

УДК 549.651.11

**ИМПЛАНТАЦИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА И КОБАЛЬТА
В КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ПРИРОДНОГО АДУЛЯРА**

*О.Н. Лопатин, Р.И. Хайбуллин, Ш.З. Ибрагимов,
А.Г. Николаев, В.И. Нурждин*

Аннотация

Проведена ионно-лучевая обработка природных кристаллов адуляра высокоэнергетичными ионами марганца и кобальта с дозой облучения в диапазоне от $1.0 \cdot 10^{17}$ – $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см². Зафиксировано изменение окраски имплантированных и отожженных кристаллов. Выявлено наличие новообразованных ферромагнитных фаз, которые определяют аллохроматическую природу наведенной окраски.

Ключевые слова: адуляр, ионная имплантация, геммология, кристаллохимические особенности.

1. Объект исследований

Адуляр представляет собой полупрозрачную или просвечивающую в тонких сколах разновидность калиевого полевого шпата – ортоклаза (K, Na)[AlSi₃O₈]. Значение калиевых полевых шпатов (КПШ), и ортоклаза в частности, как важнейших пороодообразующих минералов земной коры, переоценить невозможно. Они типичны практически для всех эндогенных комплексов пород, а также широко распространены среди экзогенных образований, являясь обязательным компонентом в составе, к примеру, осадочных обломочных пород (песков, алевроитов и т. п.). КПШ находят себе применение в самых различных отраслях от керамической промышленности и строительства до ювелирного дела.

В основе кристаллических структур всех КПШ имеется «каркас» из связанных между собой тетраэдрических комплексов [SiO₄]⁴⁻ и [AlO₄]⁵⁻, в полостях которого располагаются крупные катионы K⁺ и Na⁺, реже – примесные ионы Ca²⁺, Ba²⁺ и ряда других химических элементов [1]. Известно, что данный каркасный мотив кристаллической структуры КПШ определяется цепями кремнекислородных тетраэдров, проходящих параллельно оси *a* и связанных между собой посредством атомов кислорода, лежащих либо на двойных поворотных осях, либо на плоскостях симметрии. Тетраэдры [(Si, Al)O₄] каркаса любого КПШ всегда существенно искажены по сравнению с идеальной формой. Реальная структура природных калий-натриевых полевых шпатов нередко осложняется наличием пертитовых фаз. Детально изучены разнообразные изо- и гетеровалентные изоморфные замещения как в катионных, так и в анионных позициях структуры КПШ и адуляров в частности. Отметим, что объем структурных и кристаллохимических исследований калий-натриевых полевых шпатов огромен и обзор его не может быть проведен в рамках одной статьи.

Образцами для проведенных экспериментальных исследований служили кристаллы природного адуляра альпийских жил североуральских месторождений. Кристаллы были короткостолбчатыми, нередко характеризовались белой замутненностью, местами были полупрозрачными либо просвечивали в пластинах толщиной порядка 5.0 мм. Препараты для экспериментальных исследований представляли собой плоскопараллельные пластины, ориентированные в направлении, перпендикулярном удлинению кристаллов. Анализ химического состава изучаемых адуляров, проведенный методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДРА), позволил констатировать его соответствие среднему нормативному элементному составу КППШ. В спектрах ЭДРА исходного адуляра выявлены характерные рефлексы ионов кремния, алюминия, щелочных химических элементов (K^+ , Na^+), являющихся видообразующими катионами всех калиевых полевых шпатов, а также пики ионов Ba^{2+} , как правило, входящих в структуру КППШ в качестве обязательной изоморфной примеси. Элементов группы железа в изучаемых адулярах методом ЭДРА не обнаружено. Дополнительный контроль состава исходных препаратов адуляра, выполненный с использованием методик дифференциального терромагнитного анализа (ДТМА), также показал отсутствие в изучаемых образцах пара- или ферромагнитных фаз.

2. Методика экспериментальных исследований

Задачей экспериментального исследования было изменение окраски исходных бесцветных кристаллов адуляра с конечной целью модификации природных процессов минералообразования. Для этого в охарактеризованные образцы бесцветного адуляра было проведено имплантирование ионов ряда переходных химических элементов, в том числе марганца и кобальта.

