

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.45.02.016>
УДК 548.32:549.646

М.М. Таран, д-р геол.-мін. наук, зав. відділу

E-mail: m_taran@hotmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-7757-8829>

О.А. Вишневський, канд. геол.-мін. наук, пров. наук. співроб.

E-mail: vyshnevskyy@i.ua; <https://orcid.org/0000-0002-7206-2185>

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34

ПРОСТОРОВИЙ РОЗПОДІЛ Fe^{2+} У ТЕТРАЕДРИЧНІЙ ПОЗИЦІЇ Be^{2+} У КРИСТАЛАХ ПРИРОДНОГО БЕРИЛУ

За допомогою методів оптичної спектроскопії і мікрозондового аналізу вивчено колекцію залізовмісних берилів ювелірної якості із двох бразильських родовищ — Лавра до Абілійо, шт. Мінас-Жерайс (Lavra do Abilio, Minas Gerais) і Гарімпо до Серкадіньйо, шт. Баїя (Garimpo do Cercadinho, Bahia). Основну увагу було зосереджено на дослідженні просторового розподілу іонів Fe^{2+} у тетраедричних позиціях Be^{2+} переважно уздовж осі кристала с, оціненого за інтенсивністю $E \perp c$ -поляризованої дозволеної за спіном смуги поглинання іонів ${}^{\text{Be}}\text{Fe}^{2+}$ з максимумом за $\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$. Установлено, що в зразках із названих родовищ цей параметр різний: у берилах із Lavra do Abilio такий розподіл практично гомогенний, тоді як у зразках із Garimpo do Cercadinho вміст ${}^{\text{Be}}\text{Fe}^{2+}$ суттєво змінюється за видовженням кристалів, що може вказувати на різні фізико-хімічні умови кристалізації. Також встановлено, що немає ніякої кореляції між розподілом ${}^{\text{Be}}\text{Fe}^{2+}$, Fe_{total} визначеного мікрозондовим аналізом, і Fe^{2+} в октаедричних позиціях іонів Al, які зумовлюють синє забарвлення аквамарину і зелене "зеленого" берилу, в якому в процес забарвлення залучені також геліодорові центри. Аналіз слабких заборонених за спіном смуг поглинання октаедричних іонів Fe^{3+} в позиціях Al і вузьких вібраційних ліній поглинання молекул H_2O в структурних каналах свідчить, що ці дві домішки гомогенно розподілені в кристалах берилів із обох родовищ. Для порівняння також вивчено блідо-блакитний кристал синтетичного берилу, вирощений гідротермальним методом. Установлено, що розподіл ${}^{\text{Be}}\text{Fe}^{2+}$ в ньому як за видовженням, так і вхрест нього, є істотно гомогенним.

Ключові слова: берил, оптична спектроскопія, мікрозондовий аналіз, зональний розподіл іонів заліза.

Вступ. Не так давно вважалося, що завдяки близькості іонних радіусів іони ${}^{\text{IV}}\text{Be}^{2+}$ (іонний радіус $0,27 \text{ Å}$ [36]) у природних берилах можуть бути заміщені іонами ${}^{\text{IV}}\text{Si}^{4+}$ ($0,26 \text{ Å}$) і ${}^{\text{IV}}\text{Al}^{3+}$ ($0,39 \text{ Å}$) [25]. Попри більшу різницю в радіусах, заміщення берилію іонами алюмінію вважали імовірнішим, оскільки в цьому випадку різниця в зарядах є меншою і, окрім того, алюміній займає подібну тетраедричну

позицію в структурно близькому до берилу мінералі кордієриті. Залізо у формі ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ ($0,78 \text{ Å}$) і ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ ($0,65 \text{ Å}$), як припускали, заміщувало іони ${}^{\text{VI}}\text{Al}^{3+}$ ($0,54 \text{ Å}$) в октаедричних позиціях структури берилу (рис. 1, а).

Однак пізніше, методами оптичної і месбауерівської спектроскопії [4, 5, 30, 31] було встановлено, що залізо входить до структури берилу переважно у формі Fe^{2+} і принай-

Цитування: Таран М.М., Вишневський О.А. Просторовий розподіл Fe^{2+} у тетраедричній позиції Be^{2+} у кристалах природного берилу. *Мінерал. журн.* 2023. 45, № 2. С. 16—31. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.45.02.016>

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2023. Стаття опублікована на умовах відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

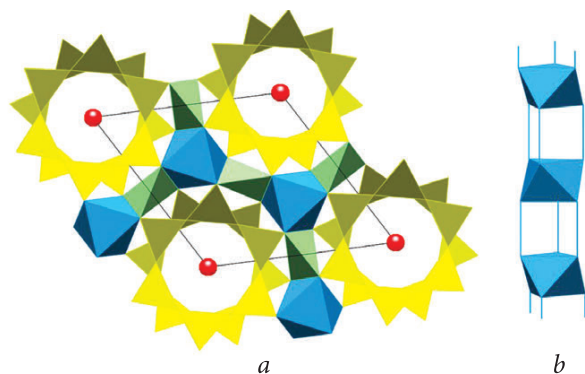


Рис. 1. Фрагменти структури берилу: *a* — вид уздовж осі *c*; октаедри алюмінію, тетраедри берилію і кремнію забарвлені в синє, зелене і жовте, відповідно; червоні кулі в центрах каналів — молекули води, лужні іони та інші, менше розповсюджені каналні домішки, встановлені в природному берилі [напр., 44]; *b* — колонка, складена із Al-октаедрів і тригональних призматичних інтерстицій (6i), витягнута уздовж *c*

Fig. 1. Fragments of the beryl structure: *a* — view along *c*-axis; Al-octahedra, Be- and Si-tetrahedra are colored in blue, green and yellow, respectively; the red spheres in the channel centers designate water molecules, alkali ions and other less common channel constituents found in natural beryl [e.g. 44]; *b* — a column, composed by Al-octahedra and interstitial trigonal prismatic interstices (6i), stretched along *c*

мні не менш ніж у дві різні позиції. Згідно з параметрами мессбауерівських спектрів, одна із них, яка звичайно містить більшу частину іонів Fe^{2+} , добре відповідає октаедричним структурним позиціям алюмінію. Результати вивчення хімічного складу також підтверджують, що залізо переважно заміщує алюміній. Таким чином, ця частина вмісту іонів Fe^{2+} була цілком обґрунтовано віднесена до центру AlFe^{2+} . В оптичних спектрах (рис. 2) останній проявляється у вигляді широкої, $E \parallel c$ -поляризованої дублетної смуги поглинання з максимумами за $\sim 12\,000$ і $\sim 10\,500\text{ cm}^{-1}$, яка зумовлена дозволеним за спіном електронним dd -переходом ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ іонів AlFe^{2+} . За енергіями ці смуги поглинання відповідають іонам Fe^{2+} в невеликих слабо спотворених октаедричних позиціях. Оскільки локальна симетрія цієї позиції є D_3 [14], розщеплення збудженого електронного рівня 5E_g , не очікуваного для іона Fe^{2+} за такої симетрії [напр., 29], ймовірно зумовлене динамічним ефектом Яна — Теллера [5, 22]. Окрім дублетної структури цієї смуги погли-

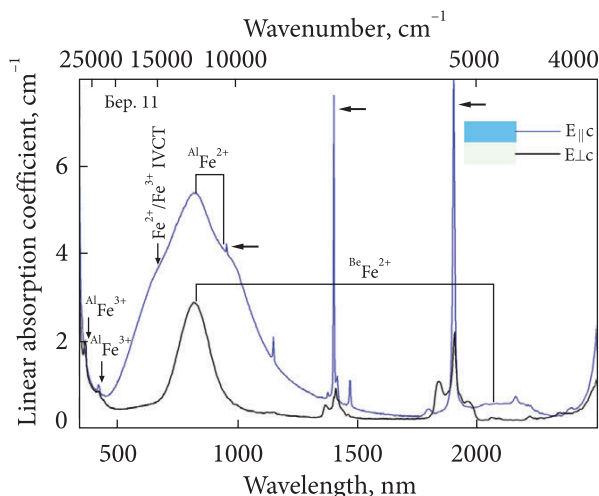


Рис. 2. Поляризований оптичний спектр поглинання темно-синього берилу (Бер. 11) із Бразилії, в якому чітко проявлені смуги поглинання обох типів Fe^{2+} : AlFe^{2+} і BeFe^{2+} . Окрім цього, смуга інтервалентного електронного переходу з переносом заряду (IVCT) $\sim 14\,500\text{ cm}^{-1}$ ($E \parallel c$), між іонами AlFe^{2+} і BeFe^{3+} , позначена як $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ IVCT. Вузькі смуги поглинання за $23\,350$ і $26\,820\text{ cm}^{-1}$ — електронні заборонені за спіном dd -переходи в іонах AlFe^{3+} [напр., 21, 39, 44]. Система вузьких ліній у ближній ІЧ області ($E \parallel c \gg E \perp c$) — коливальні переходи в молекулах H_2O в структурних каналах. Дві лінії за $7\,000$ і $10\,400\text{ cm}^{-1}$, зумовлені першим і другим обертоном деформаційних коливань H_2O , відповідно, тоді як інтенсивна лінія за $5\,200\text{ cm}^{-1}$ зумовлена комбінаційними коливаннями H_2O . Кольорові "ярлики", тут і далі, відображають HTML кольори, розраховані для актуальної товщини зразка (таблиця) із спектрів оптичного поглинання (прохідне поляризоване світло, стандартний освітлювач МКО 1931, C)

Fig. 2. Polarized optical absorption spectrum of dark-blue beryl from Brazil (Бер. 11) wherein absorption bands of both type of Fe^{2+} , AlFe^{2+} and BeFe^{2+} , are distinct. Besides, the intervalence charge-transfer (IVCT) band at around $14\,500\text{ cm}^{-1}$ ($E \parallel c$), caused by electronic charge-transfer transition between AlFe^{2+} and BeFe^{3+} , is assigned as $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ IVCT. The narrow absorption lines at $23\,350$ and $26\,820\text{ cm}^{-1}$ are electronic spin-forbidden dd -transition of AlFe^{3+} [e.g. 21, 39, 44]. A system of narrow absorption lines in the NIR range ($E \parallel c \gg E \perp c$) is vibration transitions of H_2O -molecules in the structural channels. Two bands at around $7\,000\text{ cm}^{-1}$ and $10\,400\text{ cm}^{-1}$ are due to the first and the second overtone of the H_2O stretching vibration, respectively, while the intense band at around $5\,200\text{ cm}^{-1}$ is caused by the H_2O combination mode. The colored labels display the HTML colors, calculated from the spectra measured at the actual thickness of the sample (Table) for illumination by transmitting polarized light of the standard CIE illuminant C

