



## IMPURITY LUMINESCENCE CENTERS IN FLUORAPATITE FROM QUARTZ-BEARING PARAGENESIS ACCORDING TO PHOTO-, CATHODE- AND SYNCHROTRON-INDUCED LUMINESCENCE

Yu.V. Shchapova <sup>1✉</sup>, S.L. Votyakov <sup>1</sup>, G.B. Mikhalevsky<sup>1</sup>, V.Yu. Ivanov<sup>2</sup>, V.A. Pustovarov <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 15 Academician Vonsovsky St, Ekaterinburg 620016, Russia

<sup>2</sup>Ural Federal University, 19 Mira St, Ekaterinburg, 620002, Russia

**ABSTRACT.** Apatite is typically characterized by a wide variety of spectrum and kinetic characteristics of luminescence; luminescent images of grains are often zonal. A variety of conditions for the formation of the mineral in various types of associations and in many types of host rocks contributes to the occurrence of impurities of various luminogen ions in its structure. The variety of luminescence is associated with impurities of d-metals, REE, different types of anions, as well as with the effects of co-activation in various combinations. The paper presents the results of a comparative study of photo-, cathode- and synchrotron luminescence of apatite (by the example of samples from crystal-bearing deposits of the Neroi region, Subpolar Urals). Using a Jeol JSM6390LV SEM equipped with a Horiba H-CLUE iHR500 attachment, cathodoluminescence spectra of apatite were obtained in the 200–800 nm range. The spectra and kinetic characteristics of apatite luminescence upon excitation by synchrotron radiation at 10 and 300 K have been analyzed for the first time; the physical nature of the excitation bands of the three main luminescence centers Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> has been examined; it is shown that the luminescence excitation with the energy transfer can be carried out in processes initially initiated by interband transitions or photoionization. The data obtained are important for expanding the possibilities of mineral cathodoluminescence with spatial and spectral resolution and its use in applied problems.

**KEYWORDS:** fluorapatite; luminescence; synchrotron radiation

**FUNDING:** The study was carried out at the "Geoanalitik" Shared Research Facilities of the IGG UB RAS with the financial support of the state assignment of IGG UB RAS (AAAA-A18-118053090045-8) and the RFBR grant (20-05-00403). The re-equipment and comprehensive development of the "Geoanalitik" Shared Research Facilities of the IGG UB RAS are financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement 075-15-2021-680).

### SHORT COMMUNICATION

Received: December 8, 2021

Revised: April 19, 2022

Accepted: April 27, 2022

**Correspondence:** Yuliya V. Shchapova, [shchapova@igg.uran.ru](mailto:shchapova@igg.uran.ru)

**FOR CITATION:** Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Mikhalevsky G.B., Ivanov V.Yu., Pustovarov V.A., 2022. Impurity Luminescence Centers in Fluorapatite from Quartz-Bearing Paragenesis According to Photo-, Cathode- and Synchrotron-Induced Luminescence. *Geodynamics & Tectonophysics* 13 (2s), 0610. doi:10.5800/GT-2022-13-2s-0610

## ПРИМЕСНЫЕ ЦЕНТРЫ СВЕЧЕНИЯ ВО ФТОРАПАТИТЕ ИЗ ХРУСТАЛЕНОСНОГО ПАРАГЕНЕЗИСА ПО ДАННЫМ ФОТО-, КАТОДО- И СИНХРОТРОННО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Ю.В. Щапова<sup>1</sup>, С.Л. Вотяков<sup>1</sup>, Г.Б. Михалевский<sup>1</sup>, В.Ю. Иванов<sup>2</sup>, В.А. Пустоваров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, Россия

**АННОТАЦИЯ.** Для минерала апатита типично широкое разнообразие спектра и кинетических характеристик люминесценции; люминесцентные изображения зерен часто зональны. Разнообразие условий формирования минерала в разных типах ассоциаций и вмещающих пород способствует появлению в его структуре примесей различных ионов-люминогенов. Разнообразие люминесценции связано с примесями d-металлов, РЗЭ, разных типов анионов, а также с эффектами соактивации в различных комбинациях. В работе представлены результаты сравнительного исследования фото-, катодо- и синхротронной люминесценции фторапатита (на примере проб из хрусталеносных месторождений Неройского района, Приполярный Урал). С использованием СЭМ Jeol JSM6390LV, оборудованного приставкой Horiba H-CLUE iHR500, получены спектры катодолюминесценции фторапатита в диапазоне 200–800 нм. Впервые проанализированы спектры и кинетические характеристики люминесценции фторапатита при возбуждении синхротронным излучением вакуумного ультрафиолетового диапазона при 10 и 300 К; рассмотрена физическая природа полос возбуждения трех основных центров свечения  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ ; показано, что возбуждение люминесценции с передачей энергии может осуществляться в процессах, первоначально инициированных межзонными переходами или фотоионизацией. Полученные данные важны для расширения возможностей катодолюминесцентной спектроскопии зерен минерала с пространственным и спектральным разрешением и использования ее в решении прикладных минералого-геохимических задач.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** фторапатит; люминесценция; синхротронное излучение

**ФИНАНСИРОВАНИЕ:** Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН в рамках темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания и гранта РФФИ № 20-05-00403. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, Соглашение № 075-15-2021-680.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Апатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$ , пр.гр.  $\text{P}_6_3/m$  – один из наиболее интересных по люминесцентным свойствам минерал, проявляющий большое разнообразие цвета, спектров и кинетических характеристик свечения, зональности зерен. Разнообразие условий формирования минерала в различных типах ассоциаций и вмещающих пород способствует появлению в его структуре примесей различных ионов-люминогенов. Вариативность люминесцентных свойств связана с широкими возможностями изоморфизма ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  в гексагональной структуре апатита, наличием неэквивалентных позиций кальция ( $\text{Ca}1$  и  $\text{Ca}2$  с координационным числом 9 и 7 и симметрией  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_s$  соответственно), а также с эффектами соактивации люминесценции в различных комбинациях (см., например [Taraschan, 1978; Votyakov et al., 1993; Gorobets, Rogozhin, 2001; Waychunas, 2002; Gaft et al., 2005]).