Имплантация ускоренных до энергии 40 кэВ однозарядных ионов перечисленных химических элементов в кристаллические пластины природного, бесцветного адуляра выполнялась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре в остаточном вакууме 10^{-5} торр. Доза облучения варьировалась в пределах от $1.0 \cdot 10^{17}$ до $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² при постоянной плотности ионного тока, равной 10 мкА/см². При данных режимах имплантации средний пробег ионов элементов группы железа в матрицах подавляющего большинства минералов составляет 20–30 нм и большая часть внедренной примеси залегает в приповерхностном слое образцов на глубине до 100 нм. С целью перераспределения примеси имплантированных элементов по объему кристаллов адуляра и отжига радиационных дефектов в них проводилась стандартная термическая обработка имплантированных образцов в кварцевой печи в температурном интервале 400–500 °С в течение 30–60 мин в воздушной атмосфере. Относительно узкий интервал термического воздействия на имплантированные образцы адуляра определялся тем, что именно при данных режимах отжига визуально наблюдалось радикальное изменение колориметрических параметров (окраски) бесцветных препаратов минерала. Следует отметить, что на этапе собственно имплантации всех без исключения вышеперечисленных химических элементов пластины бесцветного адуляра проявляли стандартные описанные ранее в литературе оптические эффекты [2], сопряженные с аморфизацией, радиационным

повреждением и дефектообразованием в приповерхностных слоях мишени, а именно: замутнение, потемнение, появление характерного металловидного блеска и т. п.

Экспериментальное изучение описываемых имплантированных образцов адуляра включало использование методик ЭДРА-микроанализа, стандартного рентгендифрактометрического анализа, а также дифференциального термомагнитного анализа (ДТМА) и ряда спектроскопических методов.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Работы по ионно-лучевой модификации физических свойств минералов и геммологическому облагораживанию различных ювелирно-поделочных камней в течение последних лет интенсивно проводятся на кафедре минералогии и петрографии Казанского федерального университета совместно с лабораторией радиационной физики Казанского физико-технического института КазНЦ РАН. На примере оксидных и силикатных минеральных матриц [3–14] на сегодняшний день накоплен значительный опыт принудительного изменения окраски минералов с использованием методики высокодозной ионной имплантации. Изучены кристаллохимические особенности целого ряда минералов-имплантантов, отработаны режимы ионно-лучевой обработки и постимплантационного воздействия, выявлены возможные механизмы локализации имплантированных ионов в пространстве кристаллических структур различных минералов и их синтетических аналогов, тем самым разработаны основы нанотехнологии облагораживания драгоценных камней. Определенный задел имеется по имплантационному облагораживанию природных алмазов [15].

В результате проведения имплантации однозарядных ионов марганца в кристаллическую структуру природного адуляра и постимплантационного отжига образцов при указанных выше режимах имплантации и отжига препараты (кристаллографически ориентированные пластины) приобрели розовый цвет окраски. Микроскопическое изучение облученных и отожженных образцов при увеличении ($\times 90$) позволило констатировать равномерность распределения наведенной окраски в плоскости, перпендикулярной пучку имплантированных ионов.

Микрозондовое изучение имплантированных ионами марганца и отожженных образцов адуляра (размер зондируемого участка поверхности препарата составил 80 мкм) выявило нахождение примеси имплантанта в анализируемых зонах (рис. 1). Исходя из численной оценки концентраций химических элементов, проявившихся в спектрах ЭДРА, в относительных единицах, можно предположить, что количество имплантированных ионов марганца, находящихся в матрице адуляра, соизмеримо с количеством изоморфной примеси ионов бария. С учетом глубины зондирования и величины проникновения электронного пучка в 1 мкм все оставшееся после термического отжига количество имплантированного элемента сосредоточено в данной приповерхностной области препаратов адуляра.

Анализ кривых дифференциального термомагнитного анализа образцов адуляра, имплантированного ионами марганца до отжига, позволил выявить образование в облученной матрице минерала микроразмерных кластеров самостоятельной ферромагнитной фазы с примерными линейными размерами менее