нання це явище може бути причиною її досить незвичної форми. Дійсно, згідно з теорією [13], форма смуг поглинання ян-теллерівських центрів може бути досить складною і суттєво відрізнятися від простих гаусіани чи лоренціани, чи їхніх комбінацій, які звичайно використовують у ході аналізу (*curve-fitting*) оптичних спектрів поглинання. Зокрема, високоенергетичний край дублетної смуги іона $^{Al}Fe^{2+}$ видовжений далеко у видиму область і частково покриває червону, оранжеву і жовту її частину і, у такий спосіб, зумовлює блакитний (аквамариновий) колір берилу. Останній часто підсилюється одночасною появою широкої $E \parallel c$ -поляризованої смуги з максимумом за $\sim 14500 \text{ см}^{-1}$, інтерпретованої як електронний інтервалентний перехід із переносом заряду (*intervalence charge-transfer, IVCT*) між іонами $^{Al}Fe^{2+}$ і $^{6i}Fe^{3+}$, де, як показано на рис. 1, *b*, *6i* — тригональні призматичні інтерстиції між двома октаедрами AlO_6 , витягнутими ланцюжком уздовж осі кристала *c* [напр., 5, 24, 28, 41]. Інтенсивність смуги *IVCT* корелює з інтенсивністю вказаної вище смуги $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$ іонів $^{Al}Fe^{2+}$ [22]. Через такі властивості розподіл домішки $^{Al}Fe^{2+}$ можна візуально спостерігати у вигляді зон синього або, інколи, зеленого забарвлення. Останнє з'являється у тих випадках, коли окрім дозволених за спіном смуг $^{Al}Fe^{2+}$ і *IVCT* центри жовтого (геліодорового) кольору також беруть участь у процесах забарвлення [6]. Друга, значно менша, фракція іонів двовалентного заліза була приписана іонам Fe^{2+} в каналних позиціях [22], або у плоскій квадратній інтерстиції між BeO_4 -тетраедрами, витягнутими уздовж осі кристала *c* [30], або в якійсь спотвореній тетраедричній позиції [31]. Таран і Россман [41] віднесли її до $^{Be}Fe^{2+}$. В оптичних спектрах залізовмісних берилів іони $^{Be}Fe^{2+}$ зумовлюють дублет із двох дозволених за спіном смуг поглинання з максимумами за $\sim 12200 \text{ см}^{-1}$ ($E \perp c$) і $\sim 4850 \text{ см}^{-1}$ ($E \parallel c$) (рис. 2), які можуть бути спричинені двома із трьох дозволених за спіном електронних переходів $^5A_1 \rightarrow ^5B_1$, $^5A_1 \rightarrow ^5B_2$ і $^5A_1 \rightarrow ^5B_3$ іонів Fe^{2+} в сильно спотворених тетраедричних позиціях іонів берилію в структурі берилу [9].

Третя дозволена за спіном смуга поглинання лежить далі в ІЧ-області і маскується

інтенсивними смугами поглинання фундаментальних коливань кристала. На основі спектроскопічного вивчення Fe^{2+} в тетраедричних позиціях різного ступеня спотворення в мінералах, у роботах [33, 41] встановлено, що смуги за $\sim 12000 \text{ см}^{-1}$ ($E \perp c$) і $\sim 4850 \text{ см}^{-1}$ ($E \parallel c$) повністю відповідають тому, що варто очікувати для іонів Fe^{2+} у видовжених тетраедричних позиціях іонів Be у берилієвій структурі.

Високоенергетичніша смуга дублету $^{Be}Fe^{2+}$, $\sim 12000 \text{ см}^{-1}$ ($E \perp c$), значно ширша і інтенсивніша за смугу $\sim 4850 \text{ см}^{-1}$ ($E \parallel c$) (рис. 2). Молярний коефіцієнт поглинання першої, ϵ , є не меншим за $160 \text{ см}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ [22]. Це більше ніж на порядок перевищує молярний коефіцієнт поглинання смуги $^{Al}Fe^{2+}$ за 10500 см^{-1} , $\epsilon \approx 12 \text{ см}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ [24]. На основі даних роботи [39] щодо штучного Fe^{3+} -вмісного берилу, ми оцінюємо величину ϵ для найчіткішої забороненої за спіном смуги $^{Al}Fe^{3+}$ за 26820 см^{-1} ($E \perp c$) лише як $\sim 4,4 \text{ см}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Через високе значення ϵ смуга поглинання іонів $^{Be}Fe^{2+}$ за $\sim 12000 \text{ см}^{-1}$ чітко проявляється в $E \perp c$ -поляризованих спектрах залізовмісних берилів навіть за відносно низького вмісту $^{Be}Fe^{2+}$. На відміну від смуги $^{Al}Fe^{2+}$, яка, як згадано вище, є причиною синьої аквамаринової компоненти забарвлення, ця смуга поглинання в ближній інфрачервоній області спектра, чия форма, за нашими оцінками, близька до гаусіани, впливає на забарвлення дуже слабо, якщо впливає взагалі. Існують берили з надзвичайно інтенсивною смугою цього типу, які залишаються безколірними або блідо-блакитними, особливо в $E \perp c$ -поляризації.¹ У подібних зразках друга компонента електронного переходу, смуга за $\sim 4850 \text{ см}^{-1}$ ($E \parallel c$), є чіткішою, ніж на рис. 2. Через відносно низьку концентрацію $^{Be}Fe^{2+}$ (напр., $\sim 16\%$ від загальної кількості заліза в синтетичному залізовмісному берилі А-671, за оцінкою роботи [41]²), рентгеноструктур-

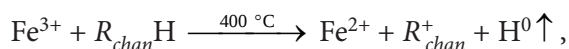
¹ Наприклад, блідо-блакитний берил VP-33-1 зі Східного Сибіру: http://minerals.gps.caltech.edu/FILES/Visible/Beryl/Taran/beryl_Taran_vp-33-1.gif (дата звернення: 26.11.2022).

² Ця величина є сумірною з $14,5\%$ в природному берилі із родовища Коварова, Чеська Республіка [32].

ні аналізи не підтверджують заміщення Be^{2+} іонами Fe^{2+} [напр., 24]. Проте, ми вважаємо, що пара смуг за $\sim 12000 \text{ см}^{-1}$ ($E \perp c$) і $\sim 4850 \text{ см}^{-1}$ ($E \parallel c$) зумовлена дозволеними за спіном електронними переходами в іонах $^{\text{Be}}\text{Fe}^{2+}$ у спотворених, видовжених тетраедричних позиціях структури берилу з локальною точковою симетрією D_2 . Варто зазначити, що на основі оптико-спектроскопічних даних Платонов та ін. [3] розрізняють два кристалохімічних типи Fe^{2+} -вмісних природних берилів, октаедричний (o -) і тетраедричний (t -) з, відповідно, $^{\text{Al}}\text{Fe}^{2+}$ - або $^{\text{Be}}\text{Fe}^{2+}$ -смугами поглинання, домінантними в спектрах, а також два проміжних типи — to - і ot -берили. Було також встановлено, що берили o -, ot -, to - і t -типу суттєво розрізняються за фізико-хімічними умовами кристалізації.

Загальною особливістю як оптичних, так і мессбауерівських спектрів природних залізоземісних жовтих і зеленкуватих берилів є інтенсифікація смуг поглинання іонів $^{\text{Al}}\text{Fe}^{2+}$ і $^{\text{Be}}\text{Fe}^{2+}$ у процесі прожарювання зразків за температури $\sim 400^\circ\text{C}$ на повітрі і супутнє ослаблення (зсув) високоенергетичного краю поглинання, зумовленого геліодоровими центрами забарвлення [22, 30, 31]. Це свідчить про те, що за такої термообробки відбувається часткове відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} в обох позиціях, окта- і тетраедричній, і що у вихідних, не прожарених зразках відчутна частина домішки заліза перебуває у тривалентній формі $^{\text{Al}}\text{Fe}^{3+}$ і $^{\text{Be}}\text{Fe}^{3+}$. Заварзіна та ін. [1] описують спектри протонного магнітного резонансу (ПМР) кристала природного берилу, які складаються із трьох компонент, зумовлених трьома типами різним чином орієнтованих молекул води, і деякої кількості "ізолюваних" протонів у каналах. У спектрах ПМР геліодорів із Забайкалля (рф), наведених у роботі [10], спостерігали лише двокомпонентні спектри: анізотропний дублет молекул води з вектором протон-протон, паралельний осі кристала c , і одинарну відносно вузьку ($\sim 1,5 \text{ Гс}$) ізотропну центральну лінію, інтенсивність якої прямо пов'язана із інтенсивністю жовтого забарвлення вивчених зразків. Подібні спектри ПМР були описані також у роботі [38]. У ході прожарювання до 400°C , тобто до температури розпаду центрів геліодорової компо-

ненти у забарвленні, інтенсивність центральної лінії в спектрах жовтих і зеленкуватих кристалів берилу суттєво зменшується, аж до повного її зникнення, тоді як інтенсивність зовнішнього дублету залишається незмінною [10]. Суттєво також, що центральна лінія в синіх різновидах у процесі такої термообробки не змінюється. Всі ці факти свідчать, що найімовірніше ця лінія пов'язана з геліодоровим компонентом забарвлення. Через те, що під час прожарювання має місце процес відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} , у роботі [10] припущено, що в ньому беруть участь протонні центри в каналах структури, а саме гідрид H^- , найімовірніше у формі молекул KH , NaN , CsH тощо. Тоді термічно активований процес відновлення може бути записаний так:



де R_{chan}^+ — це лужні іони K^+ , Na^+ , Cs^+ та інші, в структурних каналах (рис. 1, а).

Зазначимо, що під час прожарювання берилу до 400°C не було встановлено виділення газів, тоді як під час нагрівання до 900°C було зафіксовано виділення відчутної кількості водню. Це свідчить, що після прожарювання за 400°C водень утримується в структурі і може брати участь у регенерації центрів геліодорового забарвлення шляхом опромінення або інших типів обробки, генеруючи або відновлюючи жовте забарвлення в берилі. Згідно з [12, 37], відновлення може відбуватись у процесі звільнення захоплених електронів, що ініціює перетворення Fe^{3+} в Fe^{2+} . Можливо, каналні гідридні молекули NaN , KH тощо, відіграють роль не ідентифікованих пасток у "простій моделі" Л.О. Андерсона [12], тим паче, що гідридні молекули, зокрема і NaN , і KH , як відомо, є термічно нестабільними і повністю дисоціюють за 400°C [7], що добре узгоджується з температурою відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} в берилі. За нашими спостереженнями і судячи з літературних даних, не існує жодної кореляції між інтенсивністю смуг оптичного поглинання іонів $^{\text{Al}}\text{Fe}^{2+}$ і $^{\text{Be}}\text{Fe}^{2+}$ у природних берилах. Є берили переважно безколірні або слабко забарвлені у блідо-блакитний колір, у спектрах яких смуги поглинання іонів $^{\text{Be}}\text{Fe}^{2+}$ сильно превалюють над смугами $^{\text{Al}}\text{Fe}^{2+}$. Протилежна

ситуація, коли смуги іонів $^{Al}Fe^{2+}$ набагато інтенсивніші за смуги $^{Be}Fe^{2+}$, може траплятися в багатьох густо забарвлених природних (напр., рис. 2) і синтетичних залізовмісних берилах [41]. Укотре зазначимо, що на відміну від розподілу іонів $^{Be}Fe^{2+}$, $^{Al}Fe^{2+}$ -розподіл у кристалах можна спостерігати візуально: в берилах з достатньо високим вмістом $^{Al}Fe^{2+}$ це можна бачити як зональність синього або зеленого забарвлення, особливо у ході спостереження на просвіт в Е||с-поляризації в поляризаційному оптичному мікроскопі, де смуги поглинання, зумовлені дозволенням за спіном електронним *dd*-переходом іонів $^{Al}Fe^{2+}$ і смуга перенесення заряду між $^{Al}Fe^{2+}$ і $^{6i}Fe^{3+}$, мають максимальну інтенсивність.

