

<sup>1</sup> Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України  
03680, м. Київ, пр-т Акад. Палладіна, 34

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
03022, м. Київ, вул. Васильківська, 90

<sup>3</sup> Інститут фізики високих енергій і ядерної фізики ННЦ ХФТІ НАН України  
61108, м. Харків, вул. Академічна, 1

## ВПЛИВ ОПРОМІНЕННЯ НА СТАН ІОНІВ ЗАЛІЗА В БЕРИЛІ ВОЛИНІ

*Методами оптичної спектроскопії досліджено кристали берилу різних відтінків зеленувато-жовтого кольору з пегматитів Волині до і після їх опромінення електронним пучком. Результатом опромінення стала зміна кольору зразків у бік більш явних жовтих "геліодорових" тонів, що зумовлено ростом короткохвильового крила поглинання. Важливим ефектом опромінення, який не впливає безпосередньо на забарвлення, але прямо пов'язаний зі змінами електронної структури кристалів під дією електронного пучка, є пропорційне зменшення інтенсивності полос поглинання обох структурних типів іонів  $Fe^{2+}$  при  $10\,000\text{ см}^{-1}$ . Це засвідчує окиснення  $Fe^{2+}$  як в октаедричній, так і в четвертій координації під дією опромінення. Встановлено, що іони  $Fe^{2+}$  є основними донорами електронів під час утворення "геліодорових" центрів забарвлення під дією опромінення. Основною причиною збільшення УФ-поглинання в опроміненних зразках є смуга перенесення заряду  $O \rightarrow Fe^{3+}$  між атомами кисню та новоутвореними за рахунок  $Fe^{2+}$  іонами тривалентного заліза в октаедрах.*

**Вступ.** В останні десятиріччя великого поширення набула практика спеціальної обробки дорогоцінних каменів з метою покращення їх колористичних характеристик. Не є винятком у цьому аспекті представники групи берилу. Відомо, що принаймні деякі з них, особливо блідозабарвлені, можуть змінювати свій колір під дією термообробки та опромінення. Однак природа таких перетворень досі не досліджена системно, із застосуванням сучасних електронно-спектроскопічних методів. Відсутнє розуміння електронних процесів, які приводять до стабілізації наведених центрів забарвлення, відсутні дані щодо їх залежності від структурно-хімічних особливостей природних кристалів. Це, у свою чергу, не дає змоги розробити надійну технологію поліпшення якості ювелірної сировини. Отже, дослідження цих питань сучасними методами становлять як науковий, так і суто практичний інтерес.

Одним з основних видів спеціальної обробки природних берилів, що зумовлюють зміну їхнього кольору, є опромінення високоенергетичними електронами, рентгенівськими та  $\gamma$ -променями. Здебільшого опромінення супроводжується термічною обробкою [1, 2]. Забарвлення берилів в результаті опромінення, за винятком темно-синього кольору, є достатньо стійким до вицвітання. Оптимальні параметри спеціальної обробки мінералу (тип

і доза опромінення, температура і тривалість термообробки) є комерційною таємницею, вони розрізняються для берилів з різних родовищ.

Берили ненасичених жовтувато-зелених тонів, характерні для Волинського родовища, за обробки їх  $\gamma$ -променями та високоенергетичними електронами можуть набувати інтенсивного жовтого забарвлення. Кристали ювелірної якості з цього родовища потрапляють на ринки як у необробленому стані, так і після їх неконтрольованої обробки.

Зміна забарвлення кристалів під час опромінення електронним пучком може бути зумовлена двома пов'язаними процесами: вибиванням електронів із зовнішньої оболонки атомів та їх захопленням з подальшою локалізацією на електронних акцепторах—“пастках”. Обидва процеси спричиняють перерозподіл електронів у структурі мінералу, а отже, й зміни в електронних спектрах.

