

УДК 549.646.1

А.В. СТРАТІЄНКО¹, В.М. ХОМЕНКО¹, З.Т. ГНЕЛИЦЬКА², Л.О. СОЛОМАТИНА¹

ПРИРОДНІ ТА ШТУЧНІ БЕРИЛИ: ПОРІВНЯЛЬНА КРИСТАЛОХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА БЕРИЛУ ТА ЙОГО СИНТЕТИЧНИХ ЗАЛІЗОВМІСНИХ АНАЛОГІВ

Досліджені за допомогою методів оптичної спектроскопії природні берили Волинського родовища та їх гідротермально синтезовані залізовмісні аналоги у діапазоні від ближньої ультрафіолетової до ближньої інфрачервоної області (350-1400 нм). Вивчено і проаналізовано відмінності хімічного складу природних і штучних берилів, визначено їх структурно-хімічні особливості. Встановлена залежність природи забарвлення залізовмісних відмін берилу від характеру та кількості домішок іонів заліза, а також від інтенсивності поглинання, пов'язаного з переносом заряду $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Дискутується питання про характер зв'язку між кристалохімічними особливостями природних і штучних кристалів та їх спектрами поглинання.

ВСТУП

Природний берил є сировиною для ювелірної промисловості, деякі його забарвлені відміни за вартістю порівнюються, а іноді і перевищують алмази такої ж якості. Їх ціна значною мірою залежить від кольору мінералу. Цим зумовлене поширення на ринку синтетичних берилів, які не поступаються природним за якістю, але значно дешевші. Вдосконалення виробництва штучного берилу ускладнює ідентифікацію синтетичного каміння та джерела його надходження. Тому детальне вивчення та порівняння кристалохімічних та спектроскопічних особливостей природних та синтетичних берилів, дослідження природи їх забарвлення, має не лише наукове, а й прикладне значення.

В цій роботі наведено результати дослідження волинського геліодору - відміни берилу ненасичених жовтувато-зелених тонів, основним барвником якого є іони заліза [1]. Для порівняння їх з синтетичними зразками, максимально наближеними за вмістом іонів-хромофорів, були вивчені залізовмісні берили, вирощені за методом гідротермальної перекристалізації на затравках з волинського геліодору. Таким чином, були підібрані найкращі умови для порівняльної кристалохімічної та спектроскопічної характеристик природних та штучних зразків.

Мета дослідження - вивчення та порівняння кристалохімічних особливостей волинських та штучних берилів, хромофорною домішкою яких є залізо, з'ясування ролі різновалентних катіонів заліза у їх забарвленні.

Методи досліджень Дослідження кристалохімічних особливостей штучних та природних берилів проводилось за допомогою локальних хімічних та оптично-спектроскопічних методів.

Кристали синтетичного берилу вирощувались за методом гідротермального синтезу, шляхом перекристалізації подрібненої шихти низькосортного природного берилу Волинського родовища на затравках, виготовлених з монокристалів волинського берилу. Синтез відбувався у кислому середовищі в умовах тиску 1500 ± 100 бар за температури $600-700$ °C (температурний градієнт становив $30-60$ °C), з додаванням у визначених пропорціях хімічних реагентів (LiF_3 , AlF_3 , Na_2CO_3) та заліза у формі $FeSO_4$. Тривалість процесу перекристалізації,

починаючи з моменту закладання затравок у автоклави, змішування реагентів та циркуляції розчину до повного "осідання" компонентів, необхідних для формування кристалів, складала 40 днів.

Хімічний склад берилів визначали за допомогою методу рентгеноспектрального мікроаналізу на приладі *Camebax Microbeam (ZELMI, Технічний ун-т, м. Берлін)*. Всі зразки аналізували у пластинах, підготовлених для спектроскопічного вивчення. В кожному зразку аналіз здійснювали у 3-6 точках, розташованих в межах тих ділянок, де проводились спектроскопічні виміри. Діаметр електронного зонду становив 2 мікрони, напруга - 15 кВ, струм через зразок 2×10^{-8} А. В якості стандартів використовували: рутил для Ti, шпінель - для Al та Mg, воластоніт - для Si та Ca, α -Fe для Fe, альбіт - для Na, ортоклаз - для K та чисті метали - для Mn та Sr.

Поляризовані спектри поглинання досліджено у діапазоні 350-1400 нм з роздільною здатністю < 1 нм. Спектри були отримані на автоматизованому однопроменевому мікроспектрофотометрі, змонтованому на базі монохроматора *SpectraPro-275* з трьома змінними ґратками та модифікованого поляризаційного мікроскопа *MIN-8*.