Катодолюминесценция (КЛ) достаточно широко используется как минералого-геохимический метод для выявления зональности зерен, вторичных преобразований минерала, расшифровки сложных парагенезисов апатита, причем как в варианте анализа изображений в реальных цветах, так и в варианте изучения

особенностей спектров свечения. Соотнесению катодолюминесцентных свойств и генетических особенностей апатита посвящено большое число публикаций [Mariano, 1988; Kempe, Götze, 2002; Broom-Fendley et al., 2016; Baele et al., 2019; Bouzari et al., 2016; Dempster et al., 2003; Słaby et al., 2008; Laurent et al., 2017]. В частности, было показано, что апатит из гранитных пород и пегматитов обычно имеет КЛ от желтоватого до оранжевого цвета, тогда как апатит из карбонатов и других щелочных пород – синего, фиолетового или сиреневого цвета (например [Mariano, 1988; Kempe, Götze, 2002]). В работе [Bouzari et al., 2016] установлено, что цвет КЛ в разновидностях апатита, не имеющих заметных различий по окраске и изображениям в обратнорассеянных электронах, варьируется от желтого и желто-коричневого в образцах из неизменных пород до зеленого и серого в образцах из измененных; установлены корреляции люминесценции и химического состава апатита с типом и степенью порфириновой минерализации. Зональность зерен апатита по цвету КЛ коррелирует с концентрацией и соотношением микроэлементов, что используется для детального изучения их внутреннего строения [Kempe, Götze, 2002; Dempster et al., 2003; Słaby et al., 2008; Laurent et al., 2017].

Одним из преимуществ катодолюминесцентной по сравнению с другими видами эмиссионной спектроскопии является высокая плотность энергии возбуждения в малом ( $\sim n$  мкм<sup>3</sup>) приповерхностном объеме, что приводит к эффективному свечению большинства центров люминесценции (ЦЛ) за счет разнообразных процессов, сопровождающих ионизацию, образование вторичных и оже-электронов, создание электронно-дырочных пар, генерацию рентгеновского излучения. Однако до настоящего времени интерпретация моделей ЦЛ в апатите и соответствующих механизмов их возбуждения в спектрах КЛ остается неоднозначной. Для решения этих задач необходимо исследование процессов передачи энергии и тушения как во внутрицентровых, так и в межзонных переходах, что требует селективного возбуждения, в том числе высокоэнергетического с учетом высоких значений ширины запрещенной зоны  $E_g$  апатита; значения  $E_g$  составляют более 5 эВ [Calderin et al., 2003; Votyakov et al., 2005]. Для подобных экспериментов целесообразно использовать синхротронное излучение (СИ). Исследования люминесценции апатита, индуцированной СИ, немногочисленны [Zeng et al., 2006; Gaft, Raichlin, 2020] и ограничены синтетическими активированными кристаллами, причем спектры возбуждения за пределами видимого и ультрафиолетового (УФ) диапазона ранее не измерялись.

В настоящей работе на примере образцов апатита из хрусталеносных месторождений Неройского района Приполярного Урала выполнены сравнительные исследования катодо-, фото- и синхротронно-индуцированной люминесценции (КЛ, ФЛ, СЛ); выявлены и интерпретированы особенности свечения минерала при селективном фото- и синхротронном возбуждении вакуумного УФ (ВУФ) диапазона; получены новые данные о механизмах соактивации свечения.

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованы образцы фторапатита из хрусталеносных месторождений Неройского района Приполярного Урала с линейными размерами порядка нескольких миллиметров. Содержание редкоземельных элементов в образцах по данным масс-спектрометрии с индуктивносвязанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) представлены в табл. 1. Впервые особенности люминесценции подобных проб были описаны в работе [Komov, Gorobets, 1978]; в последующем они детально исследовались нами с использованием ЭПР, рентгено- и термостимулированной люминесценции; было показано, что кристаллы обладают наиболее яркой люминесценцией по сравнению с акцессорными фтор- и хлорапатитами иного генезиса (из гранитоидов, кимберлитов, карбонатитов, скарнов и др.), характеризуются высокой степенью совершенства структуры и низкой концентрацией примесных и собственных парамагнитных центров [Votyakov et al., 1993]. Представляется, что фторапатит из хрусталеносного парагенезиса – перспективный модельный

**Таблица 1.** Содержание редкоземельных элементов в образце фторапатита из хрусталеносных месторождений Приполярного Урала по данным ЛА-ИСП-МС

**Table 1.** The content of rare earth elements in the fluorapatite from quartz deposits of the Subpolar Urals according to LA-ISP-MS data

Элемент	Содержание, ppm
La	0.7–2.1
Ce	4.6–15.3
Pr	0.5–0.9
Nd	5.7–23.7
Sm	2.6–3.6
Eu	0.6–1.1
Gd	5.4–11.2
Tb	1.2–2.2
Dy	10.7–23.3
Ho	3.1–7.1
Er	12.7–30.9
Tm	1.9–4.2
Yb	12.6–30.5
Lu	1.6–4.5

объект для сопоставительного исследования люминесцентных свойств при различном, в частности межзонном, возбуждении.

Спектры ФЛ получены на спектрометре Horiba Lab Ram HR800 Evolution, оснащенном оптическим микроскопом Olympus BX-FM, при температуре 300 К и возбуждении излучением Ar-лазера с длиной волны 488 нм. Регистрация проводилась в диапазоне длин волн 488–800 нм (максимальная чувствительность при  $\sim 500$  нм) в 180-градусной геометрии с помощью монохроматора Черни-Тернера с фокусным расстоянием 800 мм, объектива Olympus 50×(NA=0.7) и термоэлектрически охлаждаемого CCD детектора видимого и ближнего инфракрасного диапазона 1024×256 пикселей с размером пикселя 26 мкм. Использованы дифракционная решетка 600 штр/мм и конфокальная диафрагма 200 мкм, что обеспечивало спектральное разрешение  $\sim 0.1$ – $0.2$  нм. Пространственное латеральное разрешение составляло  $\sim 3$  мкм.

Спектры КЛ получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JSM6390LV, оборудованном приставкой Horiba H-CLUE iHR500, при ускоряющем напряжении 20 кВ и температуре 300 К. Сбор свечения в камере образцов СЭМ осуществлялся выдвигаемым параболическим зеркалом с отверстием для пучка электронов; спектры регистрировались в диапазоне 200–800 нм CCD-детектором SynapsePlus BIUV, установленным после монохроматора с длиной оптического пути 500 мм с дифракционной решеткой 150 штр/мм (максимальная чувствительность приемного тракта при  $\sim 500$  нм). Пространственное латеральное разрешение составляло  $\sim 1$  мкм.