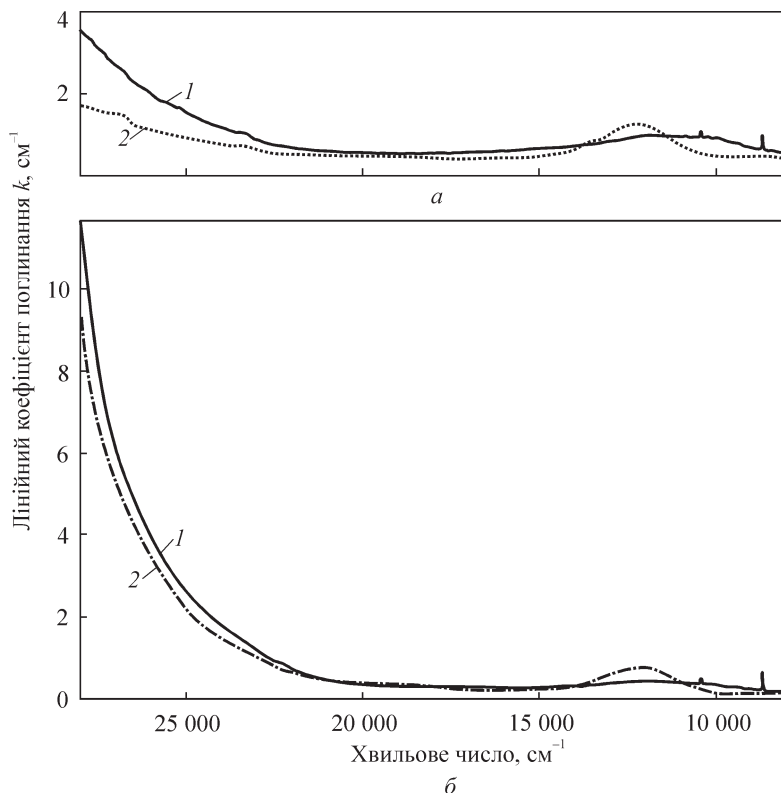
Результати дослідження складу та спектроскопічних характеристик необроблених берилів Волинського родовища у видимому та інфрачервоному діапазонах наведені у статті [3]. Зокрема, встановлено, що забарвлення геліодору Волині, як і подібне забарвлення природних берилів інших родовищ [4—6], зумовлено інтенсивністю короткохвильового поглинання. Останнє пов'язане з перенесенням заряду ліганд—метал у кисневих комплексах окисного заліза:  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$  [3, 4, 7]. Разом з тим відсутність будь-якої кореляції між насиченістю геліодорового забарвлення та загальним вмістом  $Fe^{3+}$  або концентрацією  $Fe^{2+}$  у двох нееквівалентних позиціях засвідчує його зв'язок з іонами  $Fe^{3+}$  лише в одній з принаймні двох можливих структурних позицій, імовірно у разі їх розташування поруч з вакансією [3].

Нам невідомі публікації, присвячені вивченню змін кольору берилів Волинського родовища під дією опромінення. Мета статті — методами оптичної (електронної) спектроскопії дослідити процеси електронної перебудови у типових зразках берилу Волинського родовища під впливом опромінення, зокрема, встановити вплив опромінення на стан іонів заліза в різних позиціях структури.

**Зразки берилу та методи досліджень.** Для дослідження було відібрано три кристали необробленого берилу, причому зразки репрезентували різні за насиченістю та відтінком кольори берилу Волинського родовища — безбарвний (зразок В-5), блідо-жовтувато-зелений (зразок В-2) і зеленувато-жовтий (зразок В-9). Детальна характеристика цих зразків, а також їхній хімічний склад наведені у статті [3]. Встановлено, що вивчені зразки хімічно гомогенні, належать до характерного для заноришевих пегматитів безлужного різновиду [8]. Єдиною постійною хромофорною домішкою є залізо. Його вміст, за даними мікрозондового аналізу, в перерахунку на  $Fe_2O_3$  змінюється від 0,32 % у зразку В-5 до 0,54 % у зразку В-9. Визначення складу класичним методом дає систематичне пропорційне відхилення у бік збільшення вмісту суми оксидів заліза. При цьому основною формою є тривалентне залізо, а вміст  $FeO$  становить лише 0,04 % у зразку В-5; 0,11 — у зразку В-2; 0,29 — у зразку В-9.

Використання залежностей між кількістю іонів  $Fe^{2+}$  у різних структурних позиціях (за даними ЯГРС) та інтегральною інтенсивністю відповідних смуг поглинання в електронних спектрах ізоструктурного з берилом кордієриту [9] дало змогу авторам статті [3] оцінити вміст двовалентного заліза в октаедрах і тетраедрах (інтерстиціях), а також загальний вміст  $Fe^{3+}$  у досліджуваних зразках берилу. Як видно з табл. 1, за спектроскопічними даними співвідношення  $Fe^{3+}: Fe^{2+}$  змінюється від 1,75 у зразку В-5 до 0,4 у зразку В-2.