Окрім смуг, зумовлених електронними переходами в іонах заліза, у спектрах берилів спостерігається також система вузьких ліній поглинання, зумовлених коливаннями в молекулах води, розміщених у каналах структури берилу (рис. 1, а). На рис. 2 деякі з них позначені грубими горизонтальними стрілками. Дві смуги за ~ 7000 і 10400 см^{-1} зумовлені, відповідно, першим і другим обертонами валентних коливань молекул H_2O , тоді як інтенсивна лінія за $\sim 5200\text{ см}^{-1}$ — комбінаційними коливаннями останніх.

Загалом у літературі можна знайти дуже мало даних про заміщення берилію залізом у мінералах. Так, Лін та ін. [28] спостерігали слабкий ромбічний центр Fe^{3+} з ефективним *g*-фактором $\sim 4,28$ в берилі (той самий, що попередньо проаналізували дослідники робіт [16, 17]) і, ґрунтуючись на його симетрії D_2 , дійшли припущення, що він спричинений заміщенням берилію іонами Fe^{3+} . Наскільки нам відомо, окрім даних стосовно одного кристала берилу із шт. Мінас-Жерайс, Бразилія [22], до появи публікації [42] не надходило інформації стосовно спектроскопічного вивчення просторового розподілу $^{Be}Fe^{2+}$ в берилі, тоді як характер такого розподілу може бути різним у берилах із різних родовищ і, таким чином, може бути розглянутий як маркування росту, тобто як "...структурні дефекти, які характеризують ріст мінералів у однакових умовах і відрізняють їх від решти, які виростили в інших, хай навіть дуже близьких умовах росту" [23]. Зазначимо у цьому зв'язку, що Лін та ін. [28]

не спостерігали якихось суттєвих змін ромбічного сигналу ЕПР із $g = 4,28$ в експериментах з термічного прожарювання зразка (по шість годин на кожній стадії) аж до температури $1000\text{ }^{\circ}C$. Це можна проінтерпретувати як те, що, на відміну від нашої моделі, "це породжує сумніви щодо значного входження Fe^{2+} в тетраедричні Ве-позиції" у дослідженому зразку. А присутність $^{Be}Fe^{2+}$ і відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} у Ве-позиції під час прожарювання за нижчої температури, $\leq 400\text{ }^{\circ}C$, підтверджено методами як оптичної, так і мессбауерівської спектроскопії, що все ж таки, на нашу думку, підтверджує наявність іонів $^{Be}Fe^{2+}$ в цьому мінералі.

Метою цієї роботи є дослідження просторового розподілу $^{Be}Fe^{2+}$ у природних берилах ювелірної якості із Бразилії методом оптичної мікроспектроскопії. Ми вважаємо, що натеper цей метод є єдиним, за допомогою якого це можна визначити. По-перше, він забезпечує ефективне розрізнення спектроскопічних особливостей, обумовлених $^{Al}Fe^{3+}$ -, $^{Al}Fe^{2+}$ - і $^{Be}Fe^{2+}$ -центрами. По-друге, мікроскопна приставка до однопроменевого оптичного спектрометра дає можливість зменшити розмір світлового зонда до декількох сотень мікрон і менше. Мессбауерівська спектроскопія, в принципі, може задовольняти першу вимогу, але вона дає змогу оперувати переважно порошкоподібними зразками і навряд чи може забезпечити таке просторове розділення на окремих кристалах. Інші спектроскопічні методи [напр., 12, 17, 20, 28] не фіксують домішку $^{Be}Fe^{2+}$ в берилі. Мікрозонд, за значно менших розмірів площі аналізу, може вимірювати тільки загальний вміст заліза.

Зразки і умови експерименту. У нашому розпорядженні була колекція берилів ювелірної якості із двох пегматитових родовищ Бразилії — Лавра до Абільйо (шт. Мінас-Жерайс, муніципалітет Падре Параїсо) і Гарімпо до Серкадінью (шт. Баїа, муніципалітет Енкрузільхада, біля м. Вікторія да Конкіста). Інформація про ці родовища в науковій літературі дуже обмежена. Так, у роботі [18] описано прояв двоколірного жовто-зеленого берилу із Падре Параїсо як суттєво гомогенне, субвертикальне, шарувате тіло, розміщене в чарнокітах Параїсо.

Звісно, ми не можемо бути впевненими, що ці зразки відібрано з одного місця на цих родовищах: протягом тривалого часу останні інтенсивно розробляли в багатьох ямах старателі, у яких, вірогідно, і були придбані досліджувані зразки. Одинадцять великих (довжиною по декілька сантиметрів) кристалів було відібрано для дослідження. Їхні характеристики, такі як розмір, колір, розраховані із поляризованих спектрів кольорні коди *HTML* для обох поляризацій, $E \perp c$ і $E \parallel c$, і вміст домішкових іонів $AlFe^{3+}$, $AlFe^{2+}$ і $BeFe^{2+}$, також оцінений зі спектрів, представлені в таблиці. Забарвлення вивчених зразків змінюється від безколірного до блакитного і зеленого різної насиченості. Всі кристали мають досконалий гексагонально-призматичний габітус, один із кінців обмежений чіткими плоскими пінакоїдами (0001). Напевно, ці кристали кріпились до стін пегматитової камери: один (Бер. 9) містив на такому кінці легко помітні коричнюваті рештки породи, деякі інші були забруднені мікро-

скопичними вrostками на поверхні пінакоїда і біля нього вглиб кристала і є, ймовірно, матеріалом стінок, захопленим у процесі кристалізації. Ми умовно назвали такі кінцівки основою або коренем кристала. У випадку з декількома кристалами без головки, обламами або з нечіткими формами, такі морфологічні особливості дають чітку інформацію про орієнтацію і змогу вивчити зміну вмісту іонів $BeFe^{2+}$ уздовж осі c у правильному напрямі, від кореня до головки. Декілька кристалів (Бер. 1, 2, 5, 6, 9) закінчувались добре розвинутою головкою, сформованою пірамідальними гранями. Оскільки грані призми мають сліди поверхневої корозії, для надійніших спектроскопічних вимірювань пара протилежних граней була відшліфована і відполірована перед вимірюваннями. З цією ж метою деякі збагачені на залізо зразки були попередньо стоншені шляхом шліфування і полірування. Для порівняння з природними кристалами подібним чином був відпрепарований синтетичний блакитний берил A734,

Характеристики вивчених зразків берилу Characteristics of the studied beryl samples

Зразок	Розмір, мм		Колір	Колірні <i>HTML</i> -коди ^{1, 2}		Вміст Fe, ф. о. ³			
	довжина	товщина		E ⊥ c	E c	AlFe ³⁺	AlFe ²⁺	BeFe ²⁺	
<i>Лавра до Абільйо</i>									
Бер. 1	24	7,02	Безколірний	#EDEAEA	#DEE6E4	0,010	0,001	~0,003	
Бер. 2	38	6,81	Зелено-жовтий ⁴	#E8E5BE	#D3DE99	Н.в. ⁵	0,005	<0,001	
Бер. 3	27	6,48	Світло-зелений	#DEDBCA	#BBCDA6	Н.в.	0,013	<0,001	
Бер. 4	15	7,24	Блідо-блакитний	#D0EDEC	#F2F6EC	0,005	0,005 ⁴	<0,001	
Бер. 5	13	8,22	Безколірний	#D9DACD	#D8DDD0	0,005	0,001	<0,001	
Бер. 6	14	6,89	Безколірний	#DDDFD4	#D3D9D3	0,005	0,002	<0,001	
<i>Гарімпо до Серкадіньйо</i>									
Бер. 7	18	4,88	Блакитний	#E1EAE7	#C2D7DA	0,011	0,008	0,001	
Бер. 8	26	3,76	Блідо-блакитний	#F4FAF4	#BFDBE1	0,020	0,007	0,002	
Бер. 9	30	3,75	Злегка блакитний	#DCE9E8	#CDD8D7	0,005	0,008	0,009	
Бер. 10	14	4,77	Синій	#D6E0DB	#8BC4D4	0,023	0,021	0,003	
Бер. 11	8	2,02	Темно-синій	#E3E9DF	#73B9DC	0,030	0,081	0,003	
<i>Синтетичний берил</i>									
A734	8	1,06	Блідо-блакитний	#EBEFEB	#E3EEF0	0,061	0,007	0,004	

Примітка. ¹ Розраховані для дійсної товщини зразка за освітлення на просвіт поляризованим випромінюванням стандартного освітлювача МКО 1931 С, що імітує усереднене денне світло [26];

² <https://www.colorhexa.com/669999>; ³ у формульних одиницях в перерахунку на 18 атомів кисню, оцінено із оптичних спектрів; ⁴ біля основи кристала; ⁵ не визначали.

Note. ¹ Calculated for the actual thickness of the sample when illuminated by polarized radiation of a standard CIE C illuminator simulating average daylight [26]; ² <https://www.colorhexa.com/669999>; ³ in formula units per 18 oxygen atoms, estimated from optical spectra; ⁴ near the base of the crystal; ⁵ not determined.