Измерения люминесценции, индуцированной СИ, проводились на синхротроне DORIS, HASYLAB (г. Гамбург, Германия), станция SUPERLUMI [Zimmerer, 2007]. Возбуждение осуществлялось ВУФ-излучением в области 4–21 эВ через вакуумный монохроматор при спектральном разрешении 0.32 нм (при энергии квантов 10 эВ). Спектры СЛ в области 1.5–6.0 эВ регистрировались фотоумножителем R6358P (Hamamatsu) через монохроматор ARC SpectraPro-308i (решетка 300 штр/мм, ширина щели 1 мм, максимальная чувствительность при ~500 нм). Спектры СЛ приведены без коррекции на спектральную чувствительность оптического тракта; спектры возбуждения СЛ нормированы на одинаковое число возбуждающих фотонов с применением салицилата натрия, имеющего не зависящий от энергии квантовый выход в ВУФ диапазоне. Спектры СЛ регистрировались как в стационарном режиме с интегрированием по времени, так и с временным разрешением в двух временных окнах – «быстром» (длительностью  $\Delta t_1 = 20$  нс) и «медленном» ( $\Delta t_2 = 140$  нс), задержанных относительно начала импульса возбуждения на время  $\delta t_1$  и  $\delta t_2$ , составляющее 0.8 и 50 нс соответственно. Временные окна были выбраны исходя из формы кинетики затухания свечения; измерения проводились при температуре 10 и 300 К на образцах, размещенных в вакуумной камере ( $10^{-8}$  Па).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектры свечения фторапатита при различных видах возбуждения представлены на рис. 1. В спектре КЛ и ФЛ при 300 К доминирует асимметричная полоса ~2.2 эВ, в которой выделяются две компоненты с максимумами свечения  $E_{cb1,2} = 2.21$  и 2.09 эВ и шириной на половине высоты  $FWHM_{cb1,2} = 0.227$  и 0.224 эВ (рис. 1, а, б). Подобное свечение обусловлено переходами  ${}^4T_2 \rightarrow {}^6A_1$  ионов  $Mn^{2+}$  в двух неэквивалентных позициях структуры апатита Ca1 и Ca2, различающихся координационным числом и симметрией, причем компонента  $E_{cb1} = 2.1$  эВ характеризуется временем послесвечения  $\tau_1 = 11.8$  мс, а  $E_{cb2} = 2.2$  эВ – временем  $\tau_2 = 1.8$  мс [Waychunas, 2002; Gaft et al., 2005]. Отметим, что в спектрах КЛ и ФЛ исследованных образцов фторапатита соотношение интегральных интенсивностей двух указанных полос  $Mn^{2+}(Ca1)/Mn^{2+}(Ca2)$  составляет 0.3–0.4, что существенно ниже значения, близкого к 2, обычно наблюдаемого для природных фторапатитов и связываемого с преимущественным заполнением ионами  $Mn^{2+}$  позиции Ca1 [Suitch et al., 1985; Hughes et al., 1991; Waychunas, 2002].

В спектре КЛ дополнительно фиксируются узкие линии 485, 574 и 875 нм. Согласно [Taraschan, 1978; Gorobets, Rogozhin, 2001; Waychunas, 2002], они связаны с f-f переходами ионов  $Dy^{3+}$  (485 и 574 нм) и  $Nd^{3+}$  (875 нм) в симметричных позициях Ca1 и обладают длительным (порядка единиц мс) временем затухания. Кроме того,

наблюдается слабая неразрешенная полоса ~2.76 эВ (~450 нм), вклад в которую могут вносить примесные центры  $Ce^{3+}$  и (или)  $Eu^{2+}$  [Kottaisamy et al., 1994; Waychunas, 2002; Gaft et al., 2005; Bodył, 2009]. В цитируемых работах свечение ~360 нм (~3.44 эВ) в апатите связывалось с 5d-4f переходами в ионах  $Ce^{3+}$  в позиции Ca1 и ~430 нм (~2.88 эВ) – с ионами  $Ce^{3+}$  в позиции Ca2 с временем жизни  $\tau = 10$ –100 нс; свечение ~420–450 нм (~2.7–3.0 эВ) с  $\tau = 6$ –8 нс – с переходами  $4f^7-4f^65d^1$  в ионах  $Eu^{2+}$  в позиции Ca2. Ранее отмечалось, что в стационарных спектрах практически не удается выявить свечение  $Eu^{2+}$ , особенно при его более низком содержании, чем Ce [Bodył, 2009].