Повторні мікрозондові аналізи показують, що в результаті опромінення хімічний склад зразків не зазнав жодних змін. Це означає, що зміна кольору



**Рис. 1.** Загальний вигляд поляризованих спектрів поглинання блідо-жовто-зеленого берилу (зразок В-2) до (а) і після опромінення (б) у діапазоні 28 000—8000  $\text{cm}^{-1}$ : 1 —  $E \parallel c$ ; 2 —  $E \parallel a$

берилів після їх спеціальної обробки пов’язана виключно з внутрішньокристалічними чинниками.

Для спектроскопічних вимірювань зразки берилу були орієнтовані оптичними методами паралельно осі  $c$ . Деталі підготовки препаратів і методики визначення хімічного складу наведено у статті [3]. Опромінення проводили в Інституті фізики високих енергій і ядерної фізики ННЦ ХФТІ НАН України (м. Харків) пучками електронів за енергії 10 МеВ, температури 40 °С із одно-

часним охолодженням зразків проточною водою. Окремі пластинки кожного зразка опромінювали за цих умов до отримання ними поглинених доз у 2, 10 та 20 град. Оскільки змінене в результаті опромінення забарвлення може бути нестійким у перші години та доби, спектроскопічне дослідження проводили після 30—40 днів витримки опромінених зразків берилу на непрямому сонячному світлі за кімнатної температури. Змін у забарвленні за цей час не помічено.

Поляризовані оптичні спектри поглинання опромінених берилів були

**Таблиця 1.** Вміст різновалентних іонів заліза у вивчених зразках берилу, за спектроскопічними даними [3] (коефіцієнти кристалохімічних формул в перерахунку на 18 атомів О)

Іони	Номер зразка		
	В-2	В-5	В-9
$\text{Fe}^{2+}$ в октаедрах	0,024	0,007	0,02
$\text{Fe}^{2+}$ у тетраедрах	0,0009	0,0012	0,0006
$\Sigma\text{Fe}^{2+}$	0,025	0,008	0,021
$\Sigma\text{Fe}^{3+}$	0,01	0,014	0,016
Сума катіонів Fe	0,035	0,022	0,037

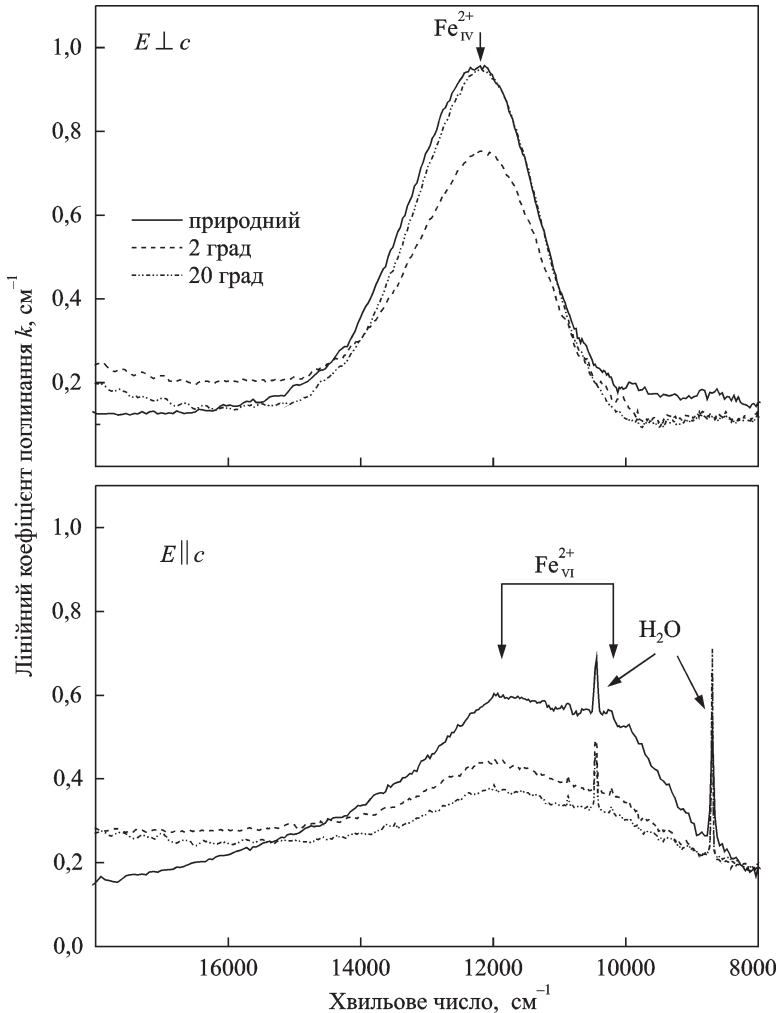


Рис. 2. Вплив опромінення на смуги дозволеного переходу  ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$  іонів  $Fe^{2+}$  в нееквівалентних структурних позиціях берилу (зразок В-2)