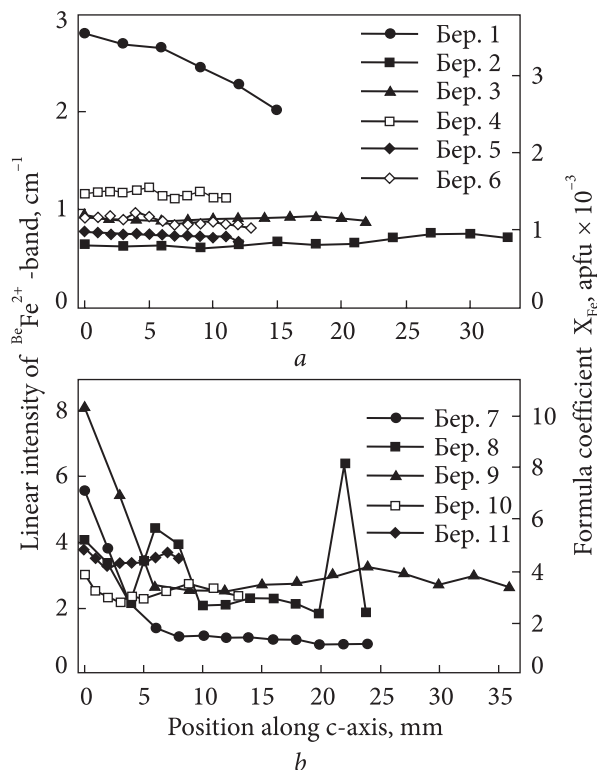


Рис. 3. Просторовий розподіл (зональність) вмісту BeFe^{2+} уздовж осі c у напрямі від основи до головки кристала в бериліях із родовищ Лавра до Абіліо (а) і Гарімпо до Серкадіньйо (б)

Fig. 3. Spatial distribution of BeFe^{2+} along c -axis in direction from the basement to the head in beryl crystals from Lavra do Abilio (a) and Garimpo do Cercadinho (b)

виращений Олександром Лебедевим, Новосибірськ, рф. Однак у нас немає інформації щодо умов синтезу саме цього зразка. Мабуть він був виращений гідротермальним способом так, як описали Лебедев та ін. [2]. Під час візуального спостереження видно, що шар блакитного синтезованого матеріалу наріз з обох боків на безколірну пластину затравки. Останню видно як чітку пряму смужку, витягнуту за видовженням зразка. Коноскопічним методом у схрещених ніколях установлено, що, очікувано, вісь c як у затравці, так і виращеному кристалі лежить у площині зразка і складає кут $\sim 62^\circ$ з поверхнею затравки.

Оригінальний однопроменевий оптичний мікроспектрофотометр, створений на основі монохроматора *SpectraPro-275*, модернізованого поляризаційного мінералогічного мікроскопа МИН-8 і персонального комп'ютера і описаний у роботах [8, 40, 42], був вико-

ристаний для вимірювання поляризованих спектрів берилів. Діаметр світлового зонда складав при цьому ~ 200 мк.

Поляризовані оптичні спектри поглинання в діапазоні 350—1800 нм (~ 28571 — 5555 cm^{-1}) вимірювали в ланцюжку точок, вишикуваних уздовж осі кристала c . Щоб відстежити просторовий розподіл BeFe^{2+} детальніше, $E \perp c$ -поляризовані спектри у вужчому спектральному діапазоні 730—1000 нм (~ 13700 — 10000 cm^{-1}) були відскановані з кроком 1—3 мм уздовж бажаного напрямку. Механічний ХУ-маніпулятор, установлений на поворотному столику мікроскопа, був використаний для позиціювання зразка у ході спектроскопічних вимірювань. Фактично поглинання, виміряне таким чином, є інтегрованим усередині зрізаного конуса між двома поверхнями зразка. Тобто профіль вмісту BeFe^{2+} , виражений, наприклад, в одиницях інтенсивності в максимумі смуги поглинання, може істотно відрізнятись від отриманого, наприклад, рентгеноспектральним мікроаналізом (мікрозондом), який фактично вимірює склад поверхні зразка. Тобто у випадку неомогенного розподілу AlFe^{2+} -, BeFe^{2+} - та інших центрів за глибиною (товщиною) зразка, дані, отримані за допомогою двох методів, оптичної спектроскопії і рентгеноспектрального мікроаналізу, напевно чи можна порівнювати.

Хімічний склад берилів визначали методом рентгеноспектрального мікроаналізу із застосуванням сканувального електронного мікроскопа *JSM-6700F*, оснащеного енергодисперсійним спектрометром *JED-2300* (*JEOL*). Умови виконання аналізів були такі: прискорювальна напруга 20 кВ, струм зонда 1,0 наноампер, діаметр зонда 1 мк, час набору спектра характеристичного рентгенівського випромінювання у кожній точці складав 90 с. Як стандарти використано чисті Si, Al, Fe і синтетичний Na_3AlF_6 . Внесення поправок у результати вимірів і розрахунок концентрацій елементів здійснювали методом ZAF-корекції з використанням оригінального програмного забезпечення фірми *JEOL*. Вміст BeO розраховували за стехіометрією, вважаючи що Be = 3,00 ф. о. на 18 атомів кисню.

Результати оптико-спектроскопічних і мікрозондових досліджень, які не наведено у

цій статті, в повному обсязі представлені у додаткових матеріалах (<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.45.02.016.appendix>).

Результати та їх обговорення. Оптичні спектри вивчених залізовмісних берилів складаються зі спектроскопічних особливостей, зумовлених відомими залізистими центрами (AlFe^{2+} , AlFe^{3+} , BeFe^{2+} , $\text{AlFe}^{2+}/^{6i}\text{Fe}^{3+}$ IVCT), а також H_2O в каналах і короткохвильовим краєм поглинання, побіжно розглянутими у вступі. Дані щодо вмісту AlFe^{2+} , AlFe^{3+} і BeFe^{2+} , оціненому зі спектрів, і розподілу BeFe^{2+} уздовж осі c кристалів від основи до головки показані на рис. 3, на якому помітно різницю між зразками із двох родовищ: Лавра до Абільйо і Гарімпо до Серкадіньйо. Загалом, за величиною фракцій AlFe^{2+} і AlFe^{3+} , які складають основну частину вмісту заліза, кристали із першого родовища є відчутно менш залізисті, ніж із другого. Як видно із таблиці, вміст BeFe^{2+} складає дуже малу частку спектроскопічно оціненого загального вмісту заліза $\text{Fe}_{\text{tot}}^{\text{spectr}} = \text{AlFe}^{2+} + \text{AlFe}^{3+} + \text{BeFe}^{2+}$. Особливо це має місце у більш залізистих зразках із Гарімпо до Серкадіньйо: окрім злегка блакитного кристала Бер. 9, концентрація іонів BeFe^{2+} в них принаймні на порядок нижча за AlFe^{2+} і AlFe^{3+} . Просторовий розподіл концентрації іонів BeFe^{2+} в зразках із цих двох родовищ, як показано на рис. 3, є також суттєво різним: у зразках із Лавра до Абільйо (рис. 3, *a*) він є набагато гомогеннішим, ніж у зразках із Гарімпо до Серкадіньйо (рис. 3, *b*). Дійсно, серед перших тільки у безколірному берилі Бер. 1 максимальний вміст BeFe^{2+} , $\sim 0,003$ а. н. ф. о. біля основи, рівномірно зменшується до $3/4$ від цієї величини в напрямі до головки кристала. Інші зразки мають нижчий вміст BeFe^{2+} і показують гомогенний розподіл цих іонів уздовж такого профілю. У зразках із Гарімпо до Серкадіньйо розподіл BeFe^{2+} є суттєво негомогенним. Загалом, як видно із рис. 3, *b*, концентрація BeFe^{2+} в них є вищою біля основи і зменшується в напрямі до головки кристалів. Такі залежності є особливо сильними в зразках Бер. 7 і Бер. 9. Дещо менше така тенденція проявляється і в інших зразках. Окрім того, в Бер. 10 і 11 є слабо виражені максимуми вмісту BeFe^{2+} , ближче до центру кристалів. В зр. Бер. 8 та-

кий розподіл є більш негомогенним, ніж у інших зразках: на додаток до двох максимумів біля основи, він показує сильний поодинокий викид ближче до головки кристала.

Неоднаковий характер розподілу іонів BeFe^{2+} уздовж осі c у кристалах берилу із цих двох родовищ, найвірогідніше, зумовлений різними фізико-хімічними умовами кристалізації мінералу в них. Гомогенніший BeFe^{2+} -розподіл у зразках із Лавра до Абільйо (рис. 3, *a*) може свідчити про те, що PTX -умови кристалізації тут були стабільнішими, ніж у Гарімпо до Серкадіньйо (рис. 3, *b*). Навіть у зональному зеленкувато-жовтому берилі Бер. 2, де дозволена за спіном дублетна смуга поглинання іонів AlFe^{2+} суттєво зменшується за інтенсивністю у напрямі від основи до головки (рис. 4), що свідчить про негомогенний розподіл октаедричних іонів AlFe^{2+} уздовж кристала, інтенсивність смуги поглинання за $12\,300\text{ см}^{-1}$ ($E \perp c$) є сталою, отже, і концентрація іонів BeFe^{2+} в тетраедрі залишається практично незмінною (рис. 3, *a*; 4).

Припускаючи, що розподіл Fe^{2+} між двома позиціями, октаедричною (Al) і тетраедричною (Be), залежить, принаймні лише частково, від температури кристалізації і швидкості подальшого охолодження, подібно до Mg, Fe^{2+} -розподілу між нееквівалентними катіонними позиціями в породоутворювальних Mg, Fe^{2+} -силікатах [14], різниця в просторовому розподілі домішки іонів BeFe^{2+} в кристалах берилу із цих двох родовищ може свідчити про різні термальні умови кристалізації даного мінералу в пегматитах цих двох віддалених одне від одного родовищ. Певна річ, що окрім термічних умов хімічний склад материнських порід і наявність відповідних складових для входження в структурні позиції, є також важливими, особливо у випадку гетеровалентного заміщення Al^{3+} на Fe^{2+} . Заміщення Al^{3+} на Fe^{3+} і Be^{2+} на Fe^{2+} є ізовалентними і не потребують жодних зарядових компенсаторів. Оскільки практично немає інформації про родовища, кристали з яких досліджено нами, на основі спектроскопічного вивчення берилу ми лише можемо вважати, що в материнських породах Гарімпо до Серкадіньйо вміст заліза і лужних іонів є вищим, ніж на родовищі Лавра до Абільйо.