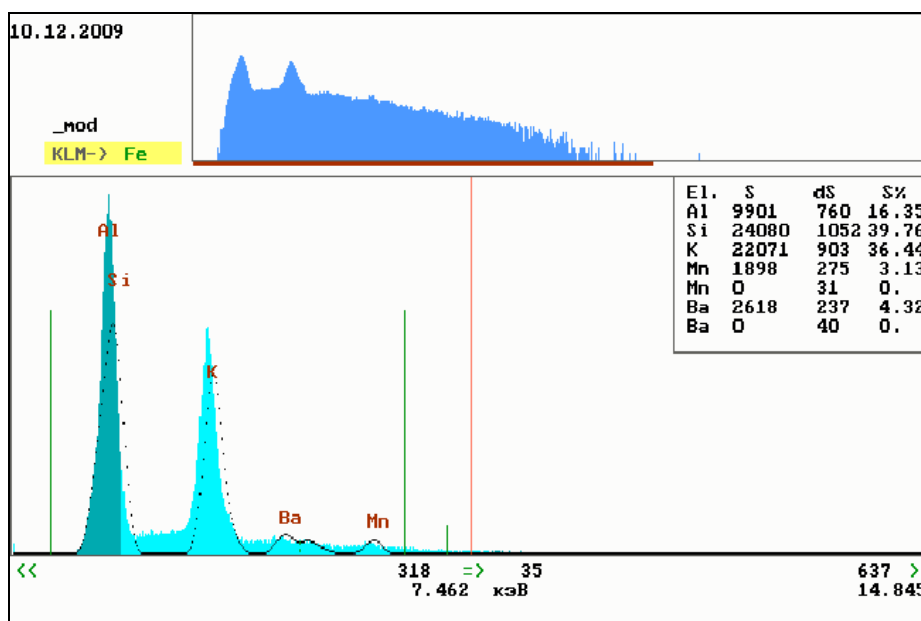


Рис. 1. ЭДРА-спектр адуляра, имплантированного ионами марганца и отожженного при 450 °С

1 мкм (верхняя кривая на рис. 2, а). Следует отметить, что постимплантационный отжиг препаратов адуляра привел к определенному восстановлению первоначальной картины (рис. 2, б), а именно анализ кривых ДТМА термически обработанных образцов свидетельствует также о наличии в матрице адуляра аналогичных ферромагнитных фаз. Исходя из спектров ДТМА можно заключить, что кластеры новообразованной в процессе отжига фазы имеют более мелкие размеры по сравнению с первоначальными, образовавшимися непосредственно в процессе имплантирования ионов марганца. Не исключено, что ферромагнитными новообразованиями в данном случае выступают преципитаты курнакит-гаусманита.

В результате проведения имплантации однозарядных ионов кобальта в кристаллическую структуру природного адуляра и постимплантационного отжига образцов при указанных выше режимах имплантации и отжига препараты (ориентированные пластины) адуляра приобрели розовато-коричневый цвет окраски, сравнимый с таковым у имплантантов марганцем, описанных выше. Микроскопическое изучение облученных и отожженных образцов при 90-кратном увеличении также позволило констатировать равномерность распределения наведенной окраски в плоскости, перпендикулярной пучку имплантированных ионов.

Микрозондовое изучение имплантированных ионами кобальта и отожженных образцов адуляра выявило нахождение примеси имплантанта в анализируемых зонах (рис. 3). Из численной оценки концентраций химических элементов, проявившихся в спектрах ЭДРА, в относительных единицах, следует, что количество имплантированных ионов кобальта, находящихся в матрице адуляра, так же как и в предыдущих экспериментах с марганцем, весьма невелико, поскольку