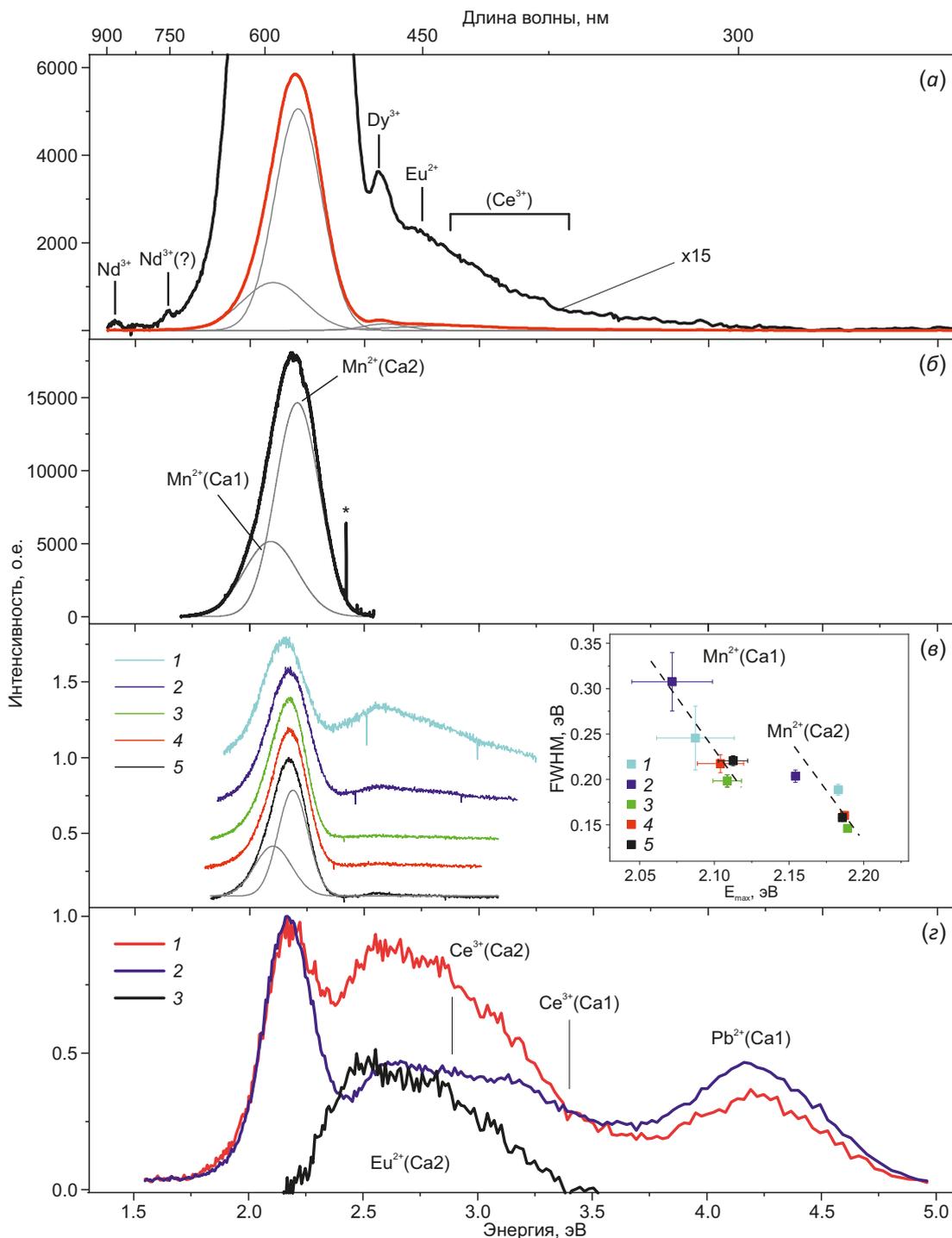
В спектрах СЛ, полученных в стационарном режиме при возбуждении с энергией  $E_{возб} = 7.14$ –10.78 эВ при  $T = 10$  К, наблюдается свечение  $Mn^{2+}$ , в котором выделяется две компоненты  $E_{cb1,2}$  (рис. 1, в). При  $E_{возб} = 7.14$  и 7.50 эВ соотношение яркостей полос  $Mn^{2+}(Ca1)/Mn^{2+}(Ca2)$  составляет порядка 0.4, что близко к таковому в спектрах КЛ и ФЛ; при более высокоэнергетическом возбуждении с  $E_{возб} = 7.94$ , 9.32 и 10.78 эВ указанное соотношение увеличивается до 0.6–0.9. При этом также фиксируется сдвиг в высокоэнергетическую область обеих компонент спектра  $E_{cb1,2}$  и их сужение (врезка на рис. 1, в).

В спектрах СЛ, полученных при возбуждении с энергией 7.51 эВ при  $T = 10$  К с временным разрешением в быстром (длительностью 20 нс) и медленном (140 нс) временных окнах, наряду со свечением  $Mn^{2+}$ , наблюдается широкая полоса с максимумом ~4.2 эВ, а также неэлементарная широкая полоса ~2.5–3.2 эВ (рис. 1, г). Разность двух спектров, нормированных на интенсивность максимума, полученных с разным временным разрешением (рис. 1, г, кривая 3), на качественном уровне демонстрирует вклад в общее свечение короткоживущих центров. Широкая полоса ~4.2 эВ в соответствии с данными рентгенолюминесценции подобных проб [Votyakov et al., 1993] отнесена нами к свечению  $Pb^{2+}(Ca1)$ ; характеристики этой полосы близки к таковым для центра  $Pb^{2+}$  в кальцитах и полевых шпатах [Gaft et al., 2005].

Спектры возбуждения СЛ примесных ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$  и (или)  $Eu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , измеренные в полосах свечения  $E_{cb} = 2.18$ , 2.61 и 4.2 эВ, соответственно представлены на рис. 2<sup>1</sup>. В полосе  $E_{cb} = 2.18$  эВ ( $T = 10$  К) фотоны с энергией  $E_{возб} = 5.86$  и 7.5 эВ ( $T = 10$  К) приводят к возбуждению только короткоживущей люминесценции, тогда как при  $E_{возб} = 7.1$ , 7.95, 9.4, 10.2, 11.6 эВ люминесценция с  $E_{cb} = 2.18$  эВ регистрируется как в быстром, так и в медленном окне. При  $T = 300$  К возбуждения короткоживущей люминесценции  $E_{cb} = 2.18$  эВ не происходит.

В полосе  $E_{cb} = 2.61$  эВ ( $T = 10$  К) при  $E_{возб} = 3.85$ , 4.1, 4.7 эВ регистрируется только долгоживущая люминесценция. СИ с  $E_{возб} = 5.86$  и 6.9 эВ индуцирует преобладающее возбуждение короткоживущей люминесценции, тогда

<sup>1</sup> В настоящей работе спектр внутрицентрового фотовозбуждения  $Mn^{2+}$  не анализировался; последний, согласно данным [Ryan, Vodoklyns, 1971], характеризуется максимумом с энергией  $E_{возб} = 2.95$ –3.10 эВ.