отримані в діапазоні  $30\,000\text{--}7000\text{ см}^{-1}$  на однопроменевому мікроспектрофотометрі, сконструйованому на базі монохроматора SpectraPro-275. Деталі умов та параметрів зйомки описані у статті [3]. Для розкладення отриманих спектрів на складові смуги поглинання використовували програму Peakfit 4.0 (Jandel Scientific). Форму смуг і конфігурацію фону поглинання підбирали за допомогою програми довільно, як комбінацію функцій Гаусса та Лоренца.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Як видно на рис. 1, загальний вигляд спектрів, кількість і розміщення в них смуг поглинання до і після опромінення залишаються незмінними. Основними елементами оптичних спектрів волинського берилу є виразно поляризований в неопромінених зразках ( $E \parallel c > E \perp c$ ) і практично неполяризований в опромінених край інтенсивної смуги поглинання, максимум якої знаходиться в ультрафіолетовій (УФ) зоні, а також смуги при  $12350\text{ см}^{-1}$  ( $E \perp c$ ),  $12\,100$  та  $10\,500\text{ см}^{-1}$  ( $E \parallel c$ ). На ближньому ІЧ-краю вказаного діапазону розташовані також слабкі вузькі піки обертонів і комбінованих коливань молекул води І типу, поляризовані в напрямку  $E \parallel c$  (рис. 2).

Під дією опромінення змінюється лише інтенсивність цих смуг, причому найвиразніше зміни виявляються у зростанні краю УФ-поглинання (див. рис. 1). Сформований широкими смугами максимум пропускання у жовто-зеленій частині спектра зумовлює забарвлення зразка, а зміни форми цього максимуму під дією опромінення (насамперед унаслідок збільшення інтенсивності УФ-поглинання) приводять до змін у забарвленні берилів у бік насиченішого жовтого кольору.

Як зазначено вище, інтенсивну смугу поглинання в УФ зоні більшість дослідників пов'язує з перенесенням заряду  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$  в октаедрах, хоча спектроскопічні параметри (зокрема, поляризація УФ-поглинання) не дають однозначної відповіді на питання щодо структурної локалізації  $Fe^{3+}$ .

Смугу при  $12\ 350\ cm^{-1}$  ( $E \perp c$ ) більшість дослідників пов'язує з іонами  $Fe^{2+}$  у тетраедрах або у чотиривершинних інтерстиціях [7, 9, 10]. Смуги при  $12\ 100$  та  $10\ 500\ cm^{-1}$  ( $E \parallel c$ ) зумовлені ян-теллерівським дублетом переходу  ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$  в іонах  $Fe^{2+}$ , які заміщують Al у структурних октаедрах [11]. Параметри смуг дозволених  $dd$ -переходів в іонах  $Fe^{2+}$ , які отримані за комп'ютерного розкладення спектрів, а також інтенсивність УФ-поглинання при  $27\ 000\ cm^{-1}$  у вивчених зразках до та після їх опромінення різними дозами, наведені у табл. 2.

Як видно з табл. 2 та рис. 1, зростання короткохвильового поглинання під дією опромінення швидше відбувається у поляризації  $E \parallel a$ , за рахунок чого в опроміненних берилах інтенсивність краю УФ-поглинання в обох поляризаціях вирівнюється і плеохроїзм у видимому діапазоні практично зникає (див. рис. 1). Цей факт може свідчити про різну локалізацію іонів  $Fe^{3+}$ , задіяних у перенесенні заряду  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$  в необроблених і в опроміненних берилах, або про формування додаткових електронно-діркових центрів в опроміненних зразках.