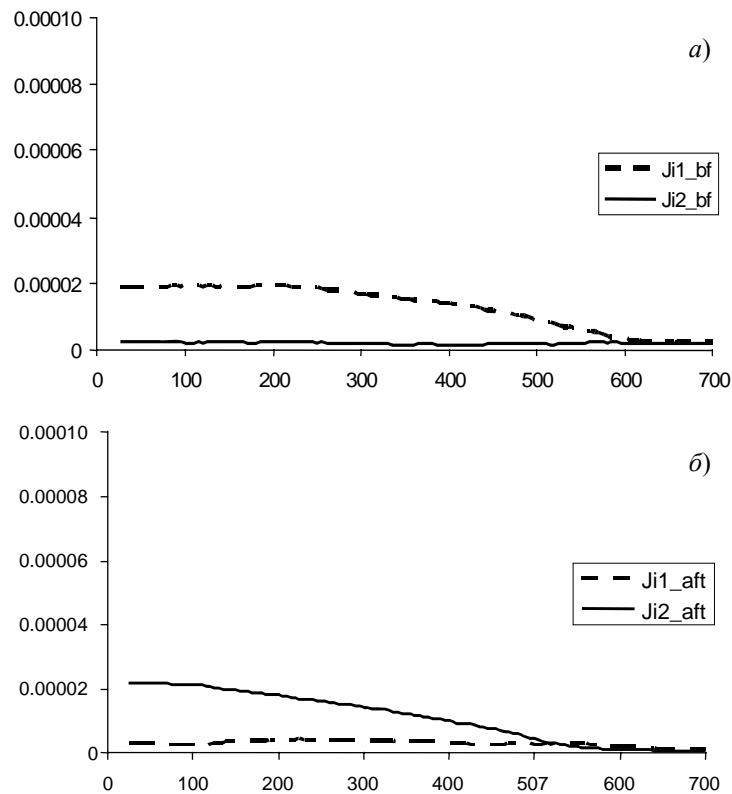


Рис. 2. Кривые ДТМА адуляра, имплантированного ионами марганца: а) после имплантации, до отжига; б) после постимплантационной термической обработки

примерно наполовину меньше количества незначительной изоморфной примеси ионов бария. С учетом глубины зондирования и величины проникновения электронного пучка в 1 мкм все оставшееся после термического отжига количество имплантированного элемента сосредоточено в приповерхностной области препаратов адуляра.

Принципиально отличными от вышеописанных результатов с марганцем оказались данные, полученные при изучении спектров ДТМА адуляра, имплантированного ионами кобальта. Анализ кривых дифференциального термоманитного анализа образцов адуляра, имплантированного ионами кобальта до отжига, позволил выявить образование в облученной матрице минерала ферромагнитных кластеров как минимум двух самостоятельных фаз (рис. 4, а).

Первая ферромагнитная фаза с точкой Кюри около 430 °С обусловлена, очевидно, соединением состава ВаСо. Доказательством этого является наличие эффекта Гопкинсона, выраженное в росте намагниченности перед точкой Кюри данной фазы. Следующие ферромагнитные фазы могут быть обусловлены только кубической полиморфной модификацией металлического кобальта (точка Кюри 1121 °С). В связи с этим наблюдаемые на кривой ДТМА перегибы в области температур 520 °С, 580 °С и 640 °С [16] обусловлены не точками Кюри для кобальта, а блокирующими температурами наночастиц кобальта, имплантированного в матрицу адуляра [17]. Причинами таких фиксированных значений

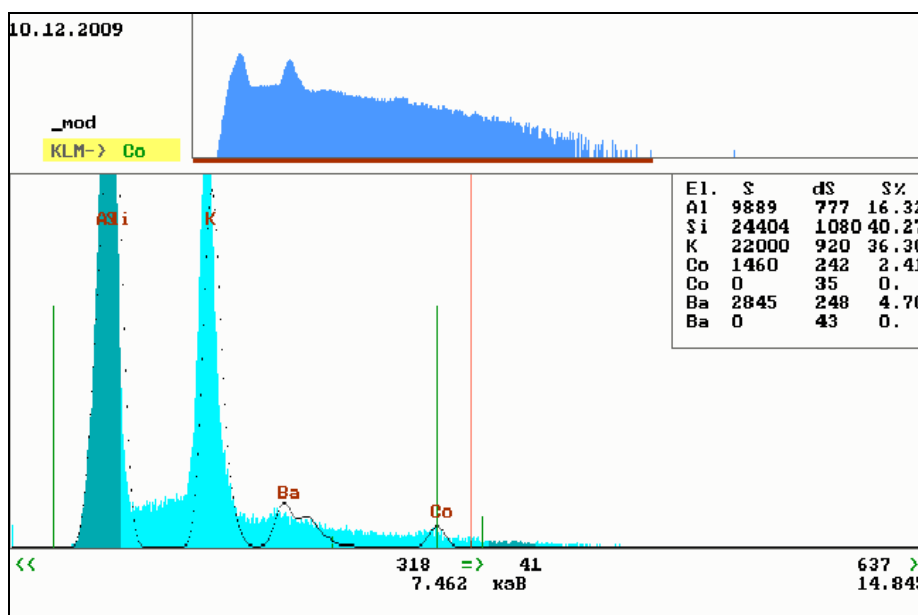


Рис. 3. ЭДРА-спектр адуляра, имплантированного ионами кобальта и отожженного при 450 °С

блокирующих температур могут быть: 1) строго определенные размеры формирующихся в процессе ионной имплантации наночастиц; 2) влияние пространственной ориентировки наночастиц относительно магнитного поля. Проведенная оценка размеров новообразованных наночастиц, в предположении их сферичности, дает интервал от 110 до 125 Å.