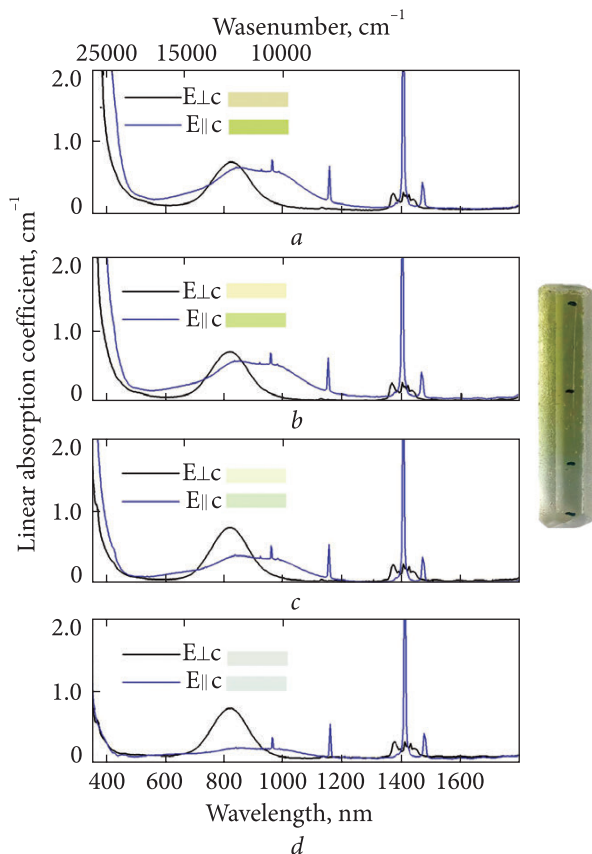


Рис. 4. Поляризовані спектри поглинання зонального зеленкувато-жовтого призматичного берилу Бер. 2. Чорними чорнилами на полірованій поверхні кристала позначені місця, поблизу яких були виміряні спектри

Fig. 4. Polarized optical absorption spectra of zoned greenish-yellow prismatic beryl Бер. 2. The black ink marks on the polished surface of the crystal indicate the places, in vicinities of which the spectra were taken. Colored labels are as in Fig. 2

Після установаження суттєво неомогенного розподілу іонів BeFe^{2+} уздовж осі c у зразках із родовища Гарімпо до Серкадіньйо, було цікаво вивчити розподіл іонів BeFe^{2+} в них не тільки у цьому профілі, але і за глибиною кристала, тобто в базальній площині (0001), перпендикулярній цій осі. Така пластинка була вирізана в центрі зразка Бер. 7, відшліфована і відполірована до товщини 1,77 мм. Як видно з рис. 5—8, її форма, якщо дивитись уздовж c , — злегка спотворений гексагон. Зрозуміло, що під час спостереження в цьому напрямі зразок є повністю безколірним, оскільки за такої орієнтації, $E \perp c$, смуги центрів забарвлення AlFe^{2+} і $\text{AlFe}^{2+}/\text{6iFe}^{3+}$ IVCT, є забороненими і в спектрах практич-

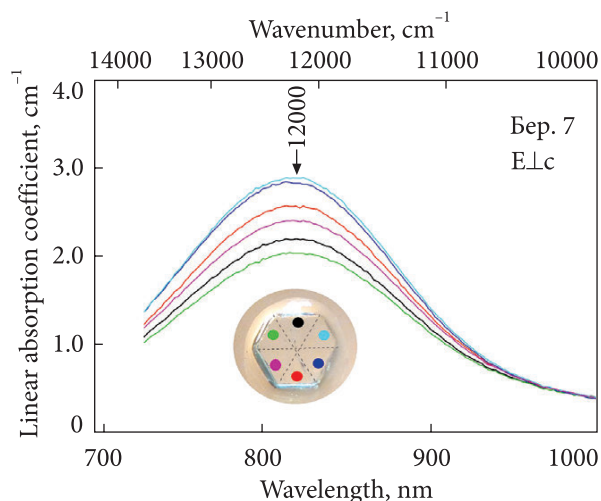


Рис. 5. Оптичні спектри поглинання, виміряні на розрізі, перпендикулярному видовженню кристала Бер. 7, в шести точках, позначених кольоровими колами всередині секторів росту, показаних пунктирними лініями. Колір точок виміру відповідає кольору спектральних ліній

Fig. 5. Optical absorption spectra, measured in the section cut perpendicular to elongation of beryl Бер. 7 in six spots indicated by colored circles within the growth sectors shown by the black dash lines. The colors of the spots correspond to those of spectral lines

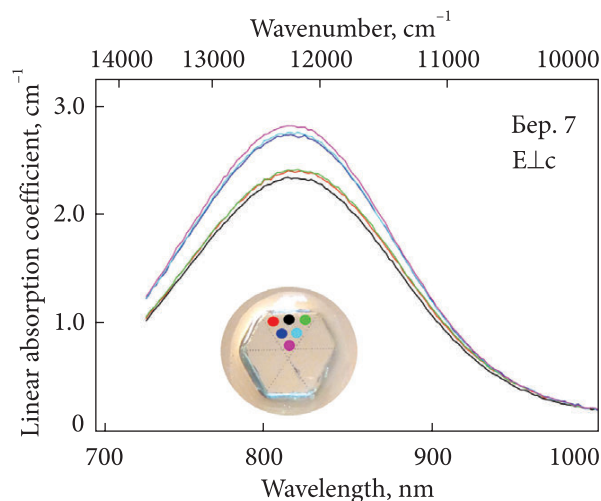


Рис. 6. Оптичні спектри, виміряні на зр. Бер. 7, вирізаному перпендикулярно видовженню кристала, в шести точках всередині одного сектора росту. Колір точок відповідає кольору спектральних ліній

Fig. 6. Optical absorption spectra, measured in the section, cut perpendicular to elongation of beryl Бер. 7, in the six spots shown by colored circles within one growth sector. The colors of the spots correspond to those of the spectral lines

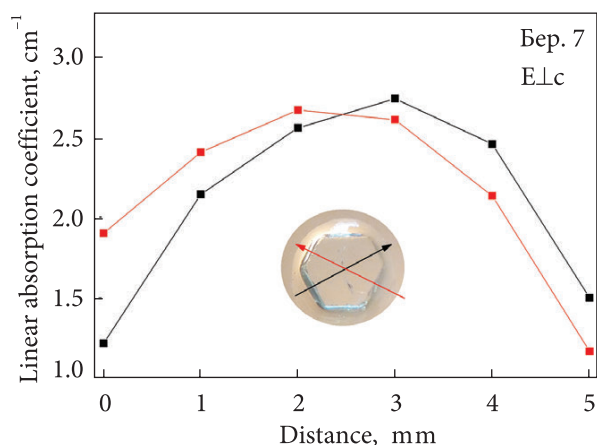


Рис. 7. Інтенсивність смуги поглинання BeFe^{2+} vs. відстані упоперек розрізу (0001) берилу Бер. 7. Кольори символів відповідають кольорам стрілок, які показують профілі просторового сканування вмісту BeFe^{2+}

Fig. 7. Intensity of BeFe^{2+} -absorption band vs. distance across the (0001)-section of beryl Ber. 7. The colors of symbols correspond to the colors of arrows, showing the profiles of spatial scanning of BeFe^{2+} -content

но не проявляються. Водночас це дає можливість оцінити вміст іонів BeFe^{2+} за інтенсивністю смуги поглинання за $\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$ ($E \perp c$) в будь-якій точці і уздовж будь-якого профілю розрізу. Маючи на увазі секторальну зональність [напр., 23], ми приблизно позначили сектори росту в розрізі так, як показано на рис. 5, 6 і 8.

Спектри, виміряні в шести точках біля граней призми (рис. 5), свідчать про відчутну негомогенність концентрації іонів BeFe^{2+} у різних секторах росту. Напевно, це можна розглядати як прояв секторальної зональності, тобто варіації в складі між секторами росту, зумовленої вибірковою поглинанням різних секторів і не пов'язаною із симетрією [35]. Вимірювання в одному секторі, як видно із рис. 6, свідчать, що вміст іонів BeFe^{2+} суттєво змінюється з глибиною, досягаючи максимуму в центрі зони. Також має місце певна негомогенність вмісту BeFe^{2+} у шарах, паралельних граням гексагональної призми — спостереження, яке узгоджується із висновками робіт [23, 35] про призматичні стадії росту в берилі. Цей результат узгоджується і з BeFe^{2+} -профілями, виміряними уздовж напрямів, близьких до $[10\bar{1}0]$ від одної грані призми до протилежної (рис. 7). Дійсно, як видно із рис. 7, вміст BeFe^{2+} , мінімальний

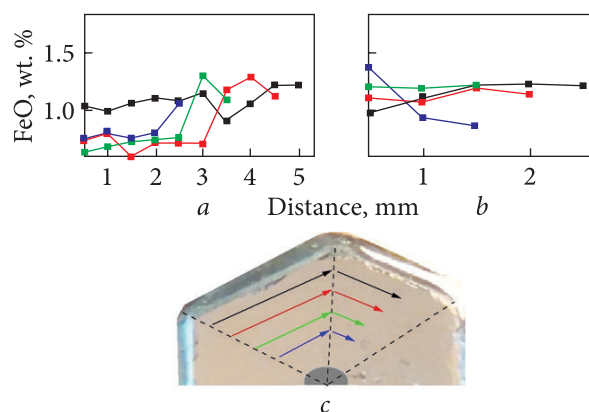


Рис. 8. Вміст Fe_{total} (a і b) уздовж прямолінійних профілів всередині двох секторів росту, від ліворуч до праворуч, відповідно, базального розрізу (0001) (c), вирізаного перпендикулярно видовження берилу Бер. 7 (пор. з рис. 5—7). Кольори ліній профілів відповідають кольорам символів вмісту Fe_{total} на a і b. Стрілки показують напрями в дистанціях від нуля і далі. Центральна зона умовно позначена сірим овалом. Дані мікросондового аналізу, виміряні всередині останнього, дають досить хаотичне розподілення Fe_{total} від 0,047 до 0,105 Fe, а. н. ф. о.

Fig. 8. Microprobe Fe_{total} -content (a and b) along the straight-line profiles within the two growth sectors, left and right, respectively, of the basal section (0001) (c), cut perpendicular to elongation of beryl Ber. 7 (cf. with Figs. 5-7). The colors of the profile lines correspond to those of Fe_{total} -content symbols in a and b. The arrows indicate the direction of the distances from zero onwards. The center zone of the crystal section is tentatively shown by the grey oval. Microprobe data, obtained within it, display a rather random distribution of Fe_{total} from 0.047 to 0.105 Fe, apfu

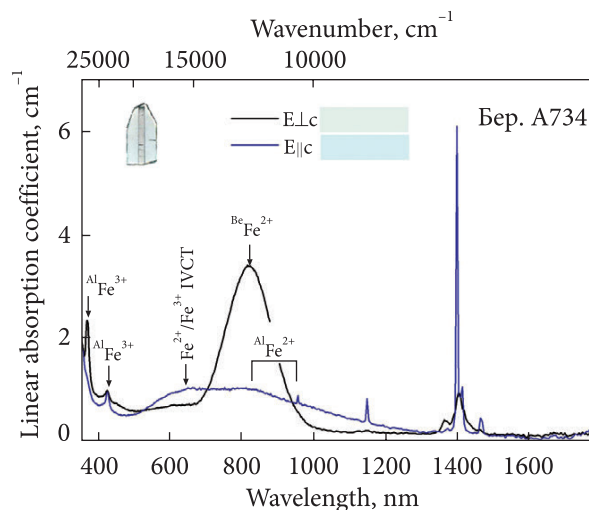


Рис. 9. Поляризований спектр синтетичного берилу A734. Смушка в центрі зразка — пластинка заправки

Fig. 9. Polarized spectrum of synthetic beryl A734. The strip in the center of the sample is the seed plate

біля граней призми, сягає максимуму біля центру. У напрямі, показаному на рис. 7 чорною стрілкою, максимум є явно ексцентричним, як, наприклад, у кристалі берилу із родовища Брумадо (Баїя, Бразилія), вивченому у [23]. Зазначимо, що такий розподіл іонів $^{Be}Fe^{2+}$ в зр. Бер. 7 є майже протилежним мікрозондовим значенням FeO_{total} установленим у зеленкуватому берилі P1 (Ельба, Італія) у роботі [23]. В останньому випадку профіль FeO_{total} уздовж напрямку $[10\bar{1}0]$ показує практично стабільне значення в ядрі, але сягає максимуму поблизу протилежних $(10\bar{1}0)$ граней призми.