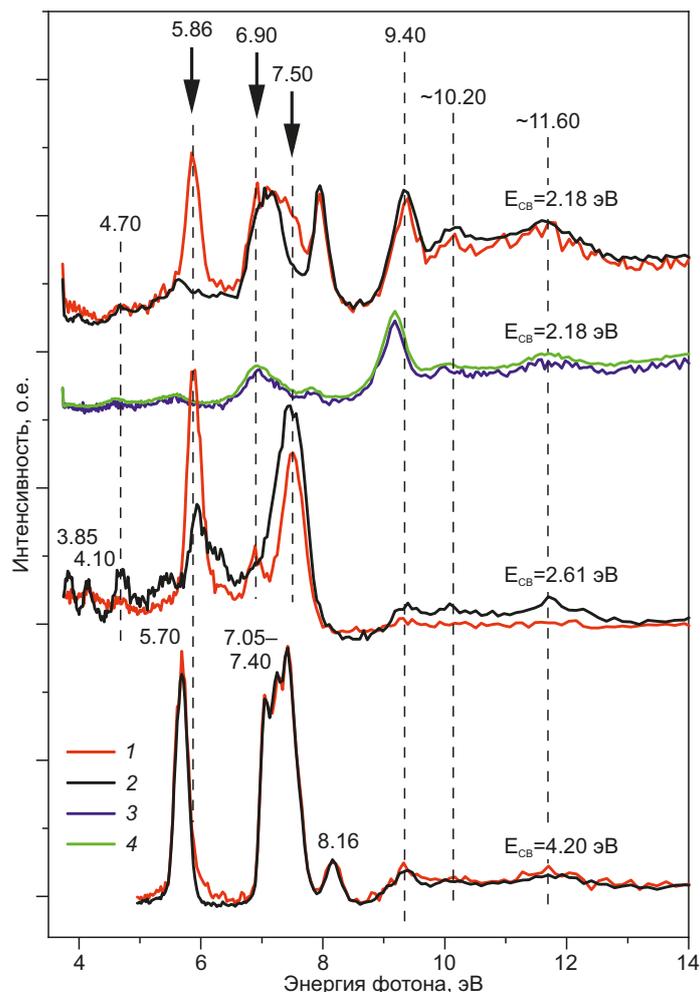


**Рис. 1.** Спектры люминесценции фторапатита из хрусталеносных месторождений Приполярного Урала при катодном ((a), «x15» – спектр в увеличенном в 15 раз масштабе), фотовозбуждении (б) и при возбуждении СИ с энергией 7.16, 7.51, 7.94, 9.32, 10.78 эВ при регистрации в стационарном режиме ((в), 1–5, соответственно) и с энергией 7.5 эВ при регистрации в «быстром» (1), «медленном» (2) окнах и их разностный спектр (3) (г).

Температура наблюдения 300 (a, б) и 10 K (в, г). (a–в)– тонкие серые линии – составляющие спектра гауссовой формы; (a) – сигнал КРС обозначен как \*; (в) (врезка) – вариации положения и ширины максимумов полос свечения Mn<sup>2+</sup>(Ca1) и Mn<sup>2+</sup>(Ca2) при значениях энергии возбуждения 7.16, 7.51, 7.94, 9.32, 10.78 эВ (1–5, соответственно), пунктиры – тренды изменения.

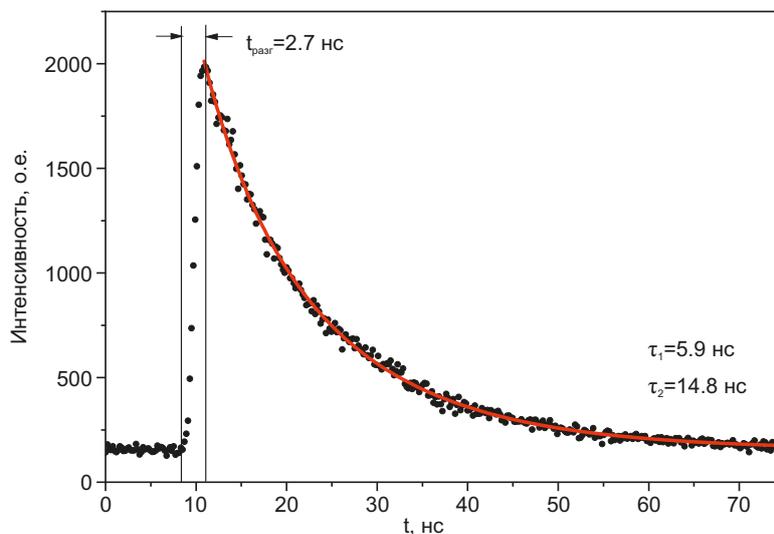
**Fig. 1.** Luminescence spectra of fluorapatite from quartz deposits of the Subpolar Urals under cathode ((a), "x15" – spectrum on a scale increased by 15 times), photoexcitation (б) and upon excitation by synchrotron radiation with the energy of 7.16, 7.51, 7.94, 9.32, 10.78 eV during registration in a stationary mode ((в), 1–5, respectively) and with an energy of 7.5 eV during registration in the "fast" (1), "slow" (2) windows and their difference spectrum (3) (г).

Observation temperature 300 (a, б) and 10 K (в, г). (a–в)– thin gray lines correspond to the Gaussian components of the spectra; (a) – Raman signal is marked as \*; (в) (inset) – variations in the position and width values of the Mn<sup>2+</sup>(Ca1) and Mn<sup>2+</sup>(Ca2) luminescence bands at different excitation energies 7.16, 7.51, 7.94, 9.32, 10.78 eV (1–5, respectively); dotted lines correspond to the variation trends.



**Рис. 2.** Спектры возбуждения люминесценции фторапатита в полосах  $E_{cb} = 2.18, 2.61$  и  $4.20$  эВ при температуре наблюдения  $10$  ( $1, 2$ ) и  $300$  К ( $3, 4$ ) при регистрации в «быстром» ( $1, 3$ ) и «медленном» ( $2, 4$ ) временных окнах. Пунктиры – положения максимумов; стрелки – максимумы возбуждения короткоживущей люминесценции.

**Fig. 2.** Excitation spectra of fluorapatite luminescence in the bands  $E_{cb} = 2.18, 2.61$  and  $4.2$  eV recorded in the "fast" ( $1, 3$ ) and "slow" ( $2, 4$ ) time windows: ( $1, 2$ ) – observation temperature  $10$  K; ( $3, 4$ ) –  $300$  K. The dotted lines correspond to the positions of the band maxima; arrows correspond to excitation maxima of short-lived luminescence.



**Рис. 3.** Кинетика люминесценции в полосе  $E_{cb} = 2.61$  эВ во фторапатите при  $E_{возб} = 5.9$  эВ и температуре наблюдения  $10$  К.

**Fig. 3.** Luminescence kinetics of  $E_{cb} = 2.61$  eV band in fluorapatite upon excitation by  $E_{возб} = 5.9$  eV (observation temperature of  $10$  K).

