

УДК 549

МИНЕРАЛОГИЯ

А. А. Коджоян, С. С. Мкртчян

### О люминесценции искусственных сфалеритов

(Представлено академиком АН Армянской ССР С. С. Мкртчяном 18/XI 1970)

Исследование люминесценции искусственных сфалеритов может иметь важное значение при решении вопроса о форме вхождения примеси в решетку сфалерита.

Из многочисленных исследований по люминесценции искусственных цинк-сульфидов известно, что элементы: In, Ga, Cu, Mn, Sn и др. являются активаторами длинноволновой люминесценции сфалеритов и входят в решетку последних (1-5).

Относительно свинца, как активатора в ZnS-люминофорах высказывались различные предположения (6-7).

Для нас свинец, как активатор в сфалерите, представляет большой интерес; так как было установлено, что окраска сфалеритов, полученных методом гидротермального синтеза, обусловлена главным образом, примесью свинца. Ниже коротко остановимся на условиях опытов кристаллизации сфалерита и влияния примеси свинца на его окраску и люминесцентные свойства.

Опыты проводились в автоклавах с плавающими титановыми вкладышами. Основным материалом для переотложения был порошок ZnS марки «Для люминофоров», в качестве примеси — порошок PbS марки «Особой чистоты». Цель заключалась в выяснении влияния примеси свинца в переотложенном сфалерите на его окраску и люминесцентные свойства. Выяснилось, что увеличение содержания свинца в переотложенном сфалерите вызывает потемнение его окраски и является активатором люминесценции сфалерита. Предварительные данные по электронной микроскопии и рентгеноструктурному анализу позволили предположить, что на окраску сфалеритов и его люминесцентные свойства влияют субмикроскопические включения галенита. Люминесцентному исследованию были подвержены образцы разноокрашенных сфалеритов. Возбуждение ультрафиолетовым светом (365 мкм) проводилось от ртутной лампы ПРК 2 через вудовский фильтр. Основная масса сфалерита, подвержен-

ная люминесцентному анализу, представлена тетраэдрами и комбинациями куботетраэдров, которые в среднем составляют 80% при значительно меньшем количестве индивидов других габитусных форм и их комбинаций.

Примечательной особенностью изучаемых искусственных сфалеритов является их различная окраска, начиная от бесцветных разностей и кончая темно-серой, почти черной разностью.

Таблица 1

Содержание элементов люминесцирующих и нелюминесцирующих сфалеритах по данным количественного спектрального анализа

| Номера проб       |     | Элементы |       |         |         |        |        |        |
|-------------------|-----|----------|-------|---------|---------|--------|--------|--------|
|                   |     | Mn       | Fe    | Ti      | Cu      | Pb     | Ag     | Cd     |
| Люминесцирующие   | 13  | 0,0015   | 0,007 | 0,0024  | 0,002   | 0,035  | —      | 0,013  |
|                   | 16  | 0,0015   | 0,02  | 0,0016  | 0,0006  | 0,5    | 0,0004 | 0,001  |
|                   | 18  | 0,002    | 0,012 | 0,0028  | 0,006   | 0,0085 | 0,0004 | 0,0011 |
|                   | 19  | 0,001    | 0,02  | 0,0003  | 0,0006  | 5      | 0,0004 | 0,0014 |
|                   | 20  | 0,003    | 0,018 | 0,0004  | 0,0011  | 1      | 0,0004 | 0,0018 |
|                   | 33  | 0,0012   | 0,06  | 0,0036  | 0,0006  | 0,12   | 0,0002 | 0,0054 |
| Нелюминесцирующие | 29  | 0,0015   | 0,12  | 0,00025 | 0,12    | 0,0007 | 0,0004 | 0,014  |
|                   | 26  | 0,0015   | 0,18  | 0,00032 | 0,005   | 0,075  | 0,0004 | 0,013  |
|                   | 30  | 0,008    | 0,1   | 0,0004  | 0,05    | 0,001  | 0,0004 | 0,014  |
|                   | 30a | 0,0025   | 0,07  | 0,0003  | 0,11    | 0,001  | 0,0004 | 0,018  |
|                   | 31  | 0,0012   | 0,05  | 0,0006  | 0,0028  | 0,0005 | —      | 0,036  |
|                   | 32  | 0,002    | 0,036 | 0,0012  | 0,00083 | 0,0013 | —      | 0,036  |