РЕЗУЛЬТАТИ

Найбільш очевидною відмінністю синтетичного гідротермального берилу є зміна його забарвлення на сірувато-блакитне, що робить його подібним скоріше до аквамарину, ніж до геліодору, з шихти та на затравках з якого він був вирощений.

Результати вивчення хімічного складу досліджених зразків у перерахуванні на коефіцієнти кристалохімічної формули берилу наведені у таблиці. Аналіз отриманих даних вказує на одноманітність складу природних кристалів Волинського родовища. На загал, їх склад близький до ідеальної формули безлужного берилу [5]. Разом з тим, гідротермально синтезовані зразки різко відрізняються від природних зростанням у кілька разів вмісту літію та сумарного заліза за незначного збільшення берилію (рис. 1).

Слід зазначити: як у природному геліодорі, так і в штучному берилі відзначається позитивна кореляція Li та Fe, хоча у першому випадку - за значно нижчої концентрації елементів. Така кореляція дає підстави припускати, що основна частина іонів заліза входить

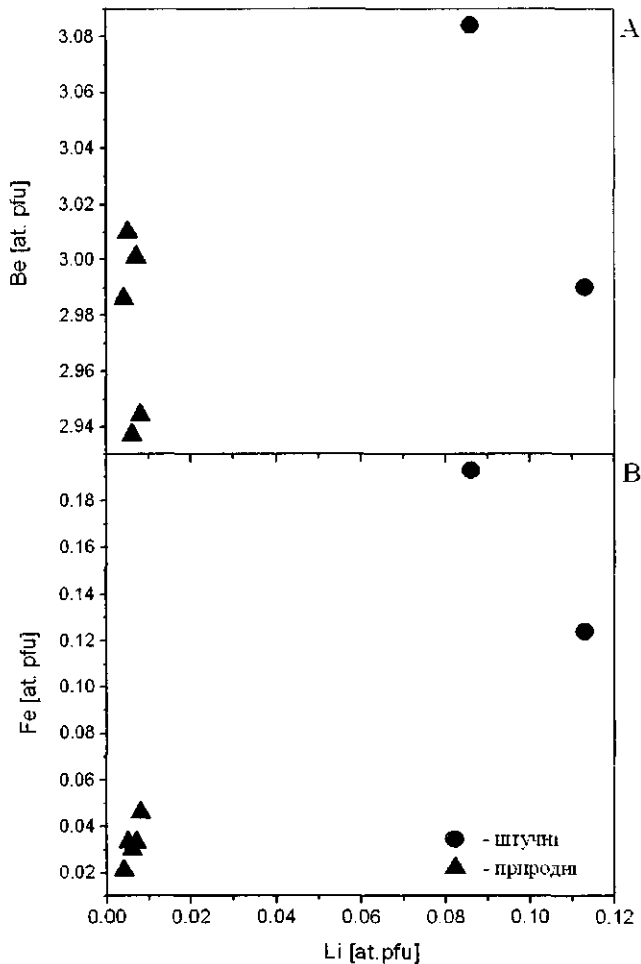


Рис. 1. Залежність вмісту Fe (А) та Be (В) від концентрації Li у природних зразках волинського геліодору та синтетичних залізовмісних берилах

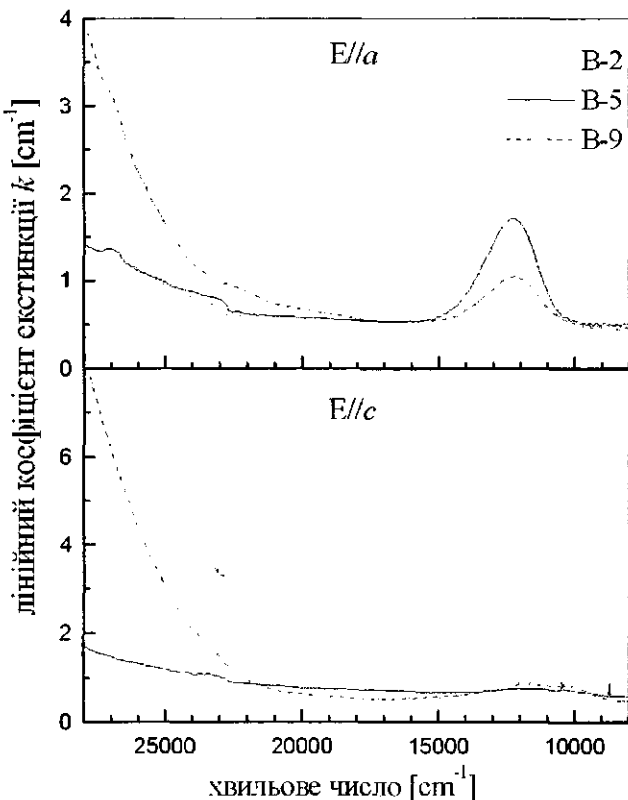


Рис. 2. Поляризовані оптичні спектри поглинання зразків волинського геліодору в діапазоні 28000-8000 cm^{-1}