Для порівняння, базальна пластинка була також вивчена уздовж різних профілів методом рентгеноспектрального мікроаналізу (рис. 8). Окрім головних елементів, Si і Al, були встановлені невеликі домішки заліза, від 0,6 до 1,4 ваг. % FeO або 0,04—0,11 а. н. ф. о., і натрію, від 0,03 до 0,32 ваг. % Na_2O . Перераховані на формульні коефіцієнти, мікрозондові аналізи підтверджують, що зразок є близьким до нормального стехіометричного берилу.

Як видно, на відміну від $^{Be}Fe^{2+}$ (див. вище), у межах точності визначення Fe_{total} не показує достатньо чіткої різниці між двома секторами росту (рис. 8, а, б). Також ця величина досить негомогенна і не показує чіткої зональності в напрямі від центру до граней призми $(10\bar{1}0)$. Вміст Fe_{total} в 15 точках всередині центральної зони, показаної схематично сірим овалом на рис. 8, хаотично варіює від 0,6 до 1,4 ваг. % FeO (від 0,05 до 0,11 а. н. ф. о.) і не вказує на скільки-небудь помітне зростання, на відміну від фракції $^{Be}Fe^{2+}$ (пор. з рис. 7).

Поляризований спектр синтетичного берилу A734 (рис. 9), вивченого для порівняння з природними зразками, складається зі згаданих вище спектроскопічних особливостей, типових для природного залізовмісного берилу і віднесених до $^{Al}Fe^{2+}$, $^{Al}Fe^{3+}$, $^{Be}Fe^{2+}$, $^{Al}Fe^{2+}/^{6i}Fe^{3+}$ IVCT і H_2O в структурних каналах. Як видно з таблиці, він помітно відрізняється від природних зразків у декілька разів вищим вмістом $^{Al}Fe^{3+}$, що складає основну частку домішки заліза в цьому кристалі. Мікрозонд показує незакономірний розподіл Fe_{total} як за видовженням, так і вхрест —

від 0,13 до 0,21 а. н. ф. о. Ці значення є набагато вищими за спектроскопічну величину, Fe_{total}^{spectr} (таблиця). Якщо наша інтерпретація $^{Al}Fe^{3+}$ як домінантної залізовмісної компоненти є правильною, ми пояснюємо таку невідповідність не дуже точним визначенням молярного коефіцієнта поглинання, $\epsilon = 4,4 \text{ см}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$, забороненої за спіном лінії поглинання іона $^{Al}Fe^{3+}$ за 26850 см^{-1} . Таке значення ϵ було виведено із оптичного спектра синтетичного безколірного берилу Fe-4-51 [39]. Оскільки в мессбауерівському спектрі цього зразка переважала широка неупорядкована смуга поглинання і виокремлення квадрупольного дублету мало невисоку точність, було важко оцінити достатньо точно вміст $^{Al}Fe^{3+}$, з якого величина ϵ була розрахована. Оптична спектроскопія свідчить про суттєво високу гомогенність розподілу $^{Be}Fe^{2+}$, відсканованого уздовж видовження зразка паралельно пластині затравки: інтенсивність $E \perp c$ -поляризованої смуги поглинання з максимумом $\sim 12140 \text{ см}^{-1}$ залишається постійною і відхиляється від середнього значення не більш ніж $\pm 5\%$ уздовж всього профілю. Концентрація $^{Be}Fe^{2+}$ залишається досить стабільною і вхрест видовження зразка попри те, що він ріс набагато швидше, протягом 15—20 днів [2], ніж природні берили. Як описано у роботі [2], у штучно вирощених гідротермальних кристалах берилу зональність (на жаль, точного визначення цього терміна не наведено) була генерована періодичним зменшенням (раз на добу) на 40—50 °C температурного градієнта в автоклаві. Однак ми не знаємо, був зр. A734 вирощений за таких умов, чи ні. Якщо він ріс за стабільної температури, то суттєво гомогенний розподіл іонів $^{Be}Fe^{2+}$ в ньому узгоджується з нашим припущенням (див. вище), що $^{Be}Fe^{2+}$ -розподіл у берилі залежить від термічних умов кристалізації.

Очевидно, що дозволені за спіном оптичні смуги поглинання іонів $^{Al}Fe^{2+}$ і IVCT смуги типу $^{6i}Fe^{3+}/^{Al}Fe^{2+}$, які зумовлюють синє забарвлення аквамаринів (див. вступ), є найінтенсивнішими у таких залізовмісних високолуужних берилах, як, наприклад, синій берил (*True Blue beryl*), вивчений у роботах [24, 43]. Вміст заліза в цьому зразку, як стверджують дослідники, є найвищим, відомим на сьогодні.

ні для "справжніх" берилів. Вміст Na_2O (до 2,66 ваг. %) в ньому набагато вищий за найвище значення, 0,76 ваг. %, встановлене в нашому берилі Бер. 11, який має максимальний вміст $^{\text{Al}}\text{Fe}^{2+}$, 0,061 а. н. ф.о., серед вивчених нами зразків. У темно-синьому аквамарині GS2, як ми оцінили із його $E||c$ -поляризованого спектра, наведеного в роботі [24], вміст $^{\text{Al}}\text{Fe}^{2+}$ є упр'ятеро вищим, $\sim 0,28$ а.н.ф.о. Однак вміст $^{\text{Al}}\text{Fe}^{2+}$ в ньому, оцінений методами мікрозондового аналізу, нейтронної і рентгенівської дифракції, є набагато нижчим, 0,099, 0,166 і 0,159 а.н.ф.о. відповідно [24]. Така розбіжність між їхньою і нашою оцінкою вмісту $^{\text{Al}}\text{Fe}^{2+}$ може бути зумовлена тим, що в зазначеній роботі перерахованими вище методами і методом оптичної спектроскопії, насправді були вивчені різні за забарвленням "бірюзові і сині берилі кристали", які складали зразок GS2. Окрім того, внутрішня зональність вмісту заліза в природних кристалах берилу може мати складний і змінний характер, як це видно на прикладі вивченого нами найбільш залізистого берилу Бер. 11 (таблиця). Дійсно, попри найвищий вміст заліза унаслідок "концентричної" зональності, зразок може бути помилково оцінений мікрозондовим аналізом навіть як практично беззалізистий. Також, як показано на прикладі берилу Бер. 7 (рис. 5—7), просторовий розподіл іонів $^{\text{Be}}\text{Fe}^{2+}$ в берилах може бути набагато складнішим, ніж виміряний лише уздовж осі кристала c , не кажучи вже про інтерпретацію, яка, як можна міркувати із літератури [напр., 23, 35], є досить складною. Також ми нічого не знаємо про відбір вивчених зразків (див. розд. Зразки і умови експерименту). Тому отримані дані можуть бути не дуже репрезентативними, тим паче, що зразки, придатні для таких досліджень, як у цій роботі, обмежені відносно рідкісними різновидами ювелірної якості. Натепер немає іншого методу, окрім оптичної спектроскопії, за допомогою якого можна визначити і оцінити локально концентрацію іонів $^{\text{Be}}\text{Fe}^{2+}$, яка, що зрозуміло зараз, є важливим індикатором умов кристалізації берилу.

Для завершення варто додати декілька зауважень стосовно інших центрів оптичного поглинання в берилах. Як вказано вище,

вміст заліза в кристалах берилу із Лавра до Абільйо в цілому є значно нижчим, ніж у зразках із Гарімпо до Серкадіньйо. Мабуть, це і є причиною того, що в перших немає помітного внеску в спектри (і забарвлення) центру поглинання $^{\text{Al}}\text{Fe}^{2+}/^{\text{6i}}\text{Fe}^{3+}$ IVCT, смуга поглинання якого є типовою в спектрах синіх аквамаринів із Гарімпо до Серкадіньйо. Дійсно, слід очікувати, що електронний перехід з перенесенням заряду між іонами $^{\text{Al}}\text{Fe}^{2+}$ і $^{\text{6i}}\text{Fe}^{3+}$ може проявлятися лише у спектрах берилів із достатньо високою концентрацією пар $^{\text{Al}}\text{Fe}^{2+}/^{\text{6i}}\text{Fe}^{3+}$. Водночас не виключено, що входження іонів Fe^{3+} в тригональну призматичну інтерстицію структури (рис. 1, б) також залежить від фізико-хімічних умов кристалізації.

Хоча зональний розподіл $^{\text{Al}}\text{Fe}^{3+}$ і молекул H_2O в каналах не був предметом детального вивчення, із отриманих даних можна дійти попереднього висновку про ці два центри поглинання. Так, через слабку за інтенсивністю вузьку заборонену за спіном смугу поглинання за $26\,820\text{ см}^{-1}$ ($E \perp c$) октаедричного Fe^{3+} в Al-позиціях структури і вузькі лінії поглинання вібраційних переходів молекул H_2O в ближній ІЧ-області спектрів (переважно смуги за $8\,695\text{ см}^{-1}$ в $E||c$ -поляризації (рис. 2, 4 і 9)), можна дійти висновку, що ці дві домішки в зразках із обох родовищ розподілені гомогенно. Спектроскопічні дані щодо берилів із вивченої колекції підтверджують той факт, що кореляції між смугами поглинання $^{\text{Al}}\text{Fe}^{2+}$ і $^{\text{Be}}\text{Fe}^{2+}$ в різних зразках і у будь-яких різних частинах індивідуальних кристалів не існує. Дуже промовистими є спектри берилу Бер. 2, в якому спостерігається зональність розподілу уздовж осі c іонів $^{\text{Al}}\text{Fe}^{2+}$ і дуже слабка рівномірна зміна вмісту $^{\text{Be}}\text{Fe}^{2+}$ (рис. 4). На відміну від берилів із Гарімпо до Серкадіньйо, деякі кристали із Лавра до Абільйо мають зеленкуватий колір (Бер. 1, 2; таблиця). Таке забарвлення у залізовмісних берилах зумовлене звичайно наявністю двох центрів забарвлення, $^{\text{Al}}\text{Fe}^{2+}$ і $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ IVCT, що спричиняють появу блакитного і синього кольорів у аквамаринах, і центрів, що зумовлюють інтенсивний короткохвильовий край поглинання в жовтих геліодорах (напр., рис. 4). Геліодоровий компонент забарвлення пов'язують переважно з

інтенсивними УФ смугами перенесення заряду $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, які проявляються в оптичних спектрах у вигляді краю поглинання в короткохвильовій частині видимого діапазону [напр., 3, 6]. Така інтерпретація узгоджується з трансформацією жовтих і зелених берилів у безколірні або блакитні різновиди під час прожарювання і відновлення іонів Fe^{3+} до Fe^{2+} (див. вступ). Мабуть, наявність геліодорових центрів забарвлення в жовтих і зелених берилах зумовлена більш окиснювальними умовами кристалізації, порівняно з безбарвними і блакитними різновидами. Зазначимо у цьому зв'язку, що, наскільки нам відомо, геліодорове забарвлення ще не було отримане у вирощених за різних умов штучних берилах [2]. У природних берилах жовте, золотисте і коричнювате забарвлення може бути штучно наведеним інтенсивним

рентгенівським опромінюванням [22, 34], синхротронним опромінюванням [19], опромінюванням електронним пучком [11], імплантацією іонів заліза і наступним відпалюванням на повітрі [27] або шляхом електролітичної обробки залізовмісних берилів [15]. Питання про те, чи є кольори, індуковані таким шляхом, за своєю природою повністю ідентичними забарвленню природних геліодорів і зелених берилів, все ще лишається відкритим.

