
ФИЗИКА МИНЕРАЛОВ

ПРИРОДА ОКРАСКИ ШПИНЕЛИ ИЗ ПРОЯВЛЕНИЯ ГОРОН
НА ЮГО-ЗАПАДНОМ ПАМИРЕ

© 2025 г. А. И. Бахтин¹, д. чл. А. Г. Николаев^{1, *}, С. А. Ананьев², Ф. Г. Вагизов¹,
Л. Д. Ягудина¹, Е. М. Нуриева¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008, Россия

² Сибирский федеральный университет, пер. Вузовский, 3, Красноярск, 660025, Россия

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

Поступила в редакцию: 09.04.2025

После доработки: 22.05.2025

Принята к публикации: 09.06.2025

Представлены результаты исследования окраски шпинели из проявления Горон. Для выявления кристаллохимических особенностей в структуре шпинели использованы методы мёссбауэровской, оптической абсорбционной и люминесцентной спектроскопии. Изучено распределение основных хромофорных центров в изученных образцах и выявлена природа окраски шпинели. Основными центрами окраски являются ионы Cr^{3+} , Ti^{3+} , Fe^{3+} , которые располагаются в октаэдрических полиэдрах, но часть ионов Fe^{3+} занимает тетраэдрические позиции. Эти хромофорные центры создают в видимой области спектра три окна пропускания света. Одно — в фиолетовой области при 440 нм, другое — в голубой области при 490 нм, третье — в оранжевой-красной области (650—1500 нм). Первые два окна создают фиолетово-голубую окраску шпинели, а третье окно обуславливает розовый оттенок, который усиливается в свете ламп накаливания. Вариации положения, ширины, глубины этих трех окон пропускания создают уникальную голубовато-фиолетовую окраску шпинели р. Горон и александритовый эффект.

Ключевые слова: шпинель, оптическая спектроскопия, мёссбауэровская спектроскопия, окраска минералов, люминесценция

DOI: , **EDN:**

ГЕОЛОГИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ ПРОЯВЛЕНИЯ ГОРОН

Летом 1989 г. одним из авторов статьи в верховьях долины р. Горон, находящейся в пределах Шахдаринского хребта Юго-Западного Памира, было обнаружено новое проявление благородной шпинели. На тот момент в данном районе это было второе после знаменитого месторождения Кухилал местонахождение ювелирной шпинели (рис. 1).

Проявление Горон приурочено к верхней части архейских пород горанской серии, лежащей в основании Ваханской кристаллической толщи. Эти породы в районе проявления представлены сильно мигматизированными светло-серыми биотитовыми гнейсами с мощными и протяженными пластами кальцит-доломитовых, доломитовых и доломит-магнезитовых мраморов. В мраморах повсеместно наблюдаются участки и зоны магнезиальных скарнов шпинель-форстеритового, флогопитового и энстатитового составов. Скарны подвержены наложенным процессам оталькования



Рис. 1. Долина р. Горон в месте обнаружения проявления благородной шпинели. На заднем плане — пик Шпиль.

Fig. 1. The Goron River valley at the site of the discovery of noble spinel. In the background is the Spiel peak.

и серпентинизации, причем ювелирная шпинель связана с зонами вторичного изменения только шпинель-форстеритовой их разновидности, где она концентрируется в гнездах и прожилках (размером до 0.2×1 м) практически биминеральных шпинель-хлоритовых пород (Ананьев, 1991; Коноваленко, 1991).

Шпинель представлена идиоморфными кристаллами, которые достаточно равномерно распределены в агрегате средне-чешуйчатого серо-зеленого хлорита. По объему в породе хлорит несколько преобладает над шпинелью, однако по массе шпинель составляет в них 52—54 %, а хлорит — 45—47 %. На остальные минералы в среднем приходится 1 мас. %. Наиболее часто встречается оранжевый титанклиногумит (TiO_2 3.35 мас. %) в виде крупных (размером до 5 см) сильнотрещиноватых желваков. Значительно реже наблюдается черный ильменит в виде мелких (размером до 1 мм) толстотаблитчатых кристаллов. В ряде гнезд отмечена более поздняя по времени формирования ассоциация низкотемпературных гидротермальных минералов (арагонита, гидроталькита, манассеита), образующих отдельные мелкие кристаллы и друзы. Манассеит встречается иногда в виде бесцветных кайм замещения по краям чешуек хлорита. На контакте со шпинель-хлоритовыми гнездами скарны настолько сильно серпентинизированы, что нередко переходят в массивный серпентинит черно-зеленого цвета. Отдельные слабо переработанные желваки серпентинитов (размером до 10 см в диаметре) обнаруживаются и внутри шпинель-хлоритовых гнезд.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Структура шпинели MgAl_2O_4 имеет пространственную группу симметрии $Fd3m$. Магний в структуре занимает тетраэдры с симметрией Td , а алюминий находится в октаэдрах с симметрией $D3d$. Межатомные расстояния составляют: $\text{Mg}-\text{O}_4$ 0.192 нм, $\text{Al}-\text{O}_6$ 0.196 нм (Поваренных, 1966). Каждый тетраэдр имеет общую вершину с ближайшим октаэдром, а каждый октаэдр имеет общее ребро с соседним октаэдром.

Поэтому структура шпинели является благоприятной для электронных обменных взаимодействий ионов группы железа, находящихся в соседствующих полиэдрах с общим ребром или общей вершиной. Это позволяет минимизировать электрические напряжения при гетеровалентном изоморфизме.

По результатам химического анализа исследуемых образцов шпинели, она имеет следующий средний состав (мас. %): TiO_2 0.10, Al_2O_3 71.26, Cr_2O_3 0.01, FeO 2.29, MgO 26.31, MnO 0.02 (Ananyev et al., 2012). Пересчет этого состава на четыре атома кислорода позволяет выразить химический состав шпинели в атомных количествах катионов: $\text{Al}_{2.012}^{3+}$, $\text{Mg}_{0.939}^{2+}$, $\text{Fe}_{0.046}^{2+}$, $\text{Ti}_{2.002}^{4+}$, $\text{Mn}_{0.001}^{2+}$, $\text{Cr}_{0.001}^{3+}$.

Построенный ряд показывает, что в структуре исследуемой шпинели имеется недостаток двухвалентных и избыток трехвалентных катионов. Отсюда можно предположить, что данная шпинель имеет частично обращенную структуру. В спектре люминесценции изученного образца присутствует полоса 740 нм, характерная для $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$ (Бахтин, 1985), подтверждающая наличие небольшой обращенности в структуре шпинели проявления Горон.

Изучаемые кристаллы шпинели представлены кристаллами розово-фиолетового цвета ювелирного качества, имеющими равномерное распределение цвета по всему объему. Их размер — от 3 до 8 мм. Шпинель имеет александритовый эффект. При дневном свете она голубая с фиолетовым оттенком, а при искусственном освещении лампами накаливания фиолетовый оттенок исчезает, и появляется розовый оттенок в окраске (рис. 2).



Рис. 2. Сrostок кристаллов шпинелей проявления Горон (фонды Музея естественной истории Татарстана. <https://kazan-kremlin.ru/museum/muzej-estestvennoj-istorii-respubliki-tatarstan/>).

Fig. 2. Growth of spinel crystals from the Goron deposit (funds of the Museum of Natural History of Tatarstan <https://kazan-kremlin.ru/museum/muzej-estestvennoj-istorii-respubliki-tatarstan/>).

Для того, чтобы выяснить природу этого эффекта, были проведены спектроскопические исследования. Изучались электронные спектры поглощения на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-3600 (Япония) (в диапазоне длин волн 300—3000 нм) и на спектрофотометре МСФУ (ЛОМО) (в области 400—800 нм), а также спектры люминесценции на приборе inVia Qontor Renishaw. Люминесценция возбуждалась лазером с длиной волны 532 нм и мощностью 500 мВт. Мёссбауэровские измерения были проведены на коммерческом спектрометре фирмы Wissel (Germany), работающем в режиме постоянного ускорения. Источником служил Co-57 в матрице родия (ЗАО «РИТВЕРЦ», Санкт-Петербург) активностью 35 МКи.

Исследованный образец представлял собой мелкодисперсный порошок, растертый в агатовой ступке. Измерения проводились при комнатной температуре. Калибровка шкалы скоростей производилась по спектру металлического железа (α -Fe), величины изомерного сдвига определялись относительно центра тяжести спектра (α -Fe). Математическая обработка спектра осуществлялась программой SpectrRelax. Полученные ЯГР-спектры приведены на рис. 3, а выявленные центры и их параметры — в табл. 1.

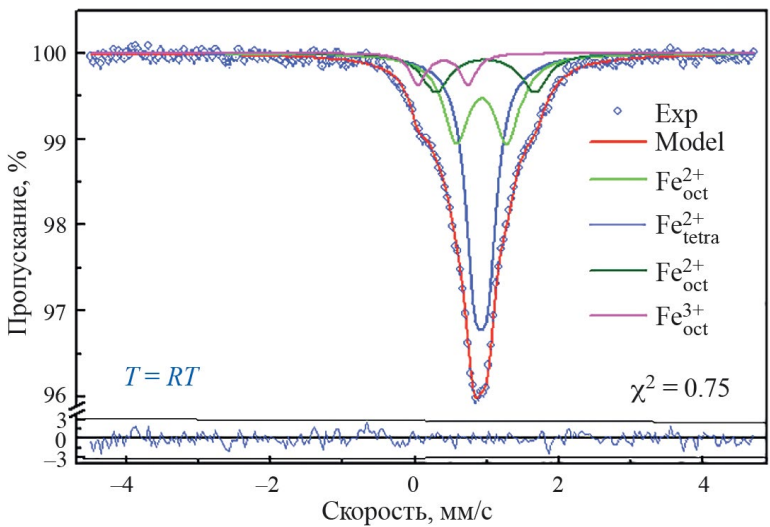


Рис. 3. Мёссбауэровский спектр шпинели Горон.

Fig. 3. Mossbauer spectrum of Goron spinel.

Таблица 1. Типы центров их параметры, выявленные методом ЯГР в шпинели Горон

Table 1. Types of centers and their parameters, revealed by the NGR method in Goron spinel

Центр	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление ϵ , мм/с	Ширина линий Γ , мм/с	Количество, %	Формульный коэффициент
Fe ²⁺ (tetra)	0.92 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.32 ± 0.02	49 ± 4	0.0225
Fe ²⁺ (oct-1)	0.93 ± 0.01	0.36 ± 0.02	0.43 ± 0.03	30 ± 4	0.0138
Fe ²⁺ (oct-2)	0.97 ± 0.02	0.69 ± 0.02	0.43 ± 0.03	14 ± 1	0.0064
Fe ³⁺ (oct-tetra)	0.39 ± 0.02	0.35 ± 0.01	0.26 ± 0.04	7 ± 2	0.0032

МЁССБАУРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 3 приведен мёссбауэровский спектр исследованного образца при комнатной температуре. Он представлен сравнительно широкой линией, вероятно, состоящей из нескольких дублетов с изомерными сдвигами в диапазоне от 0.9 до 0.98 мм/с и некоторой особенностью в области малых скоростей.

Для выявления числа возможных центров двух- и трехвалентных ионов железа мёссбауэровский спектр был обработан программой SpectrRelax, позволяющей восстанавливать распределение сверхтонких параметров. Математическая обработка спектра показала, что лучший результат достигается, когда почти все ионы железа (~93 %) находятся в двухвалентном состоянии.

На рис. 3 форма линии поглощения, соответствующая этим ионам (Fe^{2+}), показана сплошной синей линией. Вместе с тем наблюдается небольшой вклад (~7 %) ионов Fe^{3+} . Этот вклад показан сплошной фиолетовой линией. Следует отметить, что форма линии поглощения ионов Fe^{2+} сложная. Она состоит из нескольких вкладов, соответствующих Fe^{2+} ионам в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Обработка спектра с распределением сверхтонких параметров дублетов выявила, что в исследованном минерале существуют три группы ионов Fe^{2+} , имеющих разные значения квадрупольного расщепления e и изомерного сдвига d (см. табл. 1).

Для определения сверхтонких параметров этих центров мёссбауэровский спектр был обработан в модельном приближении, состоящем из четырех квадрупольных дублетов. На рис. 3 дублеты показаны в виде сплошных линий разной окраски. Наилучшая подгонка была достигнута при следующих сверхтонких параметрах дублетов.

Один из дублетов имеет значения изомерного сдвига и квадрупольного расщепления равные 0.39 ± 0.02 мм/с и 0.35 ± 0.01 мм/с соответственно. Эти параметры характерны для ионов Fe^{3+} как в октаэдрическом, так и в тетраэдрическом окружении. Площадь этого дублета составляет 6.7 ± 1.6 % относительно площади всего спектра (см. табл. 1).

Дублет с наибольшей площадью 49 ± 4 % имеет изомерный сдвиг равный 0.92 ± 0.01 мм/с, квадрупольное расщепление — 0.09 ± 0.01 мм/с. Эти значения сверхтонких параметров характерны для ионов Fe^{2+} в тетраэдрическом кислородном окружении. Два других дублета с площадью под линией поглощения равной 30 ± 4 % и 14 ± 1 % имели значение изомерного сдвига близкое к сдвигу первого Fe^{2+} дублета (0.93 ± 0.01 мм/с и 0.94 ± 0.02 мм/с соответственно), но значения квадрупольных сдвигов заметно отличались (0.36 ± 0.02 мм/с и 0.69 ± 0.02 мм/с). Заметное квадрупольное расщепление для Fe^{2+} ионов в этих узлах позволяет предположить, что они находятся в октаэдрическом окружении. Ширины линий этих дублетов составляют около 0.43 ± 0.03 мм/с. Наблюдаемое уширение линий и заметный квадрупольный сдвиг для этих дублетов может быть обусловлен неоднородностью локального окружения, индуцированной примесными элементами.

Таким образом, мёссбауэровские измерения показывают, что основная часть ионов железа в исследованном минерале находятся в двухвалентном состоянии в тетраэдрическом (49 %) и октаэдрическом (30 + 14 %) окружении. Небольшая часть (~7 %) ионов находится в состоянии Fe^{3+} . К сожалению, сверхтонкие параметры этого дублета характерны как для ионов Fe^{3+} в октаэдрическом окружении, так и для Fe^{3+} в тетраэдрическом окружении.

ОПТИКО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Главной изоморфной примесью в исследованном образце шпинели является железо. Содержание FeO в нем составляет 2.29 мас. % и ему отвечает формульный коэффициент равный 0.0459. Используя процентное распределение разных атомов железа по типу их полиэдров, полученное в ЯГР-исследовании образца (см. табл. 1)

и распределив величину 0.0459 атомов железа в нем по четырем типам ЯГР-центров в соответствии с их процентным ЯГР-распределением, получаем следующее распределение ионов железа по полиэдрам структуры: $\text{Fe}_{\text{IV}}^{2+}$ 0.0225, $\text{Fe}_{\text{IV}}^{2+}$ (1) 0.0138, $\text{Fe}_{\text{IV}}^{2+}$ (2) 0.0064, Fe^{3+} 0.0032. По результатам ЯГР-исследования не удалось распределить ионы Fe^{3+} по структурным позициям. Для идеального соотношения октаэдров и тетраэдров в структуре шпинели: $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$ 0.0022, $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$ 0.0010.

Титан в изученной шпинели содержится в количестве 0.0018 коэффициента в формуле (к. ф.). Предполагается, что весь титан располагается в октаэдрах структуры минерала.

В электронном оптическом спектре изученной шпинели (рис. 4) наиболее интенсивной является широкая полоса поглощения 2240 нм. Ее следует соотнести с главной примесью в минерале, т. е. с ионами Fe^{2+} , а нахождение ее в дальней ИК-области свидетельствует о том, что ионы Fe^{2+} находятся в слабом кристаллическом поле. Для ионов $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$ величина Dq оказывается равной 447 см^{-1} .

Из теории кристаллического поля известно, что величина Dq иона в тетраэдре составляет 4/9 от Dq в октаэдре. Поэтому для ионов Fe^{2+} в октаэдрах Dq будет равен 1006 см^{-1} . В действительности величина Dq должна быть немного больше (порядка 1100 см^{-1}), т. к. расстояние металл–лиганд в октаэдрах шпинели (0.196 нм) несколько меньше обычного для октаэдров в других минералах (0.205—0.212 нм) (Поваренных, 1966). Электронному переходу ${}^5\text{T}_2({}^5\text{D}) \rightarrow {}^5\text{E}({}^5\text{D})$ с энергией $10 \cdot Dq$ должна отвечать полоса поглощения 994 нм, а с учетом отмеченного значения эта полоса может сместиться в соответствии с зависимостью, найденной в работе (Бахтин, 1985), к 909 нм.

Близкая к таковой в спектре нашего образца имеется полоса поглощения 920 нм, которую следует связать с ионами $\text{Fe}_{\text{IV}}^{2+}$ в октаэдрических позициях шпинели. Наличие лишь одной, а не двух полос поглощения ионов $\text{Fe}_{\text{IV}}^{2+}$ в этой области объясняется тригональной симметрией D_{3d} октаэдрической позиции, в которой уровень ${}^5\text{E}$ не расщепляется. Поэтому ионам Fe^{2+} в октаэдрических позициях шпинели отвечает лишь одна полоса поглощения 920 нм электронного перехода ${}^5\text{T}_2(\text{D}) \rightarrow {}^5\text{E}(\text{D})$.

Малая интенсивность полосы 920 нм объясняется наличием центра симметрии в позиции ионов $\text{Fe}_{\text{IV}}^{2+}$, что исключает вклад нечетных p -электронных компонент кристаллического поля и усиливает запрет по четности на электронный переход, порождающий полосу 920 нм. Кроме того, участие части ионов $\text{Fe}_{\text{IV}}^{2+}$ в формировании обменно-связанных пар с другими примесными $3d$ -элементами нашего образца шпинели исключает вклад этих ионов $\text{Fe}_{\text{IV}}^{2+}$ в интенсивность полосы 920 нм, т. к. они совместно с этими примесными d -элементами порождают свои полосы поглощения переноса заряда типа $\text{Fe}^{2+} \rightarrow 3d$ -элемент. Эти обменно-связанные пары Fe^{2+} — $3d$ -элемент обуславливают появление в октаэдрических позициях шпинели двух типов ионов Fe^{2+} , которые и были обнаружены в нашем образце методом ЯГР (см. табл. 1). Один их — тип $\text{Fe}_{\text{IV}}^{2+}$ (1), количественно доминирующий, с обычной для Fe^{2+} величиной квадрупольного расщепления (0.36 мм/с), можно связать с одиночными ионами $\text{Fe}_{\text{IV}}^{2+}$, а другой тип — $\text{Fe}_{\text{IV}}^{2+}$ (2) вследствие повышенного значения квадрупольного расщепления (0.69 мм/с) — с обменно-связанными парами $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}$ — $\text{Ti}_{\text{VI}}^{4+}$, $\text{Fe}_{\text{IV}}^{2+}$ — $\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}$, $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}$ — $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$, $\text{Fe}_{\text{IV}}^{2+}$ — $\text{Ti}_{\text{VI}}^{3+}$.

Пара $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}$ — $\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}$ наименее предпочтительна, т. к. суммарный валентный заряд этой пары меньше суммарного заряда замещаемых двух ионов Al^{3+} . Поэтому она не укрепляет структуру и электростатически невыгодна. Эта пара не подтверждается и спектрами поглощения, т. к. отсутствует характерная для таких пар полоса поглощения в области 700—800 нм (Платонов, 1976; Бахтин, 1985).

Более предпочтительными являются пары $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}$ — $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$, $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}$ — $\text{Ti}_{\text{VI}}^{4+}$. Суммарный заряд ионов в этих парах равен суммарному заряду замещаемых ими ионов. Поэтому они не ослабляют структуру минерала; наоборот, даже укрепляют ее тем, что, распределяя избыточный заряд одного из ионов пары по пространству двух смежных полиэдров, занимаемых ионами пары, способствуют лучшей и более равномерной балансировке зарядов в структуре кристалла.

Спектроскопическим подтверждением присутствия в шпинели Горон пары $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}\text{--}\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$ является полоса поглощения 635 нм ее иона $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$ (см. рис. 4, табл. 2), а пару $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}\text{--}\text{Ti}_{\text{VI}}^{4+}$ подтверждает присутствие в спектре полосы поглощения ионов $\text{Ti}_{\text{VI}}^{3+}$, возникающих вследствие заимствования электронной плотности ионами Ti^{4+} у лигандов и у иона Fe^{2+} пары протяженными 3d-орбиталями титана. Как следствие, в кристалле появляются и одиночные ионы $\text{Ti}_{\text{VI}}^{3+}$ и пары $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}\text{--}\text{Ti}_{\text{VI}}^{3+}$. У одиночных ионов $\text{Ti}_{\text{VI}}^{3+}$ полоса поглощения электронного перехода ${}^2\text{T}_2({}^2\text{D}) \rightarrow {}^2\text{E}({}^2\text{D})$ обычно находится в области 500—550 нм (Платонов, 1976; Бахтин, 1985); но, к сожалению, в спектре изученной шпинели она маскируется, перекрываясь более сильной широкой полосой поглощения 550 нм ионов $\text{Cr}_{\text{IV}}^{3+}$ (см. рис. 4, табл. 2). Другие полосы поглощения ионов Ti^{3+} в полученном спектре рассматриваются далее.

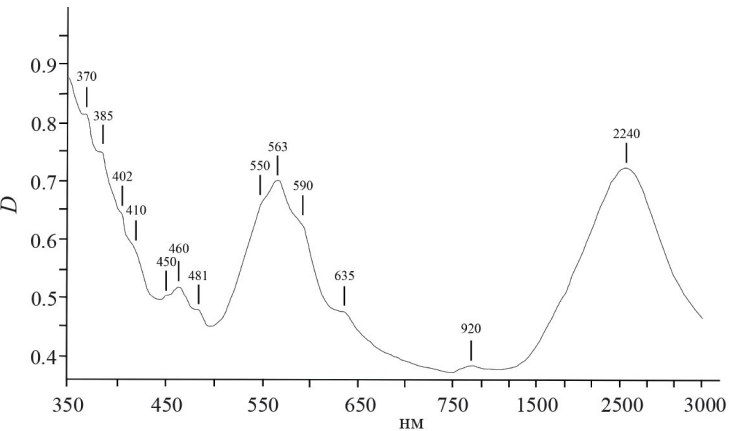


Рис. 4. Оптический спектр поглощения фиолетовой шпинели.

Fig. 4. Optical absorption spectrum of violet spinel.

Таблица 2. Полосы поглощения (λ , нм), их волновое число (см^{-1}), ионы их порождающие (в порядке приоритетности) в спектре шпинели Горон

Table 2. Absorption bands (λ , nm), their energy (cm^{-1}), ions that generate them (in order of priority) in the spectrum of Goron spinel

Полосы, нм	Волновое число, см^{-1}	Ионы их порождающие, электронные уровни
370	27 030	$\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$, $\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}$, ${}^4\text{E}({}^4\text{D})$
385	25 970	$\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$, ${}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$
402	24 870	$\text{Cr}_{\text{VI}}^{3+}$, ${}^4\text{A}_2({}^4\text{T}_1({}^4\text{F}))$
410	24 390	$\text{Cr}_{\text{VI}}^{3+}$, ${}^4\text{E}({}^4\text{T}_1({}^4\text{F}))$
450	22 220	$\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}$, ${}^4\text{E}$, ${}^4\text{A}_1({}^4\text{G})$
460	21 740	$\text{Ti}_{\text{VI}}^{3+}$, ${}^2\text{E}({}^2\text{D})$ в паре $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}\text{--}\text{Ti}_{\text{VI}}^{3+}$; $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$, ${}^4\text{E}$, ${}^4\text{A}_1({}^4\text{G})$
481	20 790	$\text{Ti}_{\text{VI}}^{3+}$, ${}^2\text{E}({}^2\text{D})$ в паре $\text{Ti}_{\text{VI}}^{3+}\text{--}\text{Ti}_{\text{VI}}^{4+}$; $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$, ${}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$
550	18 180	$\text{Cr}_{\text{VI}}^{3+}$, ${}^4\text{A}_1[{}^4\text{T}_2({}^4\text{F})]$; $\text{Ti}_{\text{VI}}^{3+}$, ${}^2\text{E}({}^2\text{D})$; $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$, ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$; $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}\text{--}\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}$
563	17 760	$\text{Cr}_{\text{VI}}^{3+}$, ${}^4\text{E}[{}^4\text{T}_2({}^4\text{F})]$
590	16 950	$\text{Ti}_{\text{VI}}^{3+}$, ${}^2\text{E}({}^2\text{D})$ в паре $\text{Fe}_{\text{IV}}^{2+}\text{--}\text{Ti}_{\text{VI}}^{3+}$
635	15 750	$\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$, ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ в паре $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}\text{--}\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$
920	10 870	$\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}$, ${}^5\text{E}({}^5\text{D})$, $\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}$, ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$
2240	446	$\text{Fe}_{\text{IV}}^{2+}$, ${}^5\text{T}_2({}^5\text{D})$

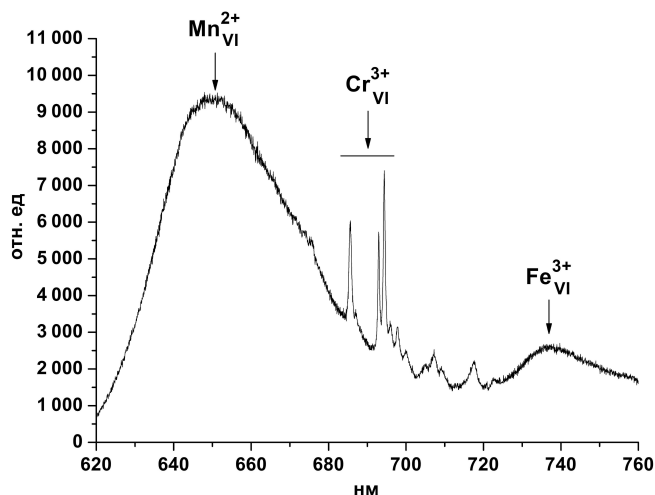


Рис 5. Спектр люминесценции фиолетовой шпинели с проявления Горон.

Fig. 5. Luminescence spectrum of violet spinel from the Goron deposit.

По данным мёссбауэровского изучения образца шпинели Горон, примерно 7 % всего железа находится в трехвалентном состоянии. В пересчете на формулу это составляет: Fe^{3+} 0.0032 к. ф. Параметры ЯГР-спектра железа отвечают и октаэдрам, и тетраэдрам (см. табл. 1). В спектре люминесценции изученного образца отмечается четкая полоса излучения при 740 нм (рис. 5). Ее характер и положение в спектре являются типичными для ионов $\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$ в минералах (Тарашан, 1978; Бахтин, 1985). Это свидетельствует о наличии ионов Fe^{3+} в тетраэдрических позициях структуры изученной шпинели.

В электронном оптическом спектре нашего образца одиночным ионам $\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$ отвечают полосы поглощения 370, 385, 460, 481, 550 нм. На базе этих полос по формулам теории кристаллического поля были найдены значения параметров кристаллического поля: $Dq = 715 \text{ см}^{-1}$, $B = 580 \text{ см}^{-1}$, $C = 3340 \text{ см}^{-1}$, которые оказались типичными для ионов $\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$ (Марфунин, 1974; Свиридов и др., 1976; Бахтин, 1985). Поэтому можно считать, что в структуре шпинели Горон значительная часть ионов трехвалентного железа занимает тетраэдрические позиции. В то же время в спектре имеются и полосы поглощения, характерные для ионов Fe^{3+} в октаэдрах: 370, 450, 920 нм. Поэтому в соответствии с формулой шпинели все содержание ионов (Fe^{3+} 0.0032 к. ф.) в нашем образце было распределено по структурным позициям: Fe^{3+} 0.0011 к. ф. в тетраэдрах и Fe^{3+} 0.0021 к. ф. в октаэдрах.

У ионов титана внешней является электронная d -оболочка. Орбитальный радиус внешней оболочки у Ti^{3+} и Ti^{4+} равен 0.046 нм. Он вдвое больше, чем у Al^{3+} (0.022 нм) и Mg^{2+} (0.025 нм) (Урусов, Еремин, 2010). Поэтому d -орбитали ионов Ti^{4+} имеют заметное перекрывание с s - и p -орбиталями лигандов. Это приводит к увеличению доли ковалентности связи Ti —лиганд и появлению вследствие этого небольшой электронной плотности на изначально пустых d -орбиталях иона Ti^{4+} и понижению его валентного заряда. Титан становится уже не на 100 % четырехвалентным, т. к. в нем появилась небольшая доля трехвалентности, которая будет увеличиваться в обменно-связанных парах титана с ионами $3d$ -элементов в смежных с ними полиэдрах. Эта небольшая доля Ti^{3+} имеет электронную конфигурацию d^1 и становится

способной проявлять себя в оптических спектрах минералов четырехвалентного титана, порождая спин-разрешенную широкую полосу поглощения электронного перехода ${}^2T_2({}^2D) \rightarrow {}^2E({}^2D)$ ионов Ti_{VI}^{3+} .

Этот переход в одиночных ионах Ti_{VI}^{3+} порождает полосу поглощения в районе 500—550 нм (Марфуни, 1974; Бахтин, 1985). К одиночным ионам Ti_{VI}^{3+} в спектре шпинели Горон могла бы относиться полоса поглощения 550 нм, но она здесь перекрыта более интенсивной полосой поглощения ионов Cr_{VI}^{3+} (см. рис. 4, табл. 2).

В спектрах обменно-связанных пар полоса поглощения ионов Ti_{VI}^{3+} обычно смещается. При слабом взаимодействии ионов пары вследствие лобового перекрывания d -орбиталей ионов пары полоса поглощения смещается в длинноволновую сторону. Поэтому в спектре шпинели Горон для пар $Fe_{VI}^{2+}-Ti_{VI}^{3+}$ и $Ti_{VI}^{3+}-Ti_{VI}^{4+}$ с общим ребром их полиэдров она находится при 590 нм (см. табл. 2). В случае сильного взаимодействия ионов пары через один общий лиганд их соседствующих полиэдров полоса поглощения ионов Ti_{VI}^{3+} этих обменных пар смещается в коротковолновую сторону и находится при 460 и 481 нм (см. рис. 4, табл. 2).

Несмотря на низкое содержание в шпинели Горон марганца и хрома, они четко проявили себя в спектре люминесценции минерала. Марганец породил широкую полосу излучения 650 нм, характерную для ионов Mn_{VI}^{2+} (Тарашан, 1978; Бахтин, 1985), а хром дал серию узких линий в диапазоне 685—720 нм, характерную для электронного перехода ${}^2E({}^4G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ в ионах Cr_{VI}^{3+} с головной линией 685 нм и ее колебательными повторениями в области 690—720 нм. Это головная линия практически совпадает с головной линией обратного электронного перехода 684 нм ионов Cr_{VI}^{3+} в спектре поглощения шпинели (Свиридов и др., 1976). Вследствие низкого содержания ионов Mn^{2+} и спин-запрещенного характера электронных переходов марганец не проявил себя в спектрах поглощения изученного нами образца. Не проявил он себя и в виде ионов Mn^{3+} , так как в нашем спектре отсутствуют характерные для них полосы поглощения при 500 нм (Mn_{VI}^{3+}) и в районе 1100—1200 нм (Mn_{IV}^{2+}).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты спектроскопических исследований и данные химического анализа позволяют записать кристаллохимическую формулу изученной шпинели: $(Mg_{0.9397}Al_{0.0364}Fe_{0.0225}^{2+}Fe_{0.0011}^{3+}Mn_{0.0003}^{2+})_{1.0000}(Al_{1.9757}Fe_{0.0137}^{2+}Fe_{0.0064}^{2+}(одиночные)Fe_{0.0064}^{2+}(в\ парax\ с\ Ti\ и\ др.)Fe_{0.0021}^{3+}Ti_{0.0018}^{3+}Cr_{0.0003}^{3+}Mn_{0.0001}^{3+})_{2.0000}O_4$. Эта формула близка к шпинели нормального типа. Ее обращенность не превышает 4 %.

В спектрах природных и синтетических шпинелей и рубинов ионы Cr_{IV}^{3+} порождают в видимой области две интенсивные полосы поглощения с максимумами в районах 399—420 нм и 545—560 нм (Платонов, 1976; Свиридов и др., 1976), отвечающие электронным переходам с уровня основного состояния ${}^4A_2({}^4F)$ на возбужденные уровни ${}^4T_1({}^4F)$ и ${}^4T_2({}^4F)$ соответственно. Поэтому в спектре шпинели Горон (см. рис. 4) полосы поглощения 402, 410 нм и 550, 563 нм следует связывать с ионами Cr_{VI}^{3+} , наличие которых в минерале подтверждается химическим анализом и спектром люминесценции.

В поле тригональной симметрии D_{3d} -позиции ионов Al_{VI}^{3+} в шпинели каждый из возбужденных уровней ионов Cr_{VI}^{3+} расщепляется на два подуровня. Уровень ${}^4T_2({}^4F)$ порождает подуровни 4A_1 с полосой поглощения 550 нм и 4E с полосой поглощения 563 нм. Аналогично расщепляется и уровень ${}^4T_1({}^4F)$ на подуровни 4A_2 с полосой поглощения 402 нм и 4E с полосой поглощения 410 нм. Полосам поглощения 402, 410, 550, 563 нм отвечают сила кристаллического поля $Dq = 1790\text{ см}^{-1}$ и параметр межэлектронного взаимодействия $B = 620\text{ см}^{-1}$. Эти значения являются типичными для ионов Cr^{3+} в октаэдрах (Свиридов и др., 1976; Бахтин, 1985) и подтверждают

Таращан А. Н. Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка, **1978**. 296 с.

Урусов В. С., Еремин Н. Н. Кристаллохимия. М.: Изд-во Московского ун-та, **2010**. 256 с.

Хайдуков Н. М., Бреховских М. Н., Кирикова Н. Ю., Кондратьюк В. А., Махов В. Н. Люминесценция ионов марганца и хрома в соединениях со структурой шпинели // Оптика и спектроскопия. **2023**. Т. 131. № 4. С. 450—459.

The Nature of Spinel Coloring from the Goron Deposits in the Southwestern Pamirs

A. I. Bakhtin^a, A. G. Nikolaev^{a, *}, S. A. Ananyev^b, F. G. Vagizov^a, L. D. Iagudina^a,
E. M. Nurieva^a

^a Kazan Federal University, Kazan, Russia

^b Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

* e-mail: anatoij-nikolaev@yandex.ru

This paper presents results of a study of the color of natural spinel from the Goron deposit. Mössbauer spectroscopy, optical absorption and luminescence spectroscopy were used to identify crystal chemical features of Goron spinel. The distribution of main chromophore centers in studied spinel samples was studied and the nature of color of spinel has been revealed. The main color centers are chromium, iron, and manganese ions which are located in tetrahedral and octahedral coordination polyhedra. Additionally, it was established that the main color is affected by exchange interactions of pairs of $\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}$ — $\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}$ ions that interact through a common oxygen ligand. As a result, a complex set of optically active centers was obtained which created a unique color (including the alexandrite effect) in spinel.

Keywords: spinel, optical spectroscopy, Mossbauer spectroscopy, mineral color, luminescence

REFERENCES

- Ananyev S. A., Garanin V. K., Konovalenko S. I., Kudryavtseva G. P., Ponaillo I. Purple spinel from chlorite-spinel rocks (Southwestern Pamir). *New data on minerals*. **1991**. Vol. 37. P. 146—153 (in Russian).
- Ananyev S. A. Konovalenko S. I. Morphological and gemological features of gem-quality spinel from the Goron deposit, southwestern Pamir, Tajikistan. *J. Gemol.* **2012**. Vol. 33. N1-4. P. 15—18.
- Bakhtin A. I. Rock-forming silicates: optic spectra, crystallochemistry, color variations, typomorphism. Kazan: Kazan University, **1985**. 192 p. (in Russian).
- Sherman D. M., Waite T. D. Electronic spectra of Fe^{3+} oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. *Amer. Miner.* **1985**. Vol. 70. P. 1262—1269.
- Gorobets B. S., Rogozhin A. A. Luminescence spectra of minerals. Moscow: VIMS, **2001**. 316 p. (in Russian).
- Konovalenko S. I., Ananyev S. A., Vasilyev E. R., Garanin V. K., Kudryavtseva G. P. Finding chlorite rocks with noble spinel in magnesian skarns (Southwestern Pamirs). *Geol. Ore Deposits*. **1991**. N6. P. 100—103 (in Russian).
- Hajdukov N. M., Brekhovskikh M. N., Kirikova N. Y., Kondratyuk V. A., Machov V. N. Luminescence of manganese and chromium ions in compounds with spinel structure. *Optics and Spectroscopy*. **2023**. Vol. 131. N4. P. 450—459 (in Russian).

Krivoruchko O. P., Plyasova L. M., Zolotovskiy B. P., Ketchik S. V., Buyanov R. A., Kotelnikov G. R. Investigation of the mechanism of formation and cationic distribution in Al^{3+} — Cr^{3+} spinels. *Russian J. Inorganic Chem.* **1979**. Vol. 24. N11. P. 2913—2918 (*in Russian*).

Marfunin A. S. Introduction to the physics of minerals. Moscow: Nedra, **1974**. 32 p. (*in Russian*).

Nikiforov A. E., Men A. N., Cherepanov V. I. The role of exchange interaction in the spectroscopy of impurity complexes. In: *Crystal spectroscopy*. Moscow: Nauka, 1975. P. 72—80. (*in Russian*).

Platonov A. N. The nature of the coloring of minerals. Kyiv: Naukova Dumka, **1976**. 264 p. (*in Russian*).

Sviridov D. T., Sviridova R. K., Smirnov Y. F. Optical spectra of transition metal ions in crystals. Moscow: Nedra, **1976**. 266 p. (*in Russian*).

Tarashan A. N. Luminescence of minerals. Kyiv: Naukova Dumka, **1978**. 296 p. (*in Russian*).

Urusov V. S., Eremin N. N. Crystal chemistry. Moscow: Moscow University, **2010**. 256 p. (*in Russian*).

D'Ippolito V., Andreozzi G. B., Halenius U., Skogby H., Hametner K., Gunther D. Color mechanism in spinel: cobalt and iron interplay for the blue color. *Phys. Chem. Minerals*. **2015**. Vol. 42. P. 431—439.