Важливим ефектом опромінення, який не впливає безпосередньо на забарвлення зразків, але прямо пов'язаний зі змінами електронної структури

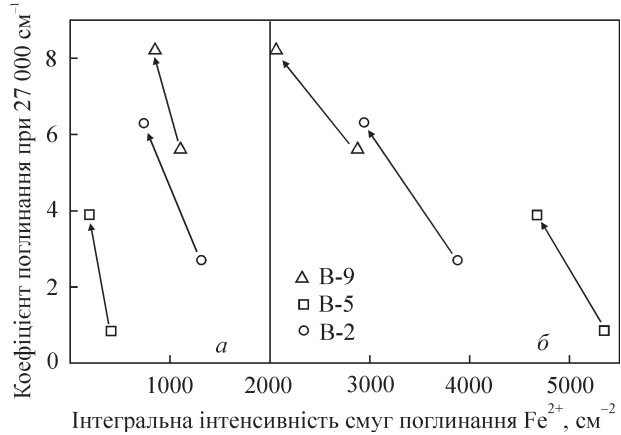
Таблиця 2. Спектральна позиція ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) та інтегральна інтенсивність ( $A$ ,  $cm^{-2}$ ) смуг дозволених переходів іонів  $Fe^{2+}$  в природних та опроміненних зразках берилу Волинського родовища

Номер зразка	Параметри смуг поглинання							
	УФ-поглинання *		$Fe^{2+}_{VI}$ ( $E \parallel c$ )				$Fe^{2+}_{IV}$ ( $E \perp c$ )	
	$A_{\parallel c}$	$A_{\perp c}$	$\nu_I$	$A_I$	$\nu_{II}$	$A_{II}$	$\nu_{III}$	$A_{III}^{**}$
B-2	2,7	1,5	10 045	504	11 754	810	12 351	3882
B-2x2G	6,3	5,8	10 193	316	11 940	422	12 204	2944
B-2x10G	5	5,4	10 067	286	11 992	304	12 186	4328
B-2x20G	4,2	4,6	10 185	245	12 000	504	12 282	3837
B-5	0,85	0,8	10 075	133	11 802	275	12 380	5354
B-5x2G	3,9	2,9	9 109	61	12 087	139	12 344	4676
B-5x10G	3	2,2	—	—	12 038	174	12 381	5216
B-5x20G	2,2	2,5	9 554	45	12 023	331	12 370	4734
B-9	5,6	2,9	10 027	366	11 702	739	12 298	2878
B-9x2G	8,2	6,6	10 204	85	11 770	766	12 341	2066
B-9x10G	5,4	6,8	9 974	145	11 717	937	12 227	2828

\* Значення лінійного коефіцієнта поглинання при  $27\ 000\ cm^{-1}$ . \*\* Обчислено з урахуванням правил симетрії одноосних кристалів.

**Рис. 3.** Кореляція між інтенсивністю УФ-поглинання при  $27\,000\text{ см}^{-1}$  та інтенсивністю смуг поглинання  $\text{Fe}^{2+}$  у ближньому ІЧ-діапазоні до і після опромінення:

*a* — дублету в районі  $11\,000$ — $9\,000\text{ см}^{-1}$  ( $\text{Fe}^{2+}_{\text{VI}}$ ,  $E \parallel c$ ); *б* — смуги при  $12\,000\text{ см}^{-1}$  ( $\text{Fe}^{2+}_{\text{IV}}$ ,  $E \parallel a$ ). Стрілками позначено напрямок змін інтенсивності смуг поглинання від неопромінених зразків до опромінених дозою  $2$  град



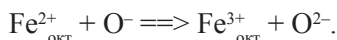
кристалів під дією  $\beta$ -опромінення, є майже пропорційне зменшення інтенсивності полос поглинання обох структурних типів іонів  $\text{Fe}^{2+}$  близько  $10\,000\text{ см}^{-1}$  (табл. 2, рис. 3). На рис. 3 чітко простежується різний характер кореляцій між інтенсивністю краю УФ-поглинання та смугами дозволених  $dd$ -переходів іонів  $\text{Fe}^{2+}$  в різних структурних позиціях, причому характер цих кореляцій зберігається після опромінення. Позитивна кореляція з іонами  $\text{Fe}^{2+}$  в Al-октаедрах, очевидно, відображає основну схему входження різновалентних іонів заліза в берил на місце алюмінію, за якої утворюються як центри  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , відповідальні за УФ-поглинання, так і центри  $\text{Fe}^{2+}_{\text{окт}}$  зі смугами при  $10\,000\text{ см}^{-1}$ . Для пояснення негативної кореляції УФ-поглинання з  $\text{Fe}^{2+}$  у четверній координації потрібні додаткові дослідження.

