathew G., Karanth R.V., Gundi Rao T.K., Desphande R.S. Coloration in natural beryl: a spectroscopic investigation // J. Geol. Soc. India. — 2000. — **56**. — P. 285—303.
27. Platonov A.N., Taran M.N., Minko O.E., Polshyn E.V. Optical absorption spectra and nature of color of iron-containing beryls // Phys. Chem. Miner. — 1978. — **3**, No 1. — P. 87—88.
28. Rossman G.R. Mineral Spectroscopy Server. — 2015. — [Електрон. ресурс]. — Режим доступу : <http://minerals.gps.caltech.edu>.
29. Schumann W. Gemstones of the world. — New York : Sterling Publ. Co., 1997. — 272 p.

30. Solntsev V.P., Bukin G.V. The color of natural beryls from rare-metal Mozambique pegmatites // *Geol. and Geophys.* — 1997. — **38**. — P. 1661—1668.
31. Spinolo G., Fontana I., Galli A. Optical absorption spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ in beryl crystals // *Phys. Stat. Solidi (b)*. — 2007. — **244**, No 12. — P. 4660—4668.
32. Taran M.N., Langer K., Abs-Wurmbach I., Frost D., Platonov A.N. Local relaxation around ¹⁶Cr³⁺ in synthetic pyrope-knorringite garnets, ¹⁸AlMg₃[⁶(Al_{1-x}Cr³⁺)_{x/2}]⁴Si₃O₁₂, from electronic absorption spectra // *Phys. Chem. Miner.* — 2004. — **31**. — P. 650—657.
33. Taran M.N., Rossman G.R. Optical spectroscopic study of tualualite and the re-examination of the beryl, cordierite and osumilite spectra // *Amer. Miner.* — 2001. — **86**. — P. 973—980.
34. Wood D.L., Nassau K. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy // *Amer. Miner.* — 1968. — **53**. — P. 777—800.