Автори вдячні офіційним рецензентам В.І. Павлишину і В.М. Хоменку за конструктивну критику, слушні зауваження і пропозиції, які суттєво покращили статтю. Також висловлюємо подяку В. Івануху (Сан-Паулу, Бразилія) за надану для досліджень колекцію берилів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Заварзина Н.И., Габуда С.П., Бакакин В.В., Рылов Г.М. ЯМР-анализ воды в бериллах. *Журн. структурн. химии*. 1969. **10**, № 5. С. 804—810.
2. Лебедев А.С., Кляхин В.А., Солнцев В.П. Кристаллохимические особенности гидротермальных бериллов. *Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов*. Новосибирск: Наука, 1988. С.75—94.
3. Платонов А.Н., Куприянова И.И., Таран М.Н. Железосодержащие бериллы: изоморфные серии, кристаллохимия ионов железа, оптические спектры поглощения и их типоморфное значение. *Мінерал. журн.* 2012. **34**, № 1. С. 81—93.
4. Платонов А.Н., Польшин Э.В., Таран М.Н. О формах нахождения железа в бериллах. *Зап. Всесоюз. минерал. об-ва*. 1979. **108**, № 6. С. 725—730.
5. 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.
6. Платонов А.Н., Хоменко В.М., Таран М.Н. Кристаллохимия, оптические спектры и окраска бериллов. I. Гелиодор и золотистый берилл (*golden beryl*) — две разновидности природных желтых бериллов. *Мінерал. журн.* 2016. **38**, № 2. С. 3—14. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.38.02.003>
7. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Ленинград: Химия, 1977. 392 с.
8. Таран М.М. Оптична спектроскопія іонів перехідних металів у мінералах за різних температур і тисків: спектроскопічні, кристаллохімічні та термодинамічні аспекти. Київ: Наук. думка, 2020. 399 с.
9. Таран М.Н., Кляхин В.А., Платонов А.Н., Польшин Э.В., Индутный В.В. Оптические спектры природных и искусственных железосодержащих бериллов в диапазоне температур 77—297 К. *Кристаллография*. 1989. **34**, № 6. С. 1470—1474.
10. 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.
11. Хоменко В.М., Савчук Є.О., Вишневецький О.А., Довбня Н.А. Вплив опромінення на стан іонів заліза в берилі Волині. *Зап. Укр. мінерал. тов-ва*. 2010. Вип. 7. С. 64—71.
12. Andersson L.O. The yellow color center and trapped electrons in beryl. *Can. Mineral.* 2013. **51**, № 1. P. 15—25. <https://doi.org/10.3749/canmin.51.1.15>
13. Bersuker I.B. Electronic structure and properties of transition metal compounds: Introduction to theory. John Wiley & Sons: NY, 1996. 759 p.
14. Burns R.G. Mineralogical Applications of Crystal Field Theory. 2nd ed. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1993. 550 p.
15. Chen W., Gu H., Liu J., Wang F., Ma D., Zhu R. Electrolytic coloration and spectral properties of natural beryl crystals. *Physica B*. 2010. **405**, № 1. P. 331—334. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.08.078>
16. Dvir M., Low W. Paramagnetic resonance and optical spectrum of iron in beryl. *Phys. Rev.* 1960. **119**, № 5. P. 1587—1591. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.119.1587>

17. Edgar A., Hutton D.R. Exchange-coupled pairs of Fe^{3+} ions in beryl. *Solid state communications*. 1982. **41**, № 5. P. 195—198. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(82\)91066-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(82)91066-3)
18. Eeckhout S.G., Castañeda C. Spectroscopic study of bicolored yellow-green beryl from Padre Paraíso, Brazil. *Goldschmidt Conf., Copenhagen, 2004, June 5—11*. A68.
19. Eeckhout S.G., Neisius T., Castañeda C. Oxidation effects in beryl induced by synchrotron radiation. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. 2005. **229**, № 1. P. 73—77. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.11.001>
20. Figueiredo M.O., Pereira da Silva T., Veiga J.P., Leal Gomes C., De Andrade V. The blue colouring of beryls from Licungo, Mozambique: an X-ray absorption spectroscopy study at the iron K-edge. *Mineral. Mag.* 2008. **72**, № 1. P. 175—178. <https://doi.org/10.1180/minmag.2008.072.1.175>
21. Fridrichová J., Bačík P., Ertl A., Wildner M., Dekan J., Miglierini M. Jahn-Teller distortion of Mn^{3+} -occupied octahedra in red beryl from Utah indicated by optical spectroscopy. *J. Molecular Struc.* 2018. **1152**, № 15. P. 79—86. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.081>
22. Goldsman S.D., Rossman G.R., Parkin K.M. Channel constituents in beryl. *Phys. Chem. Minerals*. 1978. **3**, № 3. P. 225—235. <https://doi.org/10.1007/BF00633572>
23. Graziani G., Lucchesi S., Scandale E. General and specific growth marks in pegmatite beryls. *Phys. Chem. Minerals*. 1990. **17**, № 5. P. 379—384. <https://doi.org/10.1007/BF00212205>
24. Groat L.A., Rossman G.R., Dyar M.D., Turner D., Piccoli P.M.B., Schultz A.J., Ottolini L. Crystal chemistry of dark blue aquamarine from the true blue showing, Yukon territory, Canada. *Can. Mineral.* 2010. **48**, № 3. P. 597—613. <https://doi.org/10.3749/canmin.48.3.597>
25. Hall A., Walsh J.N. The beryls of the Rosses district, Donegal. *Mineral. Mag.* 1971. **38**, № 295. P. 328—334. <https://doi.org/10.1180/minmag.1971.038.295.07>
26. Judd D.B., Wysecki G. Color in business, science and industry. Wiley, 1963. 500 p.
27. Khaibullin R.I., Lopatin O.N., Vagizov F.G., Bazarov V.V., Bakhtin A.I., Khaibullin I.B., Aktas B. Coloration of natural beryl by iron ion implantation. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2003. **206**. P. 277—281. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)00744-4](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00744-4)
28. Lin J., Chen N., Huang D., Pan Y. Iron pairs in beryl: New insights from electron paramagnetic resonance, synchrotron X-ray absorption spectroscopy and ab initio calculations. *Amer. Mineral.* 2013. **98**, № 10. P. 1745—1753. <https://doi.org/10.2138/Amer.2013.4472>
29. Marfunin A.S. Physics of Minerals and Inorganic Materials: an Introduction. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1979. 340 p.
30. 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. Minerals*. 1978. **3**, № 1. P. 87—88.
31. Price D.C., Vance E.R., Smith G., Edgar A., Dickson B.L. Mössbauer effect studies of beryl. *J. Phys. Colloques*. 1976. **37**. P. C6-811—C6-817. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:19766171>
32. Příkryl J., Novák M., Filip J., Gadas P., Vašinová Galiová M. Iron-magnesium-bearing beryl from granitic pegmatites: an EMPA, LA-ICP-MS, Mössbauer spectroscopy and powder XRD study. *Can. Mineral.* 2014. **52**, № 2. P. 271—284. <https://doi.org/10.3749/canmin.52.2.271>
33. Rossman G.R., Taran M.N. Spectroscopic standards for four- and fivefold-coordinated Fe^{2+} in oxygen-based minerals. *Amer. Mineral.* 2001. **86**, № 7—8. P. 896—903. <https://doi.org/10.2138/am-2001-0713>
34. Samoilovich M.I., Tsinober L.I., Dunin-Barkovskii R.L. Nature of the coloring in iron-containing beryl. *Kristallografiya*. 1971. **16**, № 1. P. 186—189 (Transl. *Soviet Physics — Crystallography*. 1971. **16**. P. 147—150).
35. Scandale E., Ucclesi S. Growth and sector zoning in a beryl crystal. *Eur. J. Mineral.* 2000. **12**, № 2. P. 357—366. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2000/0001-0357>
36. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976. A32, № 5. P. 751—757. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
37. Spinolo G., Fontana I., Galli A. Optical absorption spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} in beryl crystals. *Phys. Stat. Sol. B*. 2007. **244**, № 12. P. 4660—4668. <https://doi.org/10.1002/pssb.200743102>
38. Sugitani Y., Nagashima K., Fujiwara Sh. The NMR analysis of the water of crystallization in beryl. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1966. **39**, № 4. P. 672—674. <https://doi.org/10.1246/bcsj.39.672>
39. Taran M.N., Dyar M.D., Khomenko V.M. Spectroscopic study of synthetic hydrothermal Fe^{3+} -bearing beryl. *Phys. Chem. Minerals*. 2018. **45**, № 2. P. 489—496. <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0936-8>
40. Taran M.N., Ohashi H., Koch-Müller M. Optical spectroscopic study of synthetic $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ pyroxenes at normal and high pressures. *Phys. Chem. Minerals*. 2008. **35**, № 3. P. 117—127. <https://doi.org/10.1007/s00269-007-0202-6>
41. Taran M.N., Rossman G.R. Optical spectroscopic study of tihvalite and a re-examination of the beryl, cordierite and osumilite spectra. *Amer. Mineral.* 2001. **86**, № 9. P. 973—980. <https://doi.org/10.2138/am-2001-8-903>
42. Taran M.N., Vyshnevskiy O.A. Be, Fe^{2+} -substitution in natural beryl: an optical absorption spectroscopy study. *Phys. Chem. Minerals*. 2019. **46**, № 8. P. 795—806. <https://doi.org/10.1007/s00269-019-01040-2>
43. Turner D., Groat L.A., Hart C.J.R., Mortensen J.K., Linnen R.L., Giuliani G., Wengzynowski W. Mineralogical and geochemical study of the true blue aquamarine showing, southern Yukon. *Can. Mineral.* 2007. **45**, № 2. P. 203—227. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.45.2.203>

44. Wood D.L., Nassau K. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. *Amer. Mineral.* 1968. **53**, № 5-6. P. 777—800.