Оскільки застосований режим електронного пучка не може привести до зміни структурної позиції важких атомів заліза, зменшення інтенсивності полос поглинання іонів  $\text{Fe}^{2+}$  свідчить про зміну кількості електронів у зовнішній  $d$ -оболонці іонів Fe. З огляду на баланс зарядів у структурі берилу, найімовірнішим процесом під дією опромінення є вибивання зовнішніх  $d$ -електронів у іонів  $\text{Fe}^{2+}$  та їх окиснення до  $\text{Fe}^{3+}$  як в октаедричній, так і в четверній координації. Дані табл. 2 засвідчують, що вже за опромінення дозою  $2$  град відбувається максимальне зменшення інтенсивності смуг  $\text{Fe}^{2+}$  в обох позиціях, еквівалентне зменшенню майже вдвічі кількості іонів  $\text{Fe}^{2+}$  в октаедрах і на  $15$ — $25\%$  — у четверній координації.

Відповідне збільшення вмісту  $\text{Fe}^{3+}$  в октаедрах в абсолютних цифрах на порядок і більше перевищує його вміст у тетраедричних позиціях (див. табл. 1). Це дає змогу пов'язати УФ-поглинання в опромінених берилах саме з перенесенням заряду  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  в октаедричних комплексах заліза. Зміна поляризації УФ-смуги в опромінених зразках з  $c > a$  на  $a \approx c$  також узгоджується з цією інтерпретацією.

Інша можлива схема утворення нових центрів поглинання в УФ-діапазоні під час опромінення волинських берилів — вибивання електрона з оболонки одного з апікальних атомів кисню в оточенні іонів  $\text{Fe}^{2+}$  в октаедрі (на місці тривалентного Al), тобто захоплення “дірки” аніоном з утворенням центра  $\text{O}^-$ . У такому випадку катіони  $\text{Fe}^{2+}$  у структурі берилу можна розглядати як “прекурсори” електронно-діркових центрів. Однак зазначена схема не пояснює зменшення інтенсивності смуг  $\text{Fe}^{2+}$ , оскільки при цьому кількість  $\text{Fe}^{2+}$  не змінюється. До того ж, електронні центри  $\text{O}^-$  у сусідстві з  $\text{Fe}^{2+}$  (катіон з незаповненою

*d*-оболонкою) нестабільні [12], що зумовлює перехід електрона від катіона до аніона з утворенням того ж  $Fe^{3+}$ :



Іншим цікавим спостереженням, що впливає з порівняння спектрів берилів, опромінених дозами у 2, 10 та 20 град, є деяке послаблення описаних змін у спектрах за зростання дози опромінення (табл. 2). Це може засвідчувати, що у вивчених зразках існує певний граничний рівень утворення  $Fe^{3+}$ , з досягненням якого відбувається зворотний процес “рекомбінації” електронно-діркових центрів. Імовірно, наведене пов’язане з обмеженою кількістю електронних пасток, які можуть приймати втрачені електрони і таким чином підтримувати баланс зарядів у структурі. Надійна кристалохімічна інтерпретація результатів на цьому етапі досліджень неможлива і потребує додаткових експериментальних робіт, включаючи термічну обробку зразків та їх дослідження методами ІЧС, ЕПР та ЯГРС.

**Висновки.** У берилах Волині наявні іони як  $Fe^{2+}$ , так і  $Fe^{3+}$ , причому обидві валентні форми займають принаймні по дві нееквівалентні структурні позиції. Опромінення берилів електронним пучком приводить до часткового окиснення іонів  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  в обох структурних позиціях. Посилення жовтого забарвлення опромінених берилів Волинського родовища зумовлене виникненням центра перенесення заряду  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ , який за своєю поляризацією чітко відрізняється від природних геліодорових центрів і пов’язаний з новоутвореними за рахунок  $Fe^{2+}$  іонами  $Fe^{3+}$  в октаедричних позиціях.