Постимплантационный отжиг образцов адуляра при температуре более 450 °С привел к исчезновению обеих описываемых фаз (рис. 4, б).

В процессе выполнения данной части экспериментальной работы по ионно-лучевой обработке адуляров была предпринята попытка комплексного спектроскопического изучения облученных препаратов минерала с целью выявления возможного изоморфного вхождения имплантированных ионов в кристаллическую структуру обработанной матрицы. Следует отметить, что ни в оптических спектрах поглощения, ни в спектрах ЭПР не было выявлено надежных сигналов (полос поглощения, линий ЭПР соответственно), характеризующих наличие возможных изоморфных замещений в структуре имплантированных и отожженных адуляров. С учетом высокой чувствительности названных спектроскопических методов можно предположить, что наведенная в процессе имплантации и термического отжига окраска облученных образцов адуляра имеет аллохроматическую природу, то есть связана с формированием в обрабатываемой матрице преципитатных наночастиц, расположенных в приповерхностной зоне имплантированных кристаллов. Не исключено, что «рыхлая» кристаллическая структура кремнекислородного каркаса КПШ, наличие легколетучих компонентов в составе минеральной матрицы, таких, как щелочные ионы K^+ и Na^+ , обязательное наличие в природных кристаллах гидроксильных групп $(OH)^-$, инконгруэнтный характер плавления и другие факторы не способствуют изоморфизму в структуре адуляра.

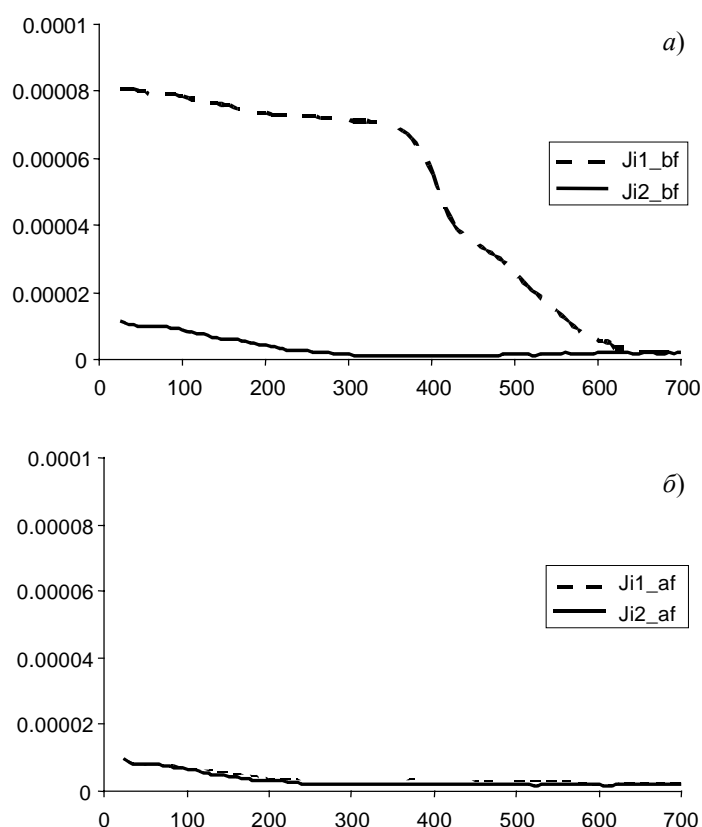


Рис. 4. Кривые ДТМА адуляра, имплантированного ионами кобальта: а) после имплантации, до отжига; б) после постимплантационной термической обработки

Вышесказанное соотносится с известным фактом объяснения розовой окраски природных кристаллов КПШ тонкодисперсными агрегатами гематита. При этом, несмотря на формальную принадлежность вышеописанных имплантированных ионов марганца и кобальта к одной переходной группе химических элементов – группе железа, механизмы локализации их в облученной минеральной матрице адуляра существенно различаются.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракта № П-822), грантов РФФИ и ДЗН КФУ.

Summary

O.N. Lopatin, R.I. Khaibullin, Sh.Z. Ibragimov, A.G. Nikolaev, V.I. Nuzhdin. Manganese and Cobalt Ion Implantation into Crystalline Structure of Natural Adulara.