Надійшла 28.11.2022

REFERENCES

1. Zavarzina, N.I., Gabuda, S.P., Bakakin, V.V. and Rylov, G.M. (1969), *J. Structural Chem.*, Vol. 10, No. 5, RU, pp. 804-810 [in Russian].
2. Lebedev, A.S., Klyachin, V.A. and Solntsev, V.P. (1988), *The materials on genetic and experimental mineralogy. Growth and properties of crystals*, in Sobolev, N.V. (ed.), Nauka, Novosibirsk, RU [in Russian].
3. Platonov, A.N., Kupriyanova, I.I. and Taran, M.N. (2012), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 34, No. 1, Kyiv, UA, pp. 81-93 [in Russian].
4. Platonov, A.N., Polshyn, E.V. and Taran, M.N. (1979), *Zap. Vses. mineral. obshch.*, Vol. 108, No. 6, RU, pp. 725-730 [in Russian].
5. Platonov, A.N., Taran, M.N., Polshyn, E.V. and Minko, O.E. (1979), *Izv. AN SSSR, Ser. Geol.*, No. 10, RU, pp. 54-68 [in Russian].
6. Platonov, A.N., Khomenko, V.M. and Taran, M.N. (2016), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 38, No. 2, Kyiv, UA, pp. 3-14 [in Russian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.38.02.003>
7. Rabinovich, V.A. and Khavin, Z.Ya. (1977), *Short chemical hand-book*, Chimia publ., Leningrad, RU, 392 p. [in Russian].
8. Taran, M.N. (2020), *Optical Spectroscopy of Ions of Transitional Metals of Minerals at Different Temperatures and Pressures: spectroscopic, crystal chemical and thermodynamic aspects*, Nauk. dumka, Kyiv, 399 p. [in Ukrainian].
9. Taran, M.N., Klyachin, B.A., Platonov, A.N., Polshyn, E.V. and Indutny, V.V. (1989), *Kristallografiya*, Vol. 34, No. 6, RU, pp. 1470-1474 [in Russian].
10. Taran, M.N., Platonov, A.N., Kalinichenko, A.M. and Povarennykh, A.S. (1978), *Dokl. AN USSR, Ser. B*, No. 5, Kyiv, UA, pp. 415-419 [in Russian].
11. Khomenko, V.M., Savchuk, Ye.O., Vyshnevskiy, O.A. and Dovbnya, N.A. (2010), *Proc. Ukr. Mineral. Soc.*, Iss. 7, Kyiv, UA, pp. 64-71 [in Ukrainian].
12. Andersson, L.O. (2013), *Can. Mineral.*, Vol. 51, No. 1, pp. 15-25. <https://doi.org/10.3749/canmin.51.1.15>
13. Bersuker, I.B. (1996), *Electronic structure and properties of transition metal compounds: Introduction to theory*, John Wiley & Sons, N-Y, 759 p.
14. Burns, R.G. (1993), *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, 2nd ed., Cambridge Univ. Press, Cambridge, 550 p.
15. Chen, W., Gu, H., Liu, J., Wang, F., Ma, D. and Zhu, R. (2010), *Physica B*, Vol. 405, No. 1, pp. 331-334. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.08.078>
16. Dvir, M. and Low, W. (1960), *Phys. Rev.*, Vol. 119, No. 5, pp. 1587-1591. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.119.1587>
17. Edgar, A. and Hutton, D.R. (1982), *Solid state communications*, Vol. 41, No. 5, pp. 195-198. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(82\)91066-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(82)91066-3)
18. Eeckhout, S.G. and Castañeda, C. (2004), *Goldschmidt Conf., Copenhagen, June 5-11*, A68.
19. Eeckhout, S.G., Neisius, T. and Castañeda, C. (2005), *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, Vol. 229, No. 1, pp. 73-77. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.11.001>
20. Figueiredo, M.O., Pereira da Silva T., Veiga, J.P., Leal Gomes C. and De Andrade, V. (2008), *Mineral. Mag.*, Vol. 72, No. 1, pp. 175-178. <https://doi.org/10.1180/minmag.2008.072.1.175>
21. Fridrichová, J., Bačík, P., Ertl, A., Wildner, M., Dekan, J. and Miglierini, M. (2018), *J. Molecular Struc.*, Vol. 1152, No. 15, pp. 79-86. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.081>
22. Goldman, S.D., Rossman, G.R. and Parkin, K.M. (1978), *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 3, No. 3, pp. 225-235. <https://doi.org/10.1007/BF00633572>
23. Graziani, G., Lucchesi, S. and Scandale, E. (1990), *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 17, No. 5, pp. 379-384. <https://doi.org/10.1007/BF00212205>
24. Groat, L.A., Rossman, G.R., Dyar, M.D., Turner, D., Piccoli, P.M.B., Schultz, A.J. and Ottolini, L. (2010), *Canad. Mineral.*, Vol. 48, No. 3, pp. 597-613. <https://doi.org/10.3749/canmin.48.3.597>
25. Hall, A. and Walsh, J.N. (1971), *Mineral. Mag.*, Vol. 38, No. 295, pp. 328-334. <https://doi.org/10.1180/minmag.1971.038.295.07>
26. Judd, D.B. and Wysocki, G. (1963), *Color in business, science and industry*, Wiley, 500 p.
27. Khaibullin, R.I., Lopatin, O.N., Vagizov, F.G., Bazarov, V.V., Bakhtin, A.I., Khaibullin, I.B. and Aktas, B. (2003), *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, Vol. 206, pp. 277-281. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)00744-4](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00744-4)
28. Lin, J., Chen, N., Huang, D. and Pan, Y. (2013), *Amer. Mineral.*, Vol. 98, No. 10, pp. 1745-1753. <https://doi.org/10.2138/Amer.2013.4472>
29. Marfunin, A.S. (1979), *Physics of Minerals and Inorganic Materials: an Introduction*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 340 p.

30. Platonov, A.N., Taran, M.N., Minko, O.E. and Polshyn, E.V. (1978), *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 3, No. 1, pp. 87-88.
31. Price, D.C., Vance, E.R., Smith, G., Edgar, A. and Dickson, B.L. (1976), *J. Phys. Colloques*, Vol. 37, pp. C6-811-C6-817. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:19766171>
32. Příkryl, J., Novák, M., Filip, J., Gadas, P. and Vašinová Galiová, M. (2014), *Can. Mineral.*, Vol. 52, No. 2, pp. 271-284. <https://doi.org/10.3749/canmin.52.2.271>
33. Rossman, G.R. and Taran, M.N. (2001), *Amer. Mineral.*, Vol. 86, No. 7-8, pp. 896-903. <https://doi.org/10.2138/am-2001-0713>
34. Samoilovich, M.I., Tsinober, L.I. and Dunin-Barkovskii, R.L. (1971), *Kristallografiya*, Vol. 16, No. 1, pp. 186-189. (Transl. *Soviet Physics - Crystallography*, 1971, Vol. 16, pp. 147-150).
35. Scandale, E. and Ucclesi, S. (2000), *Eur. J. Mineral.*, Vol. 12, No. 2, pp. 357-366. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2000/0001-0357>
36. Shannon, R.D. (1976), *Acta Crystallogr.*, A32, No. 5, pp. 751-757. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
37. Spinolo, G., Fontana, I. and Galli, A. (2007), *Phys. Stat. Sol. B*, Vol. 244, No. 12, pp. 4660-4668. <https://doi.org/10.1002/pssb.200743102>
38. Sugitani, Y., Nagashima, K. and Fujiwara, Sh. (1966), *Bull. Chem. Soc. Japan*, Vol. 39, No. 4, pp. 672-674. <https://doi.org/10.1246/bcsj.39.672>
39. Taran, M.N., Dyar, M.D. and Khomenko, V.M. (2018), *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 45, No. 2, pp. 489-496. <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0936-8>
40. Taran, M.N., Ohashi, H. and Koch-Müller, M. (2008), *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 35, No. 3, pp. 117-127. <https://doi.org/10.1007/s00269-007-0202-6>
41. Taran, M.N. and Rossman, G.R. (2001), *Amer. Mineral.*, Vol. 86, No. 9, pp. 973-980. <https://doi.org/10.2138/am-2001-8-903>
42. Taran, M.N. and Vyshnevskiy, O.A. (2019) *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 46, No. 8, pp. 795-806. <https://doi.org/10.1007/s00269-019-01040-2>
43. Turner, D., Groat, L.A., Hart, C.J.R., Mortensen, J.K., Linnen, R.L., Giuliani, G. and Wengzynowski, W. (2007), *Can. Mineral.*, Vol. 45, No. 2, pp. 203-227. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.45.2.203>
44. Wood, D.L. and Nassau, K. (1968), *Amer. Mineral.*, Vol. 53, No. 5-6, pp. 777-800.

Received 28.11.2022

M.M. Taran, DcSc (Geology and Mineralogy), Head of Department

E-mail: m_taran@hotmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-7757-8829>

O.A. Vyshnevskiy, PhD (Geology and Mineralogy), Senior Research Fellow

E-mail: vyshnevskyy@i.ua; <https://orcid.org/0000-0002-7206-2185>

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine

34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

SPATIAL DISTRIBUTION OF Fe^{2+} IN THE TETRAHEDRAL STRUCTURAL POSITION OF Be^{2+} IN CRYSTALS OF NATURAL BERYL

Variously colored gem-quality iron-bearing beryls from two Brazilian localities, Lavra do Abílio (Minas Gerais) and Garimpo do Cercadinho (Bahia), were studied by polarized optical absorption spectroscopy and microprobe analysis. The purpose of this study was to investigate the spatial distribution of Fe^{2+} in the tetrahedral site that is normally occupied by Be^{2+} along the *c*-axis of the crystals. This was done by measuring the intensity of the $E \perp c$ -polarized electronic spin-allowed band of $^{\text{Be}}\text{Fe}^{2+}$ that occurs at $\sim 12\,000\text{ cm}^{-1}$. The beryl samples from the two localities are different because crystals from Lavra do Abílio show a homogeneous distribution of Fe^{2+} , whereas Fe^{2+} in Garimpo do Cercadinho beryls strongly varies along *c*. This indicates different physico-chemical conditions of crystallization. No correlation between $^{\text{Be}}\text{Fe}^{2+}$ and Fe_{total} and Fe^{2+} at the octahedral Al-site was determined by microprobe analysis. The latter ($^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$) causes the blue color of aquamarine and the green color of "green" beryl. Heliodor centers also affect color. An analysis of weak narrow spin-forbidden bands of octahedral $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ at the nominal Al site and narrow molecular H_2O (located in structural channels) vibrational modes indicates that both are distributed homogeneously in both beryl types. Investigation of a light-blue synthetic hydrothermally grown beryl, which was studied as well, shows that the $^{\text{Be}}\text{Fe}^{2+}$ distribution along *c* and perpendicular to *c* is constant in value.

Keywords: beryl, optical absorption spectroscopy, microprobe composition, iron ions zoning.