Поступила 02.02.2016

REFERENCES

1. Bakakin, V.V. and Rylov, G.M. (1970), *Rentgenografiya mineralnogo syriya*, No 7, Nedra, Moscow, pp. 7-21.
2. Bukanov, V.V. (2008), *Tsvetnye kamni*, Enciclopediya, St.-Petersburg, RU, 415 p.
3. Kosals, Ya.A. and Rylov, G.M. (1977), *Tr. In-te Geol. Geofiz. SO AN SSSR*, Vyp. 370, pp. 134-153.
4. Mineeva, R.M. and Bershov, L.V. (1990), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 12 No 1, pp. 41-47.
5. Ginsburg, A.I. (ed.) (1976), *Mineralogiya gidrotermalnykh mestorozhdenij berilliya*, Nedra, Moscow, 199 p.
6. Pavlishin, V.I., Platonov, A.N., Polshin, E.V., Semenova, T.F. and Starova, G.L. (1978), *Zap. Vsesojuz. mineral. ob-va*, No 2, pp. 165-180.
7. Platonov, A.N. (1976), *Priroda okraski mineralov*, Naukova dumka, Kiev, 264 p.
8. Platonov, A.N., Kupriyanova, I.I. and Taran, M.N. (2012), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 34 No 1, pp. 81-93.
9. Platonov, A.N., Taran, M.N. and Balitskij, V.S. (1984), *Priroda okraski samotsvetov*, Nedra, Moscow, 195 p.
10. Platonov, A.N., Taran, M.N., Polshin, E.V. and Minko, O.E. (1979), *Izv. AN SSSR, Ser. geol.*, No 10, pp. 54-68.
11. Platonov, A.N., Taran, M.N. and Chistyakova, M.B. (1982), *Novye dannye o mineralakh SSSR*, Vyp. 30, pp. 131-134.
12. Platonov, A.N., Shuriga, T.N., Ginsburg, A.I., Polshin, E.V. and Taran, M.N. (1979), *Konstitutsiya i svoystva mineralov*, No 13, pp. 32-41.
13. Taran, M.N., Platonov, A.N., Kalinichenko, A.M. and Povarennykh, A.S. (1978), *Dokl. AN Ukr.SSR, Ser. B*, No 5, pp. 415-419.
14. Khomenko, V.M., Vishnevskij, O.A., Gnelytska, Z.T. and Kamenchuk, V.K. (2007), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 29 No 3, pp. 70-81.
15. Khomenko, V.M. and Platonov, A.N. (1987), *Porodoobrazuyushchie pirokseny: opticheskie spektry, okraska i pleokhroizm*, Naukova dumka, Kiev, 214 p.
16. Khomenko, V.M., Platonov, A.N. and Krasnova, N.I. (1991), *Izv. AN SSSR, Ser. geol.*, No 12, pp. 94-105.
17. Khomenko, V.M., Savchuk, E.O., Vishnevskij, O.A. and Dovbnya, N.A. (2010), *Zap. Ukr. mineral. tov.*, Vyp. 7, pp. 64-71.
18. Adamo, I., Pavese, A., Prospero, L., Della, V., Ajò, D., Diego, Gatta, G.D. and Smith, C.P. (2008), *Gems and Gemol.*, Vol. 44 No 3, pp. 214-226.
19. Andersson, L.O. (2013), *Can. Miner.*, Vol. 51 No 1, pp. 15-25.
20. Aurisicchio, C., Fioravanti, G., Grubessi, O. and Zanazzi, P.F. (1988), *Amer. Miner.*, Vol. 78, pp. 826-837.
21. Della-Wentura, G., Rossi, P., Parodi, G.C., Mottana, A., Raudsepp, M. and Prencipe, M. (2000), *Eur. J. Miner.*, Vol. 12, pp. 121-127.
22. Eeckhout, S.G., Neisius, T. and Castañeda, C. (2005), *Nuclear instruments and methods in physics research*, Vol. B229, Is. 1, pp. 73-77, doi: 10.1016/j.nimb.2004.11.001.
23. Faye, G.H. (1969), *Can. Miner.*, Vol. 10 No 1, pp. 112-117.
24. Goldman, D.S., Rossman, G.R. and Parkin, K.M. (1978), *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 3, pp. 225-235.
25. Isotani, S., Blak, A.R. and Watanabe, S. (2010), *Physica*, Vol. B405, pp. 1501-1508.
26. Mathew, G., Karanth, R.V. Gundi, Rao T.K. and Desphande, R.S. (2000), *J. Geol. Soc. India*, Vol. 56, pp. 285-303.
27. Platonov, A.N., Taran, M.N., Minko, O.E. and Polshyn, E.V. (1978), *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 3 No 1, pp. 87-88.
28. Rossman, G.R. (2015), *Mineral Spectroscopy Server*, available at: <http://minerals.gps.caltech.edu>.
29. Schumann, W. (1997), *Gemstones of the world*, Sterling Publ. Co., New York, UA, 272 p.
30. Solntsev, V.P. and Bukin, G.V. (1997), *Geol. and Geophys.*, Vol. 38, pp. 1661-1668.
31. Spinolo, G., Fontana, I. and Galli, A. (2007), *Phys. Stat. Solidi (b)*, Vol. 244 No 12, pp. 4660-4668.
32. Taran, M.N., Langer, K., Abs-Wurmbach, I., Frost, D. and Platonov, A.N. (2004), *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 31, pp. 650-657.
33. Taran, M.N. and Rossman, G.R. (2001), *Amer. Miner.*, Vol. 86, pp. 973-980.
34. Wood, D.L. and Nassau, K. (1968), *Amer. Miner.*, Vol. 53, pp. 777-800.

Received 02.02.2016

О.М. Платонов, В.М. Хоменко, М.М. Таран

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: vladimir.khom@yahoo.com; m_taran@hotmail.com

КРИСТАЛОХІМІЯ, ОПТИЧНІ СПЕКТРИ ТА ЗАБАРВЛЕННЯ БЕРИЛІВ.
І. ГЕЛІОДОР І ЗОЛОТИСТИЙ БЕРИЛ (*GOLDEN BERYL*) — ДВА РІЗНОВИДИ
ПРИРОДНИХ ЖОВТИХ БЕРИЛІВ