Наиболее распространенным типом люминесценции является зеленовато-голубое и неопределенного цвета свечение; меньше встречаются кристаллы с розовато-оранжевым свечением. Значительно больше кристаллов, не обнаруживающих в ультрафиолетовых лучах видимых признаков свечения. С увеличением интенсивности ультрафиолетовых лучей, количество кристаллов, обладающих неясным свечением, уменьшается. Выяснилось, что проявление свечения зависит от интенсивности возбуждающего излучения. При сильном источнике ультрафиолетовых лучей и очень близком расположении от него сфалеритов, большинство из последних люминесцирует. Из разноокрашенных сфалеритов только темные разности имеют яркую зеленовато-голубую люминесценцию; при этом, наблюдается прямая зависимость интенсивности люминесценции от концентрации  $Pb^{2+}$ . Ярко люминесцируют образцы с высоким содержанием свинца и низким содержанием меди и железа (табл. 1). В образцах, с повышенным содержанием Cu и Fe и сравнительно низким содержанием свинца, люминесценция отсутствует. Это дает нам основание предположить, что увеличение содержания меди и железа снижает яркость свечения, как бы подавляя свечение свинца в сфалерите. Подобное явление было описано А. А. Черепневым (2), где автор приводит предельную кон-

центрацию меди в сфалерите ( $2 \cdot 10^{-4}$  г/т), выше которой снижается яркость свечения.

Свечение розовым и розовато-оранжевым цветом наблюдается значительно реже, и в большинстве случаев сфалериты, люминесцирующие этим цветом, составляют ничтожное количество от общей массы люминесцирующих кристаллов. В изученных нами искусственных сфалеритах имеются кристаллы, отдельные участки которых люминесцируют ярким зеленовато-голубым цветом (если кристалл не светится). Визуальное и рентгенометрическое изучение сфалеритов этой группы показало, что они представляют собой монокристаллы и в их рентгенограммах отсутствуют вторичные линии. В связи с этим, мы предполагаем, что в процессе роста сфалерита незначительная часть кристалла либо была обогащена примесью, либо структура этого светящегося участка несколько отличается от общей структуры кристалла.

В заключение отметим, что некоторые исследователи на основании спектроскопических, рентгеноструктурных и ряда других наблюдений, связывают окраску сфалерита и его люминесцентные свойства с элементами-примесями (Fe, Mn, Sn, In и др.), входящими изоморфно в решетку сфалерита. В наших исследованиях мы пришли к выводу, что на окраску сфалерита большое влияние оказывает свинец. Важная роль свинца в процессах, определяющих оптические свойства в том числе и зеленовато-голубое свечение сфалеритов, подтверждается приведенными выше результатами исследования их люминесценции.

Институт геологических наук  
Академии наук Армянской ССР

Ա. Ն. ԿՈՋՈՅԱՆ, Ս.Վ. Ս. ԽՈՐՏՉՅԱՆ

### Արհեստական սֆալերիտների լյումինեսցենցիայի մասին

Արհեստական սֆալերիտների լյումինեսցենցիայի ուսումնասիրությունը կարող է ունենալ կարևոր նշանակություն սֆալերիտի ստրուկտուրային ցանցում՝ խառնուրդ-տարրերի մասնակցության ձևի հարցի լուծման դործում:

Պայեկտրոսկոպիական, ռենտգենա-ստրուկտուրային և այլ ուսումնասիրությունների հիման վրա որոշ նետազոտողներ սֆալերիտի գույնը կապում են նրա ստրուկտուրային ցանցի մեջ մտնող խառնուրդ-տարրերի (Fe, Mn, Sn, In և այլն) հետ: Ուսումնասիրությունները մեզ բերել են այն եզրակացության, որ սֆալերիտի գույնի վրա մեծ ազդեցություն է գործում կապարի առկայությունը: Կապարի կարևոր դերը օպտիկական հատկությունների որոշման սրբացնում, այդ թվում և սֆալերիտների լյումինեսցենտ հատկությունը, հաստատում են այդ ուղղությամբ կատարված վերը բերված ուսումնասիրությունների արդյունքները:

ЛИТЕРАТУРА — ЧРЦЦЦЦПРРРВННН

<sup>1</sup> I. Tita, I. Phys Soc. Japan, 18, 12 (1963). <sup>2</sup> А. М. Гуревич, М. А. Ильина и др. „Известия АН СССР“ сер. физ. 30, 4 (1966). <sup>3</sup> А. А. Черепнев, Т. С. Добролюбовская, ДАН СССР, 66, 621 (1948). <sup>4</sup> А. Н. Платоков, А. Н. Таращан, ДАН СССР, 2, 177 (1967). <sup>5</sup> А. А. Черепнев, ДАН СССР, 62, 767 (1948). <sup>6</sup> R. A. Schwager, A. Fischer, Z. Phys., 193, 347 (1957). <sup>7</sup> А. А. Черепнев, ДАН СССР, 56, 807 (1947). <sup>8</sup> А. М. Гуревич, А. П. Никифорова, Ж. Аналит. химии, т. XXV, вып. 8, 1970.