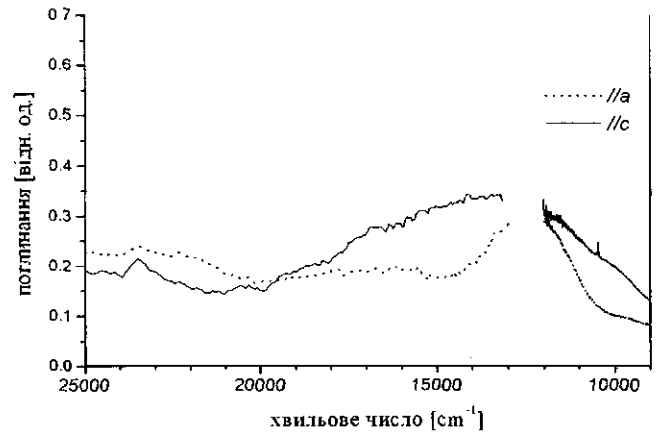


Рис. 3. Поляризовані оптичні спектри берилу, вирощеного на затравці волинського геліодору за методом гідротермального синтезу із шихти волинського берилу з додаванням залізовмісних реагентів

до структури берилу в двовалентній формі.

На рис. 1, а видно, що синтетичні берили, на відміну від природних, демонструють також тенденцію зростання концентрації Be за умови збільшення кількості Li. Таку ж схему можна відзначити і у відношенні з алюмінієм (таблиця). В той же час у природних берилах вміст цих елементів не залежить від вмісту Li.

Порівняння спектрів поглинання природних берилів Волині та залізовмісних штучних берилів, вирощених за методом гідротермального синтезу (рис. 2), свідчить про значне зростання в спектрах останніх інтенсивності смуги 23500 cm^{-1} ($E // c$), яка відноситься до Fe^{3+} у тетраедричних позиціях, та смуги при 22000 cm^{-1} ($E // a$), яку ми відносимо до заборонених переходів в іонах Fe^{2+} в октаедрах [3, 4]. Це корелює з відзначеним вище збільшенням вмісту заліза та свідчить про комплексність ізоморфних заміщень за участі його різновалентних форм.

У червоному та ближньому інфрачервоному діапазоні спектра синтетичного берилу, на відміну від природного, з'являються широкі смуги поглинання переносу заряду $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ при 16000 cm^{-1} [2, 3] (рис. 3), що безпосередньо узгоджується із відміченим вище зростанням вмісту октаедричного Fe^{2+} та тетраедричного Fe^{3+} . Ця широка інтенсивна смуга зумовлює утворення максимуму пропускання у синій області спектра при $22000\text{-}21000 \text{ cm}^{-1}$ ($E // c$) та дуже "розмитий" області пропускання у видимому діапазоні в поляризації $E // a$. Таке поєднання і призводить до сіривато-блакитного забарвлення штучних гідротермальних кристалів. Підвищення концентрації Fe^{2+} у синтетичних зразках призводить також до помітного росту інтенсивності дублета октаедричного Fe^{2+} в с-поляризації (смуги при 12200 та 10300 cm^{-1} [3, 6, 7]).

ВИСНОВКИ

Іони Fe^{2+} і Fe^{3+} у штучних гідротермально вирощених кристалах берилу можуть ізоморфно заміщувати Al^{3+} та Be^{2+} і знаходяться у вивчених зразках принаймні у двох нееквівалентних структурних позиціях. За подібного хімічного складу, у жовтувато-зеленому геліодорі Волині, на відміну від гідротермально вирощених зразків, значно менший вміст Li. Крім того, в цілому кількість заліза у синтетичних берилах значно вища, ніж у природних зразках, а значення відношення $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в них зміщено у бік тривалентного заліза. Питання структурної позиції

Таблиця. Хімічний склад та оптичні характеристики берилу Волинського родовища та його синтетичних аналогів