З практичного боку отримані результати можуть слугувати основою для спектроскопічної методики розпізнавання опромінених волинських берилів за їх майже ізотропним короткохвильовим поглинанням.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Nassau K. Gemstone enhancement. — London: Butterworths, 1984. — 215 p.
2. Кружалов А.В., Полупанова Т.И., Шульгин Б.В., Ласковенков А. Способ окрашивания кристаллов природного берилла и изделий из них. — Пат. России, RU 95103929.
3. Хоменко В.М., Вишневський О.А., Гнелицька З.Т., Каменчук В.К. Кристалохімія берилів Волинського родовища за даними рентгеноспектрального мікроаналізу, оптичної та інфрачервоної спектроскопії // Мінерал. журн. — 2007. — **29**, № 3. — С. 70—81.
4. Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. Природа окраски самоцветов. — М.: Недра, 1984. — 196 с.
5. Schmetzer K., Berdesinski W., Bank H. Farbveränderungen von Edelsteinen der Beryllgruppe // Z. dtsh. Gemmol. Ges. — 1975. — **24**, N 2. — P. 81—87.
6. Wood D.L., Nassau K. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy // Amer. Mineral. — 1968. — **53**. — P. 777—800.
7. Платонов А.Н., Дорфман М.Д., Таран М.Н., Таращан А.Н. Спектроскопическое исследование изумрудов из различных месторождений // Конституция и свойства минералов. — 1978. — № 12. — С. 115—121.
8. Фекличев В.Г. Берилл. — М.: Наука, 1964. — 125 с.
9. Khomenko V.M., Langer K., Geiger C.A. Structural locations of the iron ions in cordierite: a spectroscopic study // Contrib. Mineral. Petrol. — 2001. — **141**. — P. 381—396.
10. Geiger C.A., Armbruster T., Khomenko V.M., Quartieri S. Cordierite I: The coordination of  $Fe^{2+}$  // Amer. Mineral. — 2000. — **85**. — P. 1255—1264.
11. 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**, вып. 6. — С. 1470—1474.
12. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. — М.: Недра, 1975. — 327 с.

Надійшла 07.10.2010

*V.M. Khomenko, Ye.O. Savchuk, O.A. Vyshnevskiy, N.A. Dovbnya*

INFLUENCE OF IRRADIATION  
ON THE STATE OF Fe-IONS IN VOLYN BERYL

Greenish-yellow beryl crystals from Volyn chamber pegmatite bodies were studied by means of optical spectroscopic method before and after their irradiation with an electron beam. It caused changes in samples' color to more definite yellow heliodor-type hues due to the increase of UV-edge in absorption spectra. Another important irradiation effect which does not affect color but is connected directly with changes in crystals' electronic structure, is the proportional reduction of  $Fe^{2+}$  *dd*-absorption bands in the  $10\,000\text{ cm}^{-1}$  area in both polarizations. This indicates oxidation of  $Fe^{2+}$  in both octahedral and four-vertex sites under exposure to electron irradiation.  $Fe^{2+}$  ions serve as the principal electrons' donor in "heliodor" centers formation in irradiated Volyn beryl. The main cause of increased UV absorption in irradiated samples is a strong  $O \rightarrow Fe^{3+}$  charge-transfer absorption band in the near UV region between oxygen atoms and octahedral  $Fe^{3+}$  ions produced by oxidation of  $Fe^{2+}$ .

*В.М. Хоменко, Е.А. Савчук, А.А. Вишневский, Н.А. Довбня*

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СОСТОЯНИЕ  
ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В БЕРИЛЛЕ ВОЛЫНИ

Методом оптической спектроскопии изучены кристаллы берилла разных оттенков зелено-вато-желтого цвета из пегматитов Волини до и после их облучения электронным пучком. В результате облучения цвет образцов изменился в сторону более явных желтых "гелиодоровых" тонов, что вызвано ростом коротковолнового крыла поглощения. Важным эффектом облучения, который не влияет непосредственно на окраску, но напрямую связан с изменениями электронной структуры кристаллов под воздействием электронного пучка, является пропорциональное уменьшение интенсивности полос поглощения обоих структурных типов ионов  $Fe^{2+}$  при  $10\,000\text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует об окислении  $Fe^{2+}$  как в октаэдрической, так и в четверной координации под воздействием облучения. Установлено, что ионы  $Fe^{2+}$  выступают в качестве основных доноров электронов при образовании "гелиодоровых" центров окраски под воздействием облучения. Основная причина увеличения УФ-поглощения в облученных образцах — появление полосы переноса заряда  $O \rightarrow Fe^{3+}$  между атомами кислорода и вновь образованными за счет  $Fe^{2+}$  ионами трёхвалентного железа в октаэдрах.