как СИ с  $E_{\text{возб}} = 7.5, 9.4, 10.2, 11.6$  эВ вызывает люминесценцию  $E_{\text{св}} = 2.61$  эВ как в быстром, так и в медленном окне. Максимум в области 3.85 эВ близок к энергии возбуждения ФЛ перехода  $4f-5d$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ; согласно [Bodył, 2009], он лежит в области 302–320 нм. Кинетика затухания короткоживущей полосы с  $E_{\text{св}} = 2.61$  эВ при  $E_{\text{возб}} = 5.9$  эВ (рис. 3) содержит две компоненты с постоянными времени затухания  $\tau = 5.9$  и 14.8 нс; первая из них близка к таковой для  $\text{Eu}^{2+}$  (по данным [Gaft et al., 2005]  $\tau = 6-8$  нс), вторая – для  $\text{Ce}^{2+}$  (по данным [Nasdala et al., 2004]  $\tau = 20$  нс). Кроме того, в кинетике наблюдается стадия разгорания свечения продолжительностью  $t_{\text{разг}} = 2.7$  нс.

В полосе  $E_{\text{св}} = 4.2$  эВ ( $T = 10$  К) спектр возбуждения не имеет максимумов, приводящих к появлению исключительно короткоживущей люминесценции. В максимумах  $E_{\text{возб}} = 5.7, 7.05-7.40, 8.16, 9.4, 10.2, 11.6$  эВ регистрируется люминесценция как в быстром, так и в медленном окне. Максимум с энергией  $E_{\text{возб}} = 5.7$  эВ соответствует данным о возбуждении переходов  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  ионов  $\text{Pb}^{2+}$ ; последние, согласно [Gaft et al., 2005], лежат в области 220–260 нм.

Отметим, что максимумы 9.4, 10.2, 11.6 эВ являются общими в спектрах возбуждения всех основных ЦЛ, связанных с примесями ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и (или)  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованию внутрицентрового возбуждения люминесценции примесных ионов во фторопатите посвящено большое число публикаций; детально проанализированы оптические d-d переходы иона  $\text{Mn}^{2+}$  в области 400–420 нм; d-f переходы иона  $\text{Ce}^{2+}$  при 300–320, 265 нм; f-fd переходы иона  $\text{Eu}^{2+}$  при 250, 310 нм (см., например [Taraschan, 1978; Gorobets, Rogozhin, 2001; Waychunas, 2002; Gaft et al., 2005]). Использование высокоэнергетического СИ ВУФ-диапазона для селективного возбуждения люминесценции этих примесных ионов во фторопатите, типичном широкозонном диэлектрике, позволило выявить ряд новых закономерностей их свечения, связанных с межзонными переходами и с последующей релаксацией возбуждения.

1. При энергии фотонов  $E_{\text{возб}} > \sim 1.5E_g$  совпадение максимумов возбуждения 9.4, 10.2, 11.6 эВ люминесценции всех примесных ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и (или)  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  (см. рис. 2) указывает на ее общую начальную стадию, связанную с межзонными переходами между пиками плотности состояний в валентной зоне и зоне проводимости. Расчетное значение  $E_g$  для фторопатита составляет величину порядка 6 эВ (энергетическая щель между верхними занятыми  $(O1)2p$  и нижними вакантными  $P3s, 3p$  состояниями по данным [Votyakov et al., 2005]), 5.47 эВ по [Rulis et al., 2004], 5.9 эВ по [Calderin et al., 2003]. Максимумы поглощения 9.35 и  $\sim 10.2$  эВ близки к энергии переходов между занятыми  $(O2, O3)2p$  и нижними вакантными  $P3s, 3p$  состояниями [Votyakov et al., 2005]. Как видно из рис. 2, относительная интенсивность максимумов полос возбуждения 9.4, 10.2, 11.6 эВ

является наибольшей в спектре свечения  $E_{\text{св}} = 2.18$  эВ, поэтому можно предполагать, что вероятность захвата носителей заряда или экситонов центрами, светящими в данной области, наиболее высока. Ими могут быть как ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , имеющие максимум свечения  $\sim 2.2$  эВ, так и ионы  $\text{Eu}^{2+}$ , низкоэнергетический край свечения полосы  $\sim 2.7$  эВ которых попадает в полосу регистрации  $E_{\text{св}} = 2.18$  эВ.

2. При энергии фотонов  $E_{\text{возб}} = 5.86$  эВ  $\approx E_g$  происходит эффективное возбуждение короткоживущей люминесценции, регистрируемой в полосах  $E_{\text{св}} = 2.18$  и 2.61 эВ (см. рис. 2), которую следует связать с широкой полосой свечения  $\text{Eu}^{2+}$  с максимумом  $\sim 2.5-2.7$  эВ (см. рис. 1, г). Начальной стадией этого процесса является переход между состояниями вблизи границы зон, что может приводить к образованию связанного состояния электронов и дырок (экситонов) с их последующим захватом ЦЛ. Поскольку долгоживущая люминесценция ионов  $\text{Mn}^{2+}$  при этом не наблюдается (см. рис. 2), такой захват следует связать непосредственно с короткоживущим центром  $\text{Eu}^{2+}$  или с центром  $\text{Ce}^{3+}$  с передачей возбуждения иону  $\text{Eu}^{2+}$ . Последнее согласуется с (i) наблюдением регистрируемой в медленном окне люминесценции в полосе  $E_{\text{св}} = 2.61$  эВ (см. рис. 2), попадающей в область свечения  $\text{Ce}^{3+}$ ; (ii) с наличием стадии разгорания (2.7 нс) этой люминесценции, а также (iii) с наличием двух компонент в кинетике свечения (рис. 3), которые следует отнести к  $\text{Eu}^{2+}$  (5.9 нс) и  $\text{Ce}^{3+}$  (14.8 нс). При несколько более низкой энергии фотонов  $E_{\text{возб}} = 5.70$  эВ  $\approx E_g$  происходит возбуждение долгоживущей люминесценции в полосе  $E_{\text{св}} = 4.2$  эВ (см. рис. 2), отнесенной нами к иону  $\text{Pb}^{2+}$ . С учетом известных данных об оптических переходах в ртутеподобных ионах [Pustovarov, 2017] полоса 5.70 эВ в области длинноволнового края фундаментального поглощения предположительно отнесена нами к возбуждению экситона вблизи центра  $\text{Pb}^{2+}$ .