Компонент	V-1	V-2	V-5	V-6	V-7	V-9	5-04	Fe-synt
Si	5,997	5,996	5,984	5,986	5,993	6,022	5,989	5,84
Ti	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	n. d.	0,007
Al	1,942	1,941	1,936	1,965	1,963	1,961	1,892	2,061
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	n. d.	0,002
Fe*	0,036	0,035	0,022	0,033	0,021	0,037	0,128	0,194
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	n. d.	0,003
Mg	0,004	0,000	0,000	0,009	0,011	0,000	0,001	n. d.
Ca	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	n. d.
Na	0,014	0,014	0,011	0,016	0,018	0,016	0,016	0,09
K	0,003	0,001	0,002	0,002	0,002	0,004	0,001	n. d.
Li	n. d.	0,007	0,004	n. d.	n. d.	0,007	0,116	0,081
Cs	0,008	0,008	0,002	0,006	0,002	0,009	n. d.	n. d.
Be	3,023	3,027	3,085	3,010	3,017	2,941	2,986	n. d.
Сума	11,027	11,031	11,046	11,027	11,026	10,997	11,131	10,412
Колір	Жовтий	Жовтуватий	Світло-зелено-жовтий	Жовто-зелений	Світло-жовто-зелений	Світло-оливковий	Блакитно-сірий	Блакитний
Ng	1,570	1,570	1,572	1,569	1,569	1,571	n. d.	n. d.
Np	1,564	1,564	1,566	1,563	1,563	1,565	n. d.	n. d.
Δ	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	n. d.	n. d.

Примітка. Коефіцієнти кристалохімічних формул розраховані на 18 атомів кисню. Вміст Li та Be визначено на іонному мікросонді (GFZ Potsdam). Fe* — розраховано як Fe³⁺.

іонів Li, кореляції їх вмісту з вмістом сумарного заліза та роль літію у гетеровалентному ізоморфізмі заліза в берилі потребує подальшого вивчення.

Валентність та структурна позиція іонів заліза обумовлюють різне забарвлення залізистих відмін берилу різного генезису. Блакитне забарвлення в берилах, вирощених методом гідротермального синтезу, обумовлене заповненням іонами тривалентного заліза тетраедричних позицій структури за одночасного збільшення концентрації Fe²⁺ в октаедрах, що призводить до появи у спектрах смуги переносу заряду Fe²⁺ → Fe³⁺.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лазаренко Е.К., Павлович В.И., Латыш В.Т., Сорокин Ю.Г. Минералогия и генезис камерных пегматитов Волины. - Львов: Высш. шк., 1973. - 360 с.
2. Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. Природа окраски самоцветов. - М.: Недра, 1984. - 196 с.
3. Таран М.Н., Кляхин В.А., Платонов А.Н. и др. Оптические спектры природных и искусственных железосодержащих бериллов в диапазоне температур 77-297 К // Кристаллография. - 1989. - 34, вып. 6 - С. 1470-1474.
4. Хоменко В.М., Вишневський О.А., Гнелицька З.Т., Каменчук В.К. Кристалохімія берилів Волинського родовища за даними рентгеноспектрального мікроаналізу, оптичної та інфрачервоної спектроскопії // Мінерал. журнал. - 2007. - 29, № 3. - С. 70-81.
5. Aurisicchio C., Fioravanti G., Grubessi O., Zanazzi P. Reappraisal of the crystal chemistry of beryl // Amer. Mineral. - 1988. - 73. - P. 826-837.
6. Khomenko V.M., Langer K., Geiger C.A. Structural locations of the iron ions in cordierite: a spectroscopic study // Contribs Mineral and Petrol. - 2001. - 141. - P. 381-396.
7. Wood D.L., Nassau K. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy // Amer. Mineral. - 1968. - 53. - P. 777-800.

РЕЗЮМЕ

Исследованы с помощью методов оптической спектроскопии природные бериллы Волинского месторождения и их гидротермально синтезированные железосодержащие аналоги в диапазоне от ближней ультрафиолетовой до ближней инфракрасной области (350-1400 нм). Изучены и проанализированы отличия химического состава природного и искусственного бериллов, определены их структурно-химические особенности. Установлена зависимость природы окраски железосодержащих разновидностей берилла от характера и количества примесей ионов железа, а также от интенсивности поглощения, связанного с переносом заряда Fe²⁺ → Fe³⁺. Дискутируется вопрос о характере связи между кристаллохимическими особенностями природных и искусственных кристаллов и их спектрами поглощения.

SUMMARY

Volyn beryl (heliodor variety) and synthetic hydrothermal beryls with addition of Fe²⁺ ions were studied by local chemical analysis and optical spectroscopy in the near ultraviolet, visible and near IR ranges (350-1400 nm). Structure-chemical peculiarities of natural and synthetic Fe-bearing beryl crystals were characterized. The role of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions as well as Fe²⁺ → Fe³⁺ charge transfer bands in the colouring of nature and artificial beryls is discussed.

¹Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, м. Київ
e-mail: aniamay@mail.ru

²Виробничо-комерційна фірма "АТК", м. Київ