Natural adulara crystals have been ion-beamed by high-energy manganese and cobalt ions in the irradiation dose range of $1.0 \cdot 10^{17} - 1.5 \cdot 10^{17}$ ion/cm². The color change of the implanted and annealed crystals has been recorded. The presence of newly formed ferromagnetic phases determining the allochromatic nature of the induced color has been revealed.

Key words: adulara, ion implantation, gemology, crystallochemical properties.

Литература

1. *Брэгг У., Кларингбулл Г.* Кристаллическая структура минералов. – М.: Мир, 1967. – 391 с.
2. *Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L.* Optical effects of ion implantation. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1994. – 280 p.
3. *Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Вагизов Ф.Г., Базаров В.В., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б.* Имплантация ионов железа в кристаллическую структуру природного берилла // Зап. Всерос. минерал. о-ва. – 2001. – № 4. – С. 122–127.
4. *Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Ибрагимов Ш.З., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б.* Имплантация ионов железа в кристаллическую структуру природного кварца // Изв. вузов. Геология и разведка. – 2002. – № 6. – С. 35–41.
5. *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. – V. 206. – P. 277–281.
6. *Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Королев Э.А., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б.* Имплантация ионов марганца в кристаллическую структуру синтетического корунда // Изв. вузов. Геология и разведка. – 2005. – № 3. – С. 17–19.
7. *Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Королев Э.А., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б.* Кристаллохимия корунда, имплантированного ионами кобальта // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2005. – Т. 147, кн. 3. – С. 65–72.
8. *Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б.* Возможности ионной имплантации в геммологии // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2006. – Т. 148, кн. 4. – С. 105–112.
9. *Трошина Ю.И., Хайбуллин Р.И., Базаров В.В., Гатиятов Р.Г., Лопатин О.Н., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б.* Окрашивание кристаллов рутила путем имплантации ионов марганца, железа и кобальта // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2006. – Т. 148, кн. 1. – С. 71–81.
10. *Бахтин А.И., Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Хайбуллин И.Б.* Оптические свойства и кристаллохимия синтетического рутила, имплантированного ионами кобальта // Зап. Рос. минерал. о-ва. – 2006. – № 6. – С. 79–88.
11. *Бахтин А.И., Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Хайбуллин И.Б.* Люминесценция синтетического рутила, имплантированного ионами кобальта // Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 5. – С. 910–914.
12. *Bakhtin A.I., Lopatin O.N., Khaibullin R.I., Khaibullin I.B.* Optical properties and crystal chemistry of synthetic rutile implanted with cobalt ions // Geol. Ore Deposits. – 2007. – V. 49, No 7. – P. 652–658.
13. *Guller S., Rameev B., Khaibullin R.I., Lopatin O.N., Aktas B.* EPR-study of Mn-implanted single crystal plates of TiO₂ rutile // J. Magn. Magn. Mater. – 2010. – V. 322. – P. 113–117.
14. *Лопатин О.Н.* Ионная имплантация минералов и их синтетических аналогов: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. – Казань, 2010. – 40 с.
15. *Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Николаев А.Г., Нуредин В.И.* К вопросу о «черных бриллиантах» // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2010. – Т. 152, кн. 1. – С. 244–252.
16. *Ибрагимов Ш.З., Ясонов П.Г., Денисов И.Г.* Разложение на компоненты кривых температурной зависимости намагниченности насыщения многофазной ферромагнитной фракции образцов горных пород // Изв. РАН. Сер. Физика Земли. – 1999. – № 12. – С. 65–69.

17. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. – М.: Наука, 1971. – 1032 с.

Поступила в редакцию
24.01.11

Лопатин Олег Николаевич – доктор геолого-минералогических наук, доцент кафедры минералогии и петрографии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Oleg.Lopatin@ksu.ru*

Хайбуллин Рустам Ильдусович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Казанского физико-технического института КазНЦ РАН.

E-mail: *rik@kfti.knc.ru*

Ибрагимов Шамиль Зарифович – кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры геофизики Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Shamil.Ibragimov@ksu.ru*

Николаев Анатолий Германович – ассистент кафедры минералогии и петрографии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *anatolij-nikolaev@yandex.ru*

Нуждин Владимир Иванович – научный сотрудник Казанского физико-технического института КазНЦ РАН.

E-mail: *rik@kfti.knc.ru*