На основі нових експериментальних і аналітичних даних, а також критичного аналізу раніше опублікованих праць, серед природних жовтих берилів, відомих у мінералогічній літературі як геліодор (*heliodor*) та/або золотистий берил (*golden beryl*), виокремлено два різновиди, які чітко розрізняються за конфігурацією оптичних спектрів поглинання та обумовленими ними властивостями. Спектри типу І, названі авторами "геліодоровими", характеризуються слабкою поляризаційною залежністю смуги переносу заряду (СПЗ) $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, що обумовлює слабкий плеохроїзм кристалів. У ближньому інфрачервоному діапазоні домінує смуга поглинання оптично активних центрів (ОАЦ) $^{41}Fe^{2+} \sim 12350 \text{ cm}^{-1}$ ($E \perp c$). Дублетна смуга ОАЦ $^{61}Fe^{2+} \sim 11900\text{—}10300 \text{ cm}^{-1}$ ($E \parallel c$) проявлена дуже слабо або відсутня. У ході нагрівання до 400°C такі берили, як правило, стають безбарвними. Оптичні спектри золотистого берилу (тип ІІ) відрізняються сильним довгохвильовим зсувом краю СПЗ $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ в поляризації $E \parallel c$ та домінуванням у цій поляризації смуг Fe^{2+} -дублета $\sim 11900\text{—}10300 \text{ cm}^{-1}$ за незвичайно низької інтенсивності смуги 12350 cm^{-1} ($E \perp c$). Чіткою ознакою спектрів типу ІІ є смуга поглинання близько $19000\text{—}20000 \text{ cm}^{-1}$, яка відсутня не лише в спектрах типу І, але і в спектрах кристалів берилу інших кольорів. Зразки цього типу характеризуються інтенсивним плеохроїзмом, а нагрів до 400°C призводить до зміни їх кольору на блакитний. На підставі аналізу спектроскопічних даних зроблено висновок, що природа описаних відмінностей пов'язана з різним характером розподілу іонів Fe^{3+} між нееквівалентними позиціями у структурі берилу: в кристалах зі спектрами типу І Fe^{3+} заміщає іони Al в октаедричних позиціях, а в зразках зі спектрами типу ІІ Fe^{3+} займає здебільшого Ве-тетраедри. Запропоновано використовувати традиційні назви жовтих берилів — геліодор та золотистий берил (*golden beryl*) для позначення цих двох спектроскопічних, а по суті — кристалохімічних різновидів. Підкреслено, що розглянуті різновиди є низькотемпературними крайніми членами родини природних жовтих берилів, у кристалічній структурі яких домішкові іони Fe^{2+} і Fe^{3+} в різних співвідношеннях входять у окта- та тетраедричні позиції.

Ключові слова: геліодор, золотистий берил, оптичні спектри поглинання, природа забарвлення, кристалохімія іонів Fe.

A.N. Platonov, V.M. Khomenko, M.N. Taran

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: vladimir.khom@yahoo.com; m_taran@hotmail.com

CRYSTAL CHEMISTRY, OPTICAL SPECTRA AND COLOR OF BERYL.
I. HELIODOR AND GOLDEN BERYL — TWO VARIETIES OF NATURAL YELLOW BERYL

On the basis of new experimental and analytical data, as well as analysis of previously published results, two varieties of natural yellow beryl, known in literature as heliodor and/or golden beryl, were differentiated. They are characterized by sharply different configuration of optical absorption spectra and related optical properties such as pleochroism. The spectra of type I are characterized by weak polarization of the charge-transfer band $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ that causes weak pleochroism of the crystals. The near-infrared region is dominated by absorption band of the OAC $^{41}Fe^{2+}$ centered at 12350 cm^{-1} ($E \perp c$), whereas the doublet at $11900\text{—}10300 \text{ cm}^{-1}$ ($E \parallel c$), caused by OAC $^{61}Fe^{2+}$, is very weak or absent. The authors propose to attribute this type of spectra to yellow beryl called "heliodor". When heated up to 400°C , such beryl crystals usually became colorless. Optical absorption spectra of type II were attributed to the variety called "golden beryl". They demonstrate strong shift of the edge of CTB $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ to longer wavelengths in the polarization $E \parallel c$. Doublet of $^{61}Fe^{2+}$ in vicinity $11900\text{—}10300 \text{ cm}^{-1}$ is a main feature of their spectra in this polarization in the near IR region. An absorption band at 12350 cm^{-1} in the $E \perp c$ — polarized spectra shows unusually low intensity. A distinguishing feature of the type II spectra is the presence of the absorption band with a maximum near $19000\text{—}20000 \text{ cm}^{-1}$ that was never observed in any other types of beryl spectra. Crystals of this type are characterized by intense pleochroism; when heated to 400°C , they acquire a blue color. It was concluded that differences between spectra of types I and II are caused by different patterns of distribution of Fe^{3+} ions among non-equivalent positions in the beryl structure: in crystals with spectra of type I Fe^{3+} ions substitute Al in the octahedral positions, whereas in the samples with spectra of type II Fe^{3+} occupies Be-tetrahedra. It was proposed to use the traditional names of yellow beryl — heliodor and golden beryl for these two specific spectroscopic and crystal-chemical varieties. These varieties represent end members of natural yellow low-temperature beryls, in which Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in different proportions occupy regular octahedral, tetrahedral and interstitial positions of crystal structure.

Keywords: heliodor, golden beryl, optical absorption spectra, nature of color, crystal chemistry of Fe ions.