3. При энергии фотонов  $E_g < E_{\text{возб}} = 6.9-7.5$  эВ  $< \sim 1.5E_g$  происходит возбуждение всех перечисленных примесных ЦЛ (см. рис. 2). Общность спектра возбуждения разных центров свидетельствует о процессах передачи энергии между ионами, в частности от  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  к  $\text{Mn}^{2+}$  (см., например [Votyakov et al., 1993; Waychunas, 2002; Meng et al., 2017]). При этом отмеченный выше рост вероятности свечения ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в позиции Ca1 с сильным кристаллическим полем при увеличении энергии возбуждения (см. рис. 1, в) может быть связан с ростом эффективности передачи энергии ЦЛ  $\text{Mn}^{2+}(\text{Ca1})$  от сенсibilизаторов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ . С учетом процессов передачи может быть объяснен и факт исчезновения при 300 К короткоживущей люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$ , регистрируемой при  $E_{\text{св}} = 2.18$  эВ (см. рис. 2). Известно [Kottaisamy et al., 1994; Guo et al., 2014], что с ростом температуры эффективность передачи энергии возрастает и собственное свечение подавляется.

Полученные данные могут быть использованы при интерпретации результатов люминесценции с высокоэнергетическим возбуждением, в частности рентгено- и катодолуминесценции.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены сравнительные исследования люминесценции низкопримесного фторапатита из хрустальных месторождений Неройского района Приполярного Урала при селективном возбуждении импульсным СИ ВУФ-диапазона, а также электронным пучком и излучением Ar-лазера. Использование высокоэнергетического СИ ВУФ-диапазона для селективного возбуждения люминесценции примесных ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$  и  $Pb^{2+}$  во фторапатите позволило выявить ряд новых закономерностей их свечения, связанных с межзонными переходами и с последующей релаксацией возбуждения. При энергии  $E_{возб} > 1.5E_g$  общей начальной стадией возбуждения всех рассмотренных центров служат межзонные переходы между валентными O2p-состояниями и P3s-состояниями зоны проводимости, при этом отмечается максимальная эффективность передачи энергии центрам  $Mn^{2+}$  и  $Eu^{2+}$ . При энергии  $E_{возб} \approx E_g$  происходит эффективное возбуждение короткоживущей люминесценции  $Eu^{2+}$  как непосредственно, так и за счет передачи энергии иону  $Eu^{2+}$  от иона  $Ce^{3+}$ . Долгоживущая люминесценция иона  $Pb^{2+}$  при  $E_{возб} \approx E_g$  предположительно отнесена нами к возбуждению экситона вблизи центра  $Pb^{2+}$ . При энергии  $E_g < E_{возб} < \sim 1.5E_g$  зарегистрированы процессы передачи энергии между ионами, в частности от  $Pb^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$  к  $Mn^{2+}$ . На примере сенсбилизации свечения  $Mn^{2+}$  ионами  $Eu^{2+}$  подтвержден факт роста эффективности передачи энергии с увеличением температуры. Полученные данные могут быть использованы для интерпретации данных КЛ фторапатита, а также при решении прикладных минералого-геохимических задач.

## 6. БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность Е.В. Бурлакову за предоставленные образцы фторапатита, М.В. Червяковской – за выполнение ЛА-ИСП-МС анализа.

## 7. ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРОВ / CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Все авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку публикации.

The authors contributed equally to this article.

## 8. КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ / CONFLICT OF INTERESTS

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов. Все авторы прочитали рукопись и согласны с опубликованной версией.

The authors have no conflicts of interest to declare. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

## 9. ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

Baele J.-M., Decrée S., Rusk B., 2019. Cathodoluminescence Applied to Ore Geology and Exploration. In: S. Decrée, L. Robb (Eds), Ore Deposits: Origin, Exploration, and Exploitation. American Geophysical Union, John Wiley & Sons, p. 133–161. <https://doi.org/10.1002/9781119290544.ch6>.

Bodył S., 2009. Luminescence Properties of  $Ce^{3+}$  and  $Eu^{2+}$  in Fluorites and Apatites. *Mineralogia* 40 (1), 85–94. DOI:10.2478/v10002-009-0007-y.

Bouzari F., Hart C.J.R., Bissig T., Barker S., 2016. Hydrothermal Alteration Revealed by Apatite Luminescence and Chemistry: A Potential Indicator Mineral for Exploring Covered Porphyry Copper Deposits. *Society of Economic Geologists* 111 (6), 1397–1410. <https://doi.org/10.2113/econgeo.111.6.1397>.

Broom-Fendley S., Styles M.T., Appleton J.D., Gunn G., Wall F., 2016. Evidence for Dissolution-Recrystallization of Apatite and Preferential LREE Mobility in Carbonatite-Derived Late-Stage Hydrothermal Processes. *American Mineralogist* 101 (3), 596–611. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5502CCBY>.

Calderin L., Stott M.J., Rubio A., 2003. Electronic and Crystallographic Structure of Apatites. *Physical Review B* 67 (13), 134106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.134106>.

Dempster T.J., Jolivet M., Tubrett M.N., Braithwaite C.J.R., 2003. Magmatic Zoning in Apatite: A Monitor of Porosity and Permeability Change in Granites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 145, 568–577. <https://doi.org/10.1007/s00410-003-0471-0>.

Gaft M., Raichlin Y., 2020. Luminescence of 5d–4f Transitions of  $Pr^{3+}$  in Natural Fluorite  $CaF_2$ , Anhydrite  $CaSO_4$  and Apatite  $Ca_5(PO_4)_3F$ . *Physics and Chemistry of Minerals* 47, 5. <https://doi.org/10.1007/s00269-019-01074-6>.

Gaft M., Reinfeld R., Panczer G., 2005. Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 356 p. <https://doi.org/10.1007/b137490>.

Gorobets B.S., Rogozhin A.A., 2001. Luminescence Spectra of Minerals. Guidebook. VIMS, Moscow, 316 p. (in Russian) [Горобец Б.С., Рогожин А.А. Спектры люминесценции минералов: Справочник. М.: ВИМС, 2001. 316 с.].

Guo N., You H., Jia C., Ouyang R., Wu D., 2014. A  $Eu^{2+}$  and  $Mn^{2+}$ -Coactivated Fluoro-Apatite-Structure  $Ca_6Y_2Na_2(PO_4)_6F_2$  as a Standard White-Emitting Phosphor via Energy Transfer. *Dalton Transactions* 43 (32), 12373–12379. <https://doi.org/10.1039/c4dt01021c>.

Hughes J.M., Cameron M., Crowley K.D., 1991. Ordering of the Divalent Cations in the Apatite Structure: Crystal Structure Refinements of Natural Mn- and Sr-Bearing Apatite. *American Mineralogist* 76 (11–12), 1857–1862.

Kempe U., Götze J., 2002. Cathodoluminescence (CL) Behaviour and Crystal Chemistry of Apatite from Rare-Metal Deposits. *Mineralogical Magazine* 66 (1), 151–172. <https://doi.org/10.1180/0026461026610019>.

Komov I.L., Gorobets B.S., 1978. Some Typomorphic Features of Apatite from Quartz Veins of Urals and Pamirs. *New Data on Minerals of the USSR* 27, 69–75 (in Russian) [Комов И.Л., Горобец Б.С. Некоторые типоморфные особенности апатита кварцевых жил Урала и Памира // Новые данные о минералах СССР. 1978. Вып. 27. С. 69–75].

Kottaisamy M., Jagannathan R., Jeyagopal P., Rao R.P., Narayanan R., 1994.  $Eu^{2+}$  Luminescence in  $M_5(PO_4)_3X$  Apatites, where M is  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  and  $Ba^{2+}$ , and X is  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  and  $OH^-$ .

Journal of Physics D: Applied Physics 27 (10), 2210–2215. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/27/10/034>.

Laurent O., Zeh A., Gerdes A., Villaros A., Gros K., Šlaby E., 2017. How Do Granitoid Magmas Mix with Each Other? Insights from Textures, Trace Element and Sr-Nd Isotopic Composition of Apatite and Titanite from the Matok Pluton (South Africa). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 172, 80. <https://doi.org/10.1007/s00410-017-1398-1>.

Mariano A.N., 1988. Some Further Geological Applications of Cathodoluminescence. In: D.J. Marshall (Ed.), *Cathodoluminescence of Geological Materials*. Unwin Hyman, Boston, p. 94–123.

Meng X., Qiu K., Tian Z., Shi X., You J., Wang Z., Li P., Yang Z., 2017. Tunable-Emission Single-Phase Phosphors  $Ba_3Ca_2(PO_4)_3F:M$  ( $M=Ce^{3+}, Eu^{2+}, Mn^{2+}$ ): Crystal Structure, Luminescence and Energy Transfer. *Journal of Alloys and Compounds* 719, 322–330. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.197>.

Nasdala L., Götze J., Hanchar J.M., Gaft M., Krbetschek M.R., 2004. Luminescence Techniques in Earth Sciences. In: A. Beran, E. Libowitzky (Eds), *Spectroscopic Methods in Mineralogy*. Vol. 6. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 659 p. <https://doi.org/10.1180/EMU-notes.6.2>.

Pustovarov V.A., 2017. *Luminescence of Solids*. Textbook. Publishing House of the Ural University, Ekaterinburg, 128 p. (in Russian) [Пустоваров В.А. Люминесценция твердых тел: Учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2017. 128 с.].

Rulis P., Ouyang L., Ching W.Y., 2004. Electronic Structure and Bonding in Calcium Apatite Crystals: Hydroxyapatite, Fluorapatite, Chlorapatite, and Bromapatite. *Physical Review B* 70 (15), 155104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.155104>.

Ryan F.M., Vodoklys F.M., 1971. The Optical Properties of  $Mn^{+2}$  in Calcium Halophosphate Phosphors. *Journal of the Electrochemical Society* 118 (11), 1814–1819.

Šlaby E., Götze J., Wörner G., Simon K., Wrzalik R., Śmięgielski M., 2008. K-Feldspar Phenocrysts in Microgranular Magmatic Enclaves: A Cathodoluminescence and Geochemical Study of Crystal Growth as a Marker of Magma Mingling

*Dynamics*. *Lithos* 105 (1–2), 85–97. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2008.02.006>.

Suitch P.R., LaCout J.L., Hewat A., Young R.A., 1985. The Structural Location and Role of  $Mn^{2+}$  Partially Substituted for  $Ca^{2+}$  in Fluorapatite. *Acta Crystallographica B* 41, 173–179. <https://doi.org/10.1107/S0108768185001896>.

Taraschan A.N., 1978. *Luminescence of Minerals*. Naukova Dumka, Kiev, 296 p. (in Russian) [Таращан А.Н. Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка, 1978. 296 с.].

Votyakov S.L., Kiseleva D.V., Shchapova Yu.V., Porotnikov A.V., Cherednichenko N.V., Mandra Yu.V., 2005. Features of the Microelement Composition and Structure of Biomineral Components of Human Dental Tissue. In: *Informational Collection of Scientific Papers of IGG UB RAS. Yearbook 2004*. IGG UB RAS Publishing House, Ekaterinburg, p. 381–394 (in Russian) [Вотьяков С.Л., Киселева Д.В., Щапова Ю.В., Поротников А.В., Чередниченко Н.В., Мандра Ю.В. Особенности микроэлементного состава и структуры биоминеральной компоненты зубной ткани человека. Ежегодник-2004. Екатеринбург: Изд-во ИГГ УрО РАН, 2005. С. 381–394].

Votyakov S.L., Krasnobaev A.A., Krohalev V.Ya., 1993. *Problems of Applied Spectroscopy of Minerals*. Nauka, Ekaterinburg, 235 p. (in Russian) [Вотьяков С.Л., Краснобаев А.А., Крохалев В.Я. Проблемы прикладной спектроскопии минералов. Екатеринбург: Наука, 1993. 235 с.].

Waychunas G.A., 2002. Apatite Luminescence. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 48 (1), 701–742. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.19>.

Zeng Q., Liang H., Zhang G., Birowosuto M.D., Tian Z., Lin H., Fu Y., Dorenbos P., Su Q., 2006. Luminescence of  $Ce^{3+}$  Activated Fluoro-Apatites  $M_5(PO_4)_3F$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ ) under VUV-UV and X-Ray Excitation. *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (42), 9549–9560. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/42/002>.

Zimmerer G., 2007. SUPERLUMI: A Unique Setup for Luminescence Spectroscopy with Synchrotron Radiation. *Radiation Measurements* 42 (4–5), 859–864. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.02.050>.