

УДК 549.621.9 : 535.37

А.Н. Таращан, А.Н. Платонов, С.С. Мацюк

ЦЕНТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ Cr^{3+} В ПИРОПЕ $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ И ГРОССУЛЯРЕ $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

При изучении фотолюминесценции низкохромистых пиропов и гроссуляров (в том числе и цаворитов) установлено несколько структурно неэквивалентных центров излучения Cr^{3+} . Спектральное положение (ν) и значение величины расщепления (ΔR) R -линий этих центров в спектрах излучения гроссуляров и пиропов существенно различаются. Спектроскопические параметры основного типа центров (тип I) в пиропе и гроссуляре, соответственно, равны, см^{-1} : $\nu R_1 = 14592$, $\nu R_2 = 14655$, $\Delta R = 63$ и $R_1 = 14290$, $\nu R_2 = 14382$, $\Delta R = 92$. Такое различие в спектральном положении R -линий объясняется существенным различием параметров кристаллического поля Cr^{3+} в изученных минералах. С другой стороны, увеличенное значение ΔR , также как и формирование нескольких неэквивалентных центров излучения Cr^{3+} в обоих гранатах обусловлено, вероятнее всего, замещениями $\text{OH} \rightarrow \text{O}$ (особенно в гроссулярах) в разных структурных позициях.

Введение. Минералы группы гранатов как важные породообразующие минералы земной коры и верхней мантии, характеризующиеся исключительным разнообразием состава вследствие образования их многокомпонентных твердых растворов, вполне заслуженно стали одним из популярных объектов спектроскопических исследований. Многие примеры успешного использования рамановской, ИК-, рентгеновской, мёссбауэровской, ЯМР- и оптической спектроскопии в познании кристаллохимических особенностей, физических свойств и термодинамических характеристик силикатных гранатов приведены в обстоятельном обзоре Ч.А. Гайгера [13].

В то же время исследования люминесцентных характеристик природных гранатов, несущих уникальную информацию об изоморфизме и поведении ряда примесных элементов в кристаллической решетке этих минералов, ограничиваются единичными фрагментарными данными. В частности, в вышедшей еще в 1932 г. фундаментальной работе О. Дойчбайна [11], посвященной исследованию люминесценции ионов Cr^{3+} в минералах, приведены

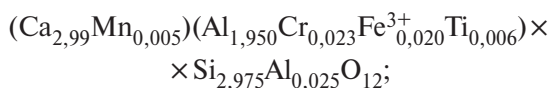
данные о спектрах излучения этих ионов в природном уваровите из Трансваала (Ю. Африка). Содержание хрома в изученном образце в этой работе не приводится, однако, судя по спектральному положению R -линий в спектре излучения ($\nu R_1 = 14252 \text{ см}^{-1}$, $\nu R_2 = 14346$ при 293 К) и величине их расщепления ($\Delta R = 94 \text{ см}^{-1}$), автором был исследован относительно низкохромистый член изоморфного ряда гроссуляр — уваровит (ниже). В работах М. Чайи и З. Мазурака [9, 10, 20, 21] обсуждаются спектры люминесценции ионов Cr^{3+} в хромсодержащих гроссуляре (0,025 вес. % Cr_2O_3) и цаворите (V, Cr-гроссуляр, 0,25 вес. % Cr_2O_3). Данные этих авторов ($\nu R_1 = 14286$ — 14278 см^{-1} , $\nu R_2 = 14343$ — 14346 , $\Delta R = 60$ — 65 при 293 К) существенно расходятся с результатами, полученными О. Дойчбайном, что потребовало ревизии имеющихся литературных данных по люминесценции Cr^{3+} в кальций-алюминиевых гранатах. Кроме того, люминесценция ионов Cr^{3+} в магний-алюминиевых гранатах — пиропсах до настоящего времени вообще не исследована.

Образцы и методы исследования. Образцами для исследования люминесценции ионов Cr^{3+} в гранатах послужили низкохромистые разновидности гроссуляра — G-1 из месторождения Ас-

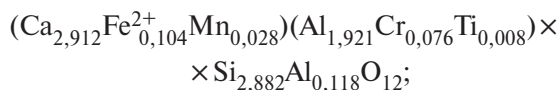
© А.Н. Таращан, А.Н. Платонов,
С.С. Мацюк, 2009

бестос (Квебек, Канада), С-1834 из Слюдянки (Забайкалье, Россия) и V^{3+} , Cr^{3+} -цаворита С-1 из Кении. Магний-алюминиевые гранаты были представлены пиропом У-298 (86,6 мол. % Ру) из алькремитов трубки Удачная (Якутия, Россия), а также образцом синтетического низкохромистого пироба В006, детально описанного в работе [15]. Ниже приведены кристаллохимические формулы изученных образцов, рассчитанные по результатам электронно-зондового анализа [15, 17].

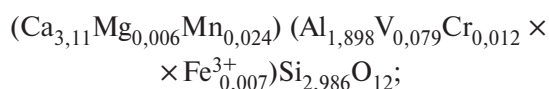
Гроссуляра G-1:



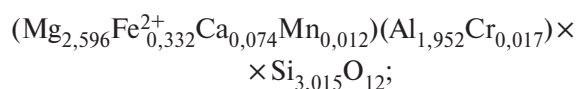
Гроссуляра С-1834:



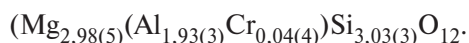
Цаворит С-1:



Пироп У-298:



Пироп В006:



Кроме того, с применением оптической спектроскопии были изучены образцы природных уваровитов: 56д ($Cr^{3+} = 1,05$ а. ф. е.) и 55д ($Cr^{3+} = 1,49$ а. ф. е.) из терригенных отложений Припятского вала (Беларусь) с целью оценки спектральных характеристик широких полос поглощения и R-линий ионов Cr^{3+} в их оптических спектрах. С этой же целью был получен спектр оптического поглощения гроссуляра G-1.

Спектры фотолюминесценции исследовались в спектральной области 400—1000 нм при температуре 300 и 77 К на спектрофотометрах, собранных на базе дифракционных монохроматоров МУМ-1 и МДР-23. В качестве источников фотовозбуждения люминесценции использованы ртутная лампа высокого давления ДРШ-250 и кварц-галогенная лампа накаливания КН-100, излучение которых с помощью линз и светофильтров УФС6-3 и ФС-1(3) направлялось на образец, находящийся в криостате. Перед входной щелью дифракционных монохроматоров были установлены запи-

рающие светофильтры, пропускающие только люминесцентное излучение. Свечение кристаллов фокусировалось на щель дифракционного монохроматора МУМ-1 (дисперсия ~3 нм/мм), с помощью которого выделялись исследуемые полосы или линии излучения, регистрируемые с использованием сменных фотоумножителей ФЭУ-100 и ФЭУ-62. Полученные спектры излучения оцифровывали с помощью компьютера с внесением поправок на неравномерную спектральную чувствительность установок, которые были получены с помощью эталонных ламп СИ с известным распределением энергии излучения в области спектра 350—1000 нм.

Спектры оптического поглощения изученных образцов гранатов были получены при комнатной температуре на микроспектрофотометре ZEISS UMSP-80 (Технический Университет Берлина, Германия) в спектральном диапазоне 35000—12000 cm^{-1} . Входная и измерительная апертуры имели диаметр 30 и 21 мкм соответственно. Спектральная ширина щели и шаг измерения составляли 1 нм. Спектры изучаемых образцов усреднялись по 20 сканированиям.

Оптические спектры поглощения цаворитов в диапазоне 350—750 нм (28500—13300 cm^{-1}) записывали на однолучевом микроспектрофотометре, созданном на базе трехрешеточного монохроматора *SpectraPro-275* и поляризационного микроскопа МИН-8, оснащенного объективом и конденсатором *Ultrafluars 10X*. Спектральный шаг составлял 1, 2 и 3 нм в диапазонах 350—730, 730—1000 и 1000—1500 нм соответственно. Ширина оптической щели при этом не превышала 1 нм. Диаметр светового зонда составлял 20 или 50 мкм.

Для объективного разложения полученных спектров на элементарные полосы поглощения и количественного определения их спектроскопических параметров (энергии, интенсивности и полуширины) применялась программа *Peakfit 4.0 (Jandel Scientific)*.

Результаты исследования и их обсуждение. Среди хромсодержащих минералов гранаты отличаются наименьшей способностью к люминесценции. Об этом свидетельствуют как наличие в литературных источниках лишь единичных фактов о люминесценции природных гранатов, так и наши попытки найти достаточное количество люминесцирующих образцов, представляющих их разновидности. Нам уда-

лось зарегистрировать заметное красное свечение ионов Cr^{3+} лишь в нескольких описанных выше образцах. Наиболее интенсивно среди них люминесцируют синтетический пироп *B006* иgrossуляр *G-1*, несколько слабее — цаворит *C-1* и совсем слабо — пироп *У-298* и grossуляр *C-1834*. Такое слабое свечение двух последних образцов, содержащих не меньше количество хрома, чем остальные, обусловлено, вероятнее всего, присутствием в их составе в достаточном количестве примесных ионов железа, выступающих, как известно, в качестве гасителей люминесценции.

Следует отметить, что фотолюминесценция трехвалентного хрома в гранатах, как и в других минералах [4], наиболее эффективно возбуждается в двух собственных полосах поглощения ионов Cr^{3+} , обусловленных электронными переходами ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (ν_2 -полоса) и ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (ν_1 -полоса). Аналогичные полосы наблюдаются и в спектрах возбуждения люминесценции. Их спектральное положение (для grossуляра $\nu_2 = 435$ нм (22990 см^{-1}), $\nu_1 = 605$ (16530), для пироба $\nu_2 = 406$ (24630), $\nu_1 = 555$ нм (18000 см^{-1})) точно соответствует положению полос Cr^{3+} в спектрах поглощения изученных гранатов (ниже), но в отличие от последних

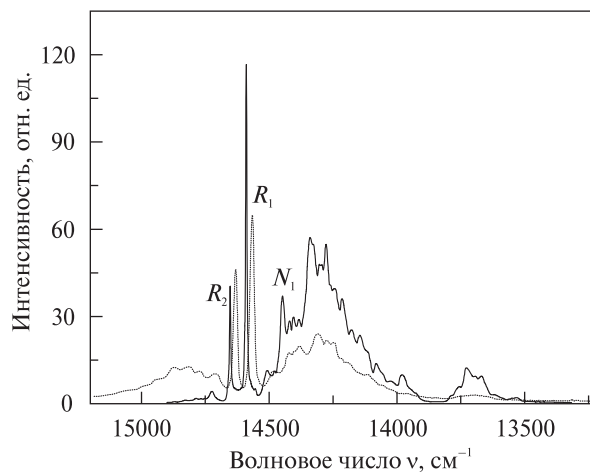


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции Cr^{3+} в пиропе *B006* при 300 К (пунктирная линия) и 77 К (сплошная линия). Возбуждение в полосе поглощения $\lambda_{\text{max}} = 435$ нм (переход $\rightarrow {}^4T_{1g}$). Интенсивность спектра при 300 К (1) увеличена в 5 раз

более интенсивна длинноволновая полоса перехода 4T_2 .

Спектры фотолюминесценции изученных хромсодержащих гранатов при стационарном возбуждении, представленные на рис. 1–3, состоят из ряда линий разной интенсивности и ширины (пироп), наложенных на широкую

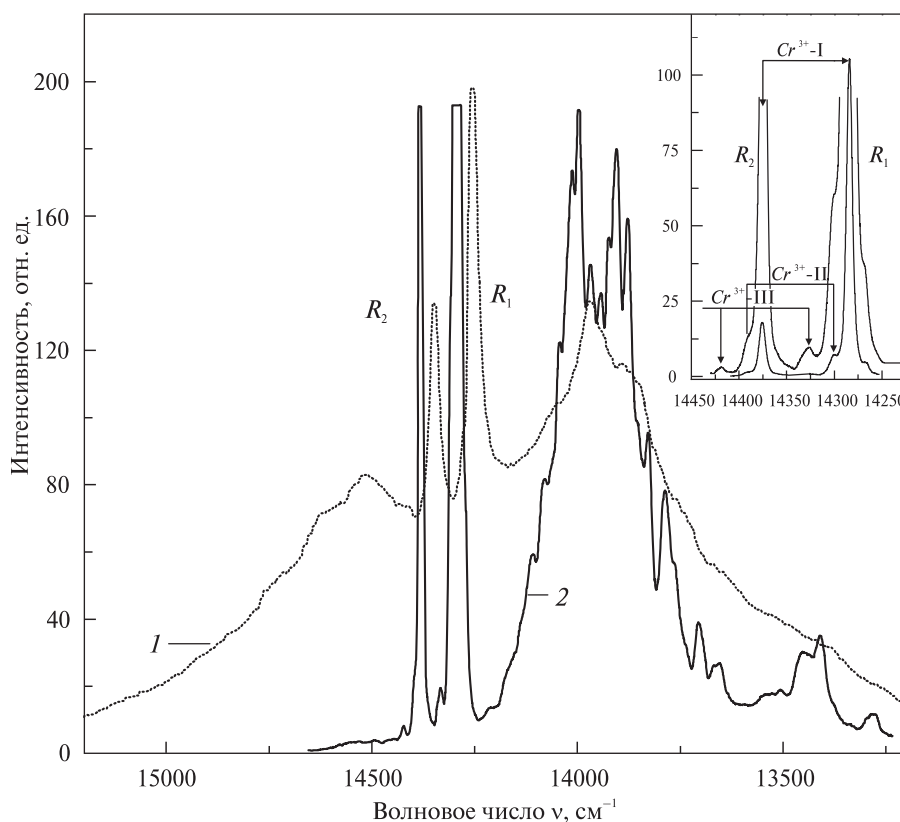


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции Cr^{3+} в grossуляре *G-1* при 300 К (кривая 1) и 77 К (кривая 2). Возбуждение в полосе поглощения $\lambda_{\text{max}} = 435$ нм. На врезке показано положение *R*-линий различных типов центров Cr^{3+} . Интенсивность спектра при 300 К (1) увеличена в 10 раз

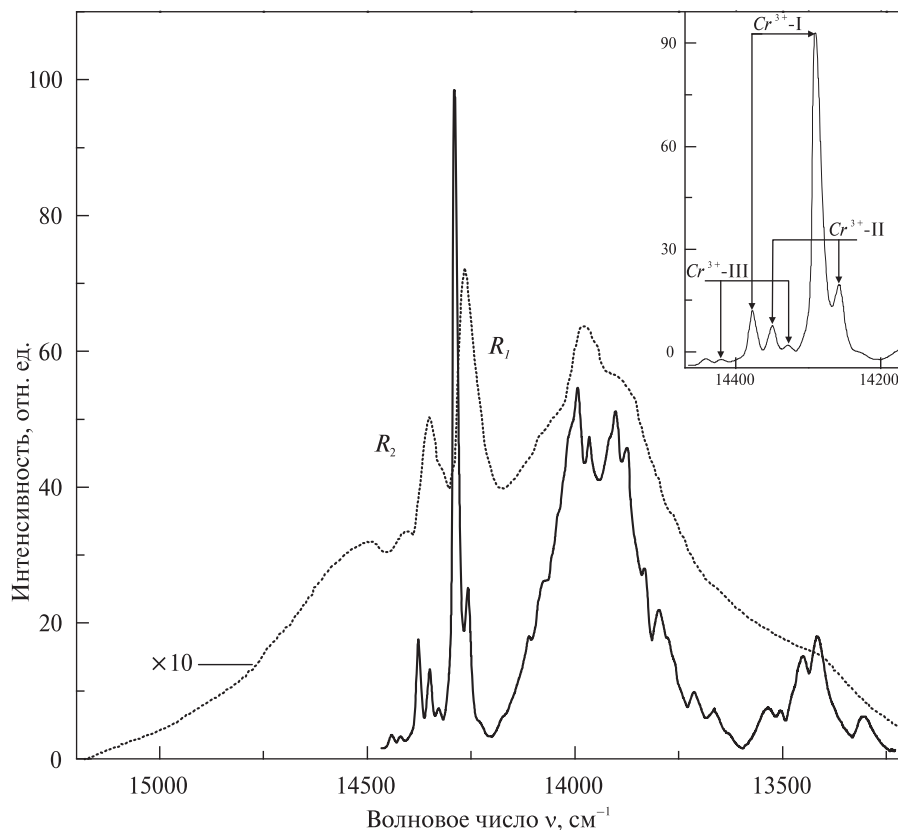


Рис. 3. Спектр фотолуминесценции Cr^{3+} в цаворите С-1 при 300 К (пунктирная линия) и 77 К (сплошная линия). Возбуждение в полосе поглощения $\lambda_{max} = 435$ нм. На врезке показано положение R -линий различных типов центров Cr^{3+} . Интенсивность спектра при 300 К увеличена в 10 раз

бесструктурную полосу, как это имеет место в случаеgrossуляра (рис. 2) и цаворита (рис. 3). Эти линии и полосы обусловлены разными электронными переходами в ионах Cr^{3+} . Линейчатые спектры люминесценции гранатов, как характерно для ионов трехвалентного хрома в октаэдрических кристаллических полях [4, 5], состоят из разных по своей природе групп линий — двух R -линий разной интенсивности, обусловленных электронными переходами в основное состояние 4A_2 с двух подуровней расщепленного в кристаллическом поле 2E -состояния (\bar{E} и $2\bar{A}$) (так называемые бесфононные (БФЛ) или нуль-фононные переходы, ν_0), и более слабых и широких линий, обусловленных фоннными повторениями тех же бесфононных переходов (колебательные или вибронные полосы), которые, как правило, смещены по отношению к R -линиям в длинноволновую сторону спектра (стоксовы полосы). Величина расщепления 2E -состояния, определяемая из спектров излучения как расстояние между двумя R -линиями, ΔR , характеризует степень искажения координационного Cr-полиэдра и практически не зависит от Dq [5]. При температуре 300 К и выше эти полосы наблюдаются и в более коротковолно-

вой области спектра (антистоксовы полосы). Широкая бесструктурная полоса излучения возникает вследствие излучательного электронного перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$.

Рассматривая структуру полученных спектров фотолуминесценции, можно увидеть, что они существенно различаются для магниевых и кальциевых гранатов. Так, спектры пиропов независимо от температуры образца, при которой проводились измерения, представлены только набором линий разной ширины и интенсивности: при 300 К — R -линиями с максимумами 683,5 нм, 14630 cm^{-1} (R_2) и 686,5 нм, 14567 cm^{-1} (R_1), полуширина которых $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$, и расположенных по обе стороны от них более слабых стоксовых и антистоксовых вибронных полос (рис. 1, пунктирная линия); при 77 К — линиями R_2 (14655 cm^{-1}) и R_1 (14592 cm^{-1}) с полушириной $\approx 6 \text{ cm}^{-1}$ и более узкими вибронными полосами с полушириной $\approx 20 \text{ cm}^{-1}$ только в стоксовой области (рис. 1, сплошная линия). Кроме того, в низкотемпературном спектре пироба *B006* присутствует довольно интенсивная линия с максимумом 14450 cm^{-1} , которая может быть отнесена к парам Cr-Cr (N_1 -центры). Интенсивность линий этих парных центров быстро падает при повышении

температуры и при $T = 300$ К они практически исчезают на фоне интенсивного спектра оди-
ночных центров хрома.

В спектрах фотолюминесценции кальцие-
вых гранатов при комнатной температуре
присутствует довольно широкая 4T_2 -полоса,
на которую накладывается линейчатый спектр
(рис. 2, 3, пунктирная линия). Форма и спек-
тральное положение ее ($\lambda_{\max} \approx 715$ нм, $\nu_{\max} \approx$
 ≈ 14000 см^{-1}) хорошо соответствуют зеркаль-
ному отображению U -полосы (ν_1) поглощения
 Cr^{3+} в гроссуляре и цаворите (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ -пере-
ход со стоксовским сдвигом 2560 см^{-1}). Отно-
сительная интенсивность и структура широ-
кой полосы излучения ($FWHM = 1500$ см^{-1})
примерно одинакова для всех изученных
образцов.

С понижением температуры до 77 К струк-
тура спектров излучения гроссуляра и цавори-
та существенно меняется (рис. 2, 3, сплошная
кривая): происходит полное вымораживание
 4T_2 -полосы, резко возрастает интенсивность
всех линий (особенно R -линий), а положение
их максимумов, как и в случае пиропов, нез-
начительно (примерно на $0,6$ – $0,8$ нм) смеща-
ется в коротковолновую сторону (температур-
ный сдвиг). Величина расщепления ΔR при
этом не меняется. Спектральное положение в
спектрах излучения гроссуляра и цаворита
при одной и той же температуре практически
полностью совпадает (отклонения в пределах
 $0,1$ – $0,2$ нм). Представленные в табл. 1 данные
показывают, что R -линии и компоненты коле-
бательной структуры в спектрах излучения
кальциевых гранатов несколько уширены по
сравнению со спектрами Cr^{3+} -центров в пи-

ропе и других хромсодержащих минералах
(шпинели, рубине, изумруде). Это может
быть вызвано несколькими факторами: неод-
нородным уширением линий, частичным или
полным разупорядочением структуры и нало-
жением слабо разрешенных линий от струк-
турно-неэквивалентных центров Cr^{3+} . Несом-
ненно, все эти факторы вносят свой вклад в
уширение линий излучения Cr^{3+} в природных
гранатах, но следует обратить особое внима-
ние на последний из них. Влияние третьего
фактора — наложения (или смещения) близко
расположенных линий разных неэквивалент-
ных центров излучения — сказывается в ос-
новном на форме линии, обуславливая ее ко-
ротко- или длинноволновую асимметрию.
Примером этому может служить наблюдаемая
при 300 К в спектре излучения цаворита асим-
метрия R -линий (рис. 3, пунктирная линия).

Наиболее существенное отличие спектров
излучения кальциевых и магниевых гранатов
заключается в разном спектральном поло-
жении R -линий, соотношении значений их
интенсивностей и разной величине расщеп-
ления 2E -уровня, ΔR (табл. 2). Так, наиболее

Таблица 1. Полуширина ($FWHM$, см^{-1}) R -линий
основных типов центров излучения Cr^{3+}
в спектрах люминесценции гранатов

Минерал	R_1 , см^{-1}		R_2 , см^{-1}	
	300 К	77 К	300 К	77 К
Пироп $B006$	26	5,5	22	6
Гроссуляр $G-1$	30	8	26	8
Цаворит $C-1$	31	14	24	13

Таблица 2. Положение R -линий в спектрах люминесценции ионов Cr^{3+} в изученных гранатах

Минерал	Cr^{3+} (а. ф. е.)	Тип центра	Положение R -линий, см^{-1}				ΔR , см^{-1} (77 К)
			R_1		R_2		
			300 К	77 К	300 К	77 К	
Пироп $U-298$	0,017	I	14569	14595	14631	14657	62
Пироп $B006$	0,04(4)	I	14567	14592	14630	14655	63
		II	—	14732	—	14793	61
Гроссуляр $G-1$	0,020	I	14257	14290	14349	14382	92
		II	—	14300	—	14393	93
		III	—	14326	—	14418	92
Гроссуляр $C-1834$	0,076	I	14256	14292	14350	14383	91
Цаворит $C-1$	0,012	I	14259	14288	14351	14380	92
		II	—	14259	—	14352	93
		III	—	14326	—	14418	92

коротковолновые R -линии у пироба — $R_1 = 685,3$ нм (14592 см $^{-1}$), $R_2 = 682,4$ (14655), $\Delta R = 63$ см $^{-1}$, длинноволновые у гроссуляра — $R_1 = 699,8$ нм (14290 см $^{-1}$), $R_2 = 695,3$ (14382), $\Delta R = 92$ см $^{-1}$. Величина соотношения интенсивностей I_{R_1}/I_{R_2} также изменяется в сторону увеличения от пироба к гроссуляру и цавориту, как и величина ΔR .

Соотношение интенсивностей R -линий I_{R_1}/I_{R_2} в спектрах люминесценции гранатов при разных значениях температуры составляет: для пироба — 1,5 и 3, для гроссуляра и цаворита — 2 и 6 соответственно при 300 и 77 К. Такое синхронное изменение величин ΔR и I_{R_1}/I_{R_2} вполне понятно, поскольку с увеличением расщепления 2E -состояния уменьшается термическое заселение его верхнего уровня, что приводит к уменьшению значения I_{R_2} и увеличению I_{R_1} . То же происходит и при понижении температуры кристалла.

Как видно на рис. 1–3, в спектрах излучения всех изученных гранатов при понижении температуры появляется ряд новых более слабых линий в R -области (675–695 нм), которые не фиксируются при 300 К из-за присутствия в этом диапазоне антистоксовых вибронных полос.

Детальный анализ их характеристик позволяет заключить, что в спектрах изученных гранатов существуют пары линий, близких по соотношению интенсивностей и величине расщепления. Поскольку каждый спектроскопически активный центр Cr^{3+} имеет в своем спектре только одну пару R -линий, присутствие в этой области нескольких таких пар свидетельствует о наличии в гранатах нескольких структурно неэквивалентных центров. В природных кристаллах характер образования таких центров может быть связан с вхождением примеси во множество позиций, где ионы оказываются в слегка различных по силе или симметрии кристаллических полях. Эти структурные вариации кристаллических полей носят статистическую природу и могут определяться как различным окружением примесных ионов анионами в первой координационной сфере, так и вероятностью расположения других катионов во второй и более дальних сферах. В спектрах гроссуляра и цаворита нами выделены линии трех типов таких центров излучения Cr^{3+} — $\text{Cr}^{3+}(\text{I})$ -основной, $\text{Cr}^{3+}(\text{II})$ и $\text{Cr}^{3+}(\text{III})$ (спектральное расположение R -линий этих центров показано на врез-

ках рис. 2, 3). Величина смещения линий двух последних относительно основного центра излучения $\text{Cr}^{3+}(\text{I})$ составляет: для гроссуляра порядка 10 см $^{-1}$ $\text{Cr}^{3+}(\text{II})$ и 35 см $^{-1}$ $\text{Cr}^{3+}(\text{III})$, для цаворита 4 см $^{-1}$ $\text{Cr}^{3+}(\text{II})$ и 35 см $^{-1}$ $\text{Cr}^{3+}(\text{III})$ соответственно. В спектрах пиробов выделяются лишь два типа центров Cr^{3+} , R -линии которых смещены относительно друг друга примерно на 140 см $^{-1}$ (~6,5 нм). Спектральные характеристики люминесценции этих Cr^{3+} -центров приведены в табл. 2.

Как отмечалось выше, по мере повышения температуры образцов гроссуляра и цаворита, при которой регистрируется спектр люминесценции (от 77 К и выше), происходит постепенное уменьшение интенсивности R -линий и вибронных полос и растет интенсивность широкой бесструктурной 4T_2 -полосы, то есть при комнатной температуре R -линии в спектрах этих минералов испытывают температурное тушение. Такое температурное тушение R -люминесценции параллельно с увеличением интенсивности широкополосного излучения характерно, как правило, для кристаллов, в которых ионы Cr^{3+} находятся в средних или близких к средним по силе кристаллических полях [2]. В таких кристаллах уменьшается величина энергетического зазора (ΔE_m) между уровнями 4T_2 и 2E в ионах Cr^{3+} , в результате чего увеличивается вероятность заселения электронами короткоживущего уровня 4T_2 (переход ${}^2E \rightarrow {}^4T_2$). При этом появляется новый канал его распада, связанный с тепловым возбуждением электрона на 4T_2 -уровень, и его последующей дезактивации оптическим или безизлучательным путем ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ после установления теплового равновесия в фононной подсистеме. Поэтому температурное тушение R -люминесценции сопровождается усилением свечения в 4T_2 -полосе. Проведенные нами полуэмпирические расчеты параметра ΔE_m , выполненные с использованием данных оптической спектроскопии и люминесценции по известным соотношениям [20], показали, что для пироба мультиплет 4T_2 по шкале энергии выше состояния 2E примерно на 1700 см $^{-1}$, вследствие чего при комнатной и более низкой температуре он не будет заселен и наблюдаемая люминесценция связана только с переходами ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (случай сильного кристаллического поля). Релаксационный переход ${}^4T_2 \rightarrow {}^2E$, носящий характер безизлучательного электронного перехода, в этом случае более

вероятен, чем колебательная релаксация на том же уровне с последующим излучением ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. С другой стороны, при комнатной температуре в гроссуляре, для которого ΔE_m почти в два раза меньше (порядка 1000 см^{-1}) и, вследствие этого, 2E - и 4T_2 -состояния Cr^{3+} -ионов находятся в термальном равновесии, спектры люминесценции представляют собой суперпозицию спектров каналов ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ и ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ (рис. 2, пунктирная линия). Аналогичная картина характерна и для цаворита (рис. 3).

Как уже отмечалось выше, в спектрах излучения гранатов при повышении температуры кристаллов растет интенсивность вибронных полос в стоксовой области ($\nu_{\text{ст}}$), а в антистоксовой области ($\nu_{\text{аст}}$) появляются полосы, расположенные симметрично со стоксовыми относительно бесфонной линии R_1 (БФЛ, ν_0) (рис. 1—3, пунктирные кривые). Интенсивность этих полос зависит не только от температуры кристалла, но и от их спектрального положения относительно ν_0 : по мере удаления от ν_0 (увеличение или уменьшение частоты $\nu_{\text{аст}}$ и $\nu_{\text{ст}}$ соответственно) интенсивность полос уменьшается по закону Больцмана. Спектральные характеристики вибронных полос в спектрах излучения пироба и гроссуляра с указанием их длины волны, λ , нм, частоты, ν , см^{-1} приведены в табл. 3. На основании этих данных нами рассчитаны значения колебательных квантов (разность частот максимумов колебательных полос и БФЛ, ω , см^{-1}) в стоксовой, $\omega = |\nu_{R_1} - \nu_{\text{ст}}|$, и антистоксовой, $\omega' = |\nu_{R_1} - \nu_{\text{аст}}|$, областях, которые активно проявляются в спектрах излучения этих минералов. Как видно из табл. 3, значения ω и ω' для обоих минералов одинаковы в пределах погрешности эксперимента ($\pm 5 \text{ см}^{-1}$). Из этого следует, что практически полное совпадение колебательного спектра пироба и гроссуляра свидетельствует о том, что типы низкочастотных локальных решеточных колебаний, накладывающихся на бесфонные переходы в излучающих центрах Cr^{3+} , идентичны для обоих минералов.

Вполне очевидно, что отнесение каждой из наблюдаемых в спектре полос к определенному типу колебаний может быть сделано только в соответствии с данными колебательной спектроскопии. Однако при этом возникают значительные трудности, поскольку в спектрах люминесценции природных образцов, кроме

значительного уширения колебательных полос, происходит также их наложение от разных структурно неэквивалентных Cr^{3+} -центров, т. к. кинематика колебательных мод, смешивающихся в низкочастотной области, типична для многих структур, включая и гранаты [15]. По этой причине практически невозможно разделить колебательные полосы, связанные с R_1 -линиями каждого из типов центров Cr^{3+} . По данным [13], в низкочастотных спектрах комбинационного рассеивания ($100\text{—}1000 \text{ см}^{-1}$) наиболее интенсивно проявляются вращательно-либрационные $R(\text{SiO}_4)$, трансляционные $T(\text{SiO}_4)$, внутренние деформационные $(\text{Si—O})_{\text{bend}}$ и валентные $(\text{Si—O})_{\text{stretch}}$ колебания SiO_4 -тетраэдров, а также трансляционные колебания X катионов. Сопоставление величин мод этих колебаний и значений энергии колебательного кванта ω позволило нам выделить колебательные моды, наиболее интенсивно проявляющиеся в спектрах люминесценции ионов Cr^{3+} в гранатах (табл. 3).

Оптические спектры поглощения Cr^{3+} -содержащих кальциевых гранатов — гроссуляра G -1, уваровитов 56д и 55д в исследованном спектральном диапазоне представлены двумя широкими полосами поглощения ν_1 и ν_2 с максимумами в области $16560\text{—}16270$ и $23000\text{—}22700 \text{ см}^{-1}$, отвечающими спин-разрешенным электронным переходам ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ и $\rightarrow {}^4T_{1g}$ соответственно. С увеличением содержания хрома в изученных образцах фиксируется смещение широких полос поглощения в длинноволновую область спектра наряду с заметным их уширением: значение ширины на полувысоте ($FWHM$) возрастает от 2120 см^{-1} (ν_1 -полоса) и 2920 см^{-1} (ν_2 -полоса) до 2210 см^{-1} (ν_1 -полоса) и 3020 см^{-1} (ν_2 -полоса). Широкие полосы поглощения ионов Cr^{3+} $\nu_1 = 18000$ и $\nu_2 = 24500\text{—}24810 \text{ см}^{-1}$ установлены в оптических спектрах синтетического пироба $B006$ [14, 28]. В табл. 4 приведены значения локальных межатомных расстояний в Cr^{3+} -октаэдрах и параметров кристаллического поля Dq и B .

В диапазоне $14150\text{—}14450 \text{ см}^{-1}$ в оптических спектрах изученных кальциевых гранатов зафиксированы узкие линии поглощения ионов Cr^{3+} (R -линии), отвечающие спин-запрещенным кватер-дублетным переходам ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g(2G) - R_1$ и $\rightarrow {}^2E_g(2G) - R_2$ (рис. 4). Спектральные характеристики этих линий, приведенные в табл. 5, весьма близки, если не идентичны таковым для R -линий в спектрах

Таблица 3. Спектральные характеристики (длина волны λ , нм, частота ν , см^{-1} и энергия фонона, ω , см^{-1}) вибронных полос в спектрах излучения пиропа и гроссуляра

№ п/п	Пироп В006			Гроссуляр G-1			Тип колебаний
	λ , нм	Частота линии ν , см^{-1}	ω , $\text{см}^{-1} = \nu_{R_1} - \nu $	λ , нм	Частота линии ν_j , см^{-1}	ω , $\text{см}^{-1} = \nu_{R_1} - \nu_j $	
13'	664,3	15053	484	678	14750	460	(Si—O) _{bend}
11'	666,9	14995	426	683	14635	378	
9'	669,2	14943	374				R(SiO ₄)
8'	672,3	14874	305				
6'	675	14815	248	689	14510	253	$\delta(\text{O—Cr—O})$
5'	676,9	14798	206				
4'	679,7	14772	180				
R ₂	682,4	14655	93	695,3	14382	92	
R ₁	685,3	14592	0	699,8	14290	0	ν_0
1	686,9	14558	34	701,4	14257	33	
2	689,3	14507	85	703,8	14209	81	
3	690,6	14480	112	705,4	14176	114	T(SiO ₄)
N ₁	692,1	14449	143				
4	694,2	14405	187	708,8	14108	182	T(SiO ₄)
5	695,2	14384	208	710,4	14076	214	
6	697,2	14343	249	712,2	14040	250	$\delta(\text{O—Cr—O})$
7	699,0	14306	286	714,6	13998	292	T(X)
8	700,5	14275	317	716,0	13969	321	
9	702	14245	347	717,2	13943	347	R(SiO ₄)
10	703,5	14215	377	719,2	13906	384	
11	705,2	14180	412	720,7	13875	415	$\nu_s(\text{Cr—O})$
12	707	14144	448	721,9	13852	438	(Si—O) _{bend}
13	708,2	14120	472	723,2	13827	463	
14	710	14085	507	725,5	13783	507	$\delta(\text{O—Cr—O})$
15	711,3	14059	533	726,6	13762	528	
16	713,5	14015	581	729,7	13704	586	
17	715,5	13977	615	731,7	13666	624	(Si—O) _{bend}
18	717,7	13933	659	732,4	13653	637	
19	725	13792	800	741,6	13484	806	
20	727	13755	837	743,5	13449	841	(Si—O) _{stretch}
21	729,8	13702	889	745,8	13408	886	
22	731,5	13670	922	747,8	13373	917	Al—OH
23	734,5	13618	974	750,4	13326	964	(Si—O) _{stretch}
24	739	13542	1050	753,3	13275	1015	

люминесценции (табл. 2). Отметим небольшое коротковолновое смещение R-линий и заметное их уширение с увеличением концентрации ионов Cr³⁺ в образцах (рис. 5).

Оптический спектр поглощения V³⁺-содержащего гроссуляра — цаворита весьма близок по конфигурации к спектру Cr³⁺-содержащего гроссуляра (рис. 5), однако две широкие интенсивные полосы поглощения 16290 и 23130 см⁻¹ отвечают спин-разрешенным триплет-триплетным электронным переходам ³T₁(³F) → ³T₂(³F) и ³T₁(³P) в ионе V³⁺. Принципи-

альным же отличием спектра цаворита является расщепление наблюдаемых полос поглощения ионов V³⁺ на две компоненты. Это, очевидно, результат дополнительного понижения локальной симметрии V³⁺-вмещающих октаэдров и, соответственно, дополнительного расщепления триплетных уровней ³T₂(³F) и ³T₁(³P) на дублетный ³E и синглетный ³A₁ уровни [3]. Аналогичное расщепление широких полос поглощения наблюдалось нами в оптических спектрах четырех образцов цаворитов с разным содержанием примеси вана-

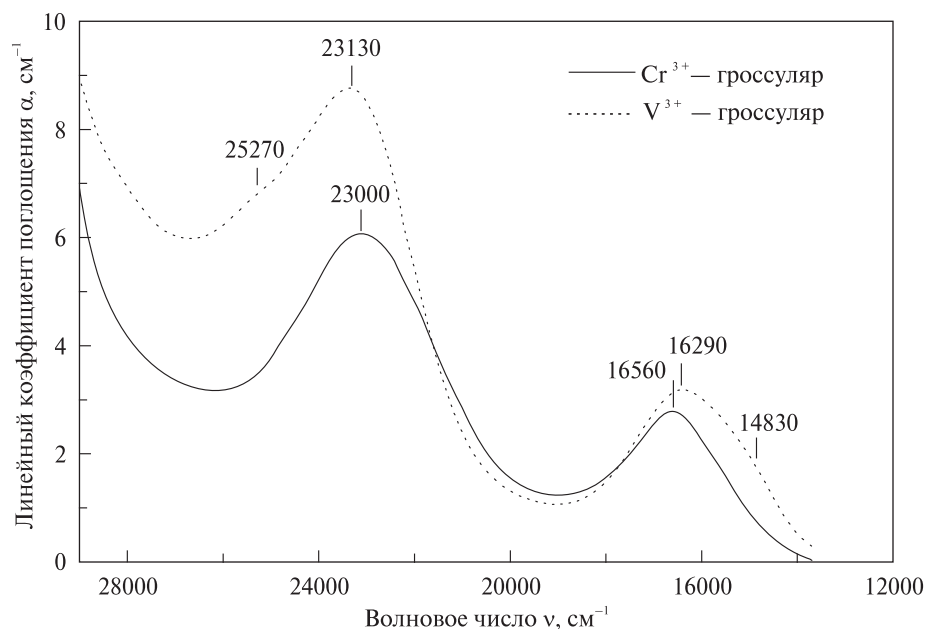


Рис. 4. Оптические спектры поглощенияgrossуляра G-1 (сплошная линия) и цаворита C-1 (пунктирная линия)

дия — от 0,08 до 0,125 а. ф. е. Подчеркнем, что при соотношении концентраций ванадия и хрома в исследованных образцах — от 6,6 до 41,6 — полосы поглощения ионов Cr^{3+} , содержащихся в этих образцах в количестве 0,001—0,012 а. ф. е., в спектрах цаворитов не фиксируются несмотря на более высокое значение молярного коэффициента экстинкции ϵ для полос поглощения Cr^{3+} (по нашим расчетам, $\epsilon_{\text{Cr}^{3+}}/\epsilon_{\text{V}^{3+}} = 4,1$). По этой причине зеленая окраска истинных цаворитов, в том числе изученных нами образцов, обусловлена присутствием ионов V^{3+} , что отмечалось также в работе [22].

Указанное выше существенное различие параметров R-линий излучения ионов Cr^{3+} в спектрах люминесценции пиропов иgrossуляров (табл. 2) оказывается, очевидно, следствием различия структурных и энергетических характеристик Cr^{3+} -вмещающих октаэдрических позиций в магний-алюминиевых и кальций-алюминиевых гранатах. Как следует из данных, приведенных в табл. 4, Cr^{3+} -октаэдры в структурах этих двух минералов заметно отличаются по размерам — локальным расстояниям Cr^{3+} — лиганды ($R_{\text{Cr}^{3+}-\text{O}}^{\text{loc}}$) и, соответственно, по величине силы кристаллического поля Dq для ионов Cr^{3+} в этих позициях. Локальная симметрия октаэдрических позиций в структурах пироба иgrossуляра (пространственная группа симметрии $Ia3d$) одинакова и описывается точечной группой (C_{3i}). В то же время характер искажения октаэдров различен: в пироповой структуре окта-

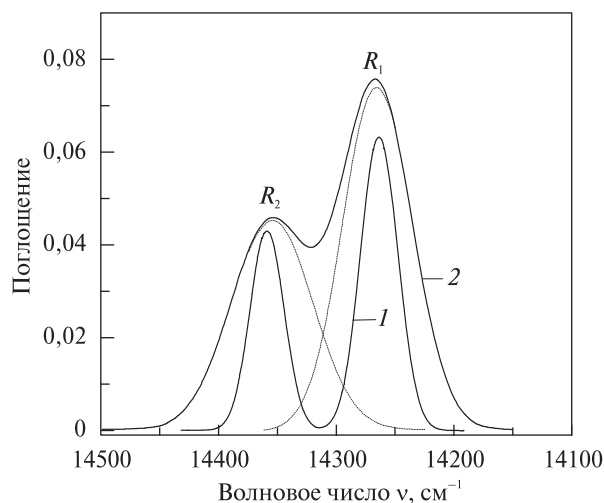


Рис. 5. R-линии поглощения ионов Cr^{3+} в оптических спектрахgrossуляра G-1 ($X_{\text{Cr}^{3+}} = 0,012$ мол. %) (1) и уваровита 56д ($X_{\text{Cr}^{3+}} = 0,532$ мол. %) (2). Интенсивность R-линий в спектреgrossуляра увеличена в 10 раз

Таблица 4. Некоторые кристаллохимические и спектроскопические параметры ионов Cr^{3+} в изученных образцах пироба иgrossуляра

Минерал	$X_{\text{Cr}^{3+}}$	$R_{\text{Cr}^{3+}-\text{O}}^{\text{loc}}$, Å	Dq , cm^{-1}	B_{35} , cm^{-1}	Dq/B_{35}
Пироб B006	0,02	1,9442	1800	631 ^a 669 ^b	2,85 2,69
Gроссуляр G-1	0,011	1,9782	1656 ^b 1659 ^г	638 ^b 653 ^г	2,59 2,54

Примечание: а — [15], б — [26], в — настоящая статья, г — [17]

Таблица 5. Зависимость спектрального положения (см^{-1}), полуширины ($FWHM$) и величины расщепления (ΔR) R -линий в оптических спектрах поглощения изученных образцов от содержания Cr^{3+}

Минерал	$X_{\text{Cr}^{3+}}$	R_1		R_2		ΔR (300 К)
		ν	$FWHM$	ν	$FWHM$	
		300 К	77 К	300 К	77 К	
Гроссуляр G-1834	0,01	14250	36,7	14345	33,5	95
Уваровит 56д	0,532	14264	70,2	14355	79,9	91
Уваровит 55д	0,745	14267	68,2	14357	51,4	90

эдры вытянуты вдоль оси $\bar{3}$, а вариабельность октаэдрических углов σ_{ocr^2} [26] составляет от $4,8$ ($^\circ$)² [31] до $4,92$ ($^\circ$)² [23]. В гроссуляре координационные октаэдры несколько сплющены по оси $\bar{3}$, а величина углового искажения σ_{ocr^2} колеблется, по данным разных авторов, от $2,26$ ($^\circ$)² до $2,44$ ($^\circ$)² [13, 31]. Отметим, что в уваровите эта величина составляет $1,4$ ($^\circ$)² [32]. Указанные выше различия в характере и степени искажения координационных Y -октаэдров определяются размерами поделенных (общих для X и Y полиэдров) ребер S и не поделенных ребер U : в пиропсах ребра S короче ребер U , а октаэдрические позиции в гроссулярах вследствие вхождения в X -позиции крупных ионов кальция отличаются большим размером поделенных S -ребер, чем U -ребер.

По мнению авторов работы [31], химические связи в пиропсах, по сравнению с гроссулярами, носят более ионный характер вследствие большего углового искажения всех полиэдров, укорочения S -ребер и, соответственно, увеличения межкатионных $X-U$ расстояний. Этот вывод подтверждается данными работы [24], в которой на основании расчетов спектроскопических параметров ионов Cr^{3+} в (Mg, Ca)-гранатах показано, что замещение ионов магния более крупными ионами кальция ведет к некоторому увеличению ковалентности связей $\text{Cr}-\text{O}$.

В соответствии с диаграммой энергетических уровней конфигурации d^3 (Cr^{3+}) в октаэдрическом поле [16, 28], дублетный уровень 2E_g , с которым связаны узкие R -линии в спектрах поглощения и излучения ионов Cr^{3+} в гранатах, не обнаруживает (или почти не обнаруживает) зависимости от силы кристаллического поля Dq . По крайней мере, сопоставление величины Dq и значений частоты (ν) R_1 -линии в спектрах излучения ионов Cr^{3+} для минералов, различающихся структурными мотивами и характером изоморфного

вхождения ионов Cr^{3+} в их структуры, в целом, казалось бы, подтверждает этот тезис. Например, см^{-1} : в рубине — $Dq = 1815$, $\nu R_1 = 14422$, в берилле — $Dq = 1680$, $\nu R_1 = 14663$, в шпинели — $Dq = 1850$, $\nu R_1 = 14604$, в топазе — $Dq = 1785$, $\nu R_1 = 14654$, в периклазе — $Dq = 1630$, $\nu R_1 = 14325$, в сподумене — $Dq = 1590$, $\nu R_1 = 14507$, в диопсиде — $Dq = 1540$, $\nu R_1 = 14610$. Тем не менее, эксперименты по влиянию давления на спектральные характеристики ионов Cr^{3+} , наиболее детально выполненные для кристаллов рубина, свидетельствуют о "красном сдвиге" R -линий при одновременном увеличении силы кристаллического поля Dq в Cr^{3+} -октаэдрах [6]. В работе [2] отмечается, что такое смещение происходит без изменения локальной симметрии Cr^{3+} -содержащих октаэдрических позиций в структуре рубина. Закономерное смещение R -линий при изменении величины Dq фиксировалось в спектрах излучения Cr^{3+} для изоструктурных шпинелей MgAl_2O_4 и ZnAl_2O_4 [34].

Удается также проследить некоторые закономерности в зависимости спектрального положения R -линий и силы кристаллического поля для ионов Cr^{3+} в октаэдрических позициях минералов с различными кристаллическими структурами. На рис. 6 приведен график такой зависимости для разных минералов, построенный в координатах $Dq - \nu^2 E_g$ по экспериментальным данным авторов настоящей статьи. Энергия уровня $\nu^2 E_g$ рассчитана как средневзвешенное для значений νR_1 и νR_2 . Выделенные на графике тренды рассматриваемой зависимости отражают особенности состава второй координационной сферы ионов Cr^{3+} . В частности, тренд I объединяет фигуративные точки кианита и рубина, внешнесферными катионами для Cr^{3+} -октаэдров служат ионы Al^{3+} . Компактную группу составляют фигуративные точки минералов с ионами Mg^{2+} в качестве катионов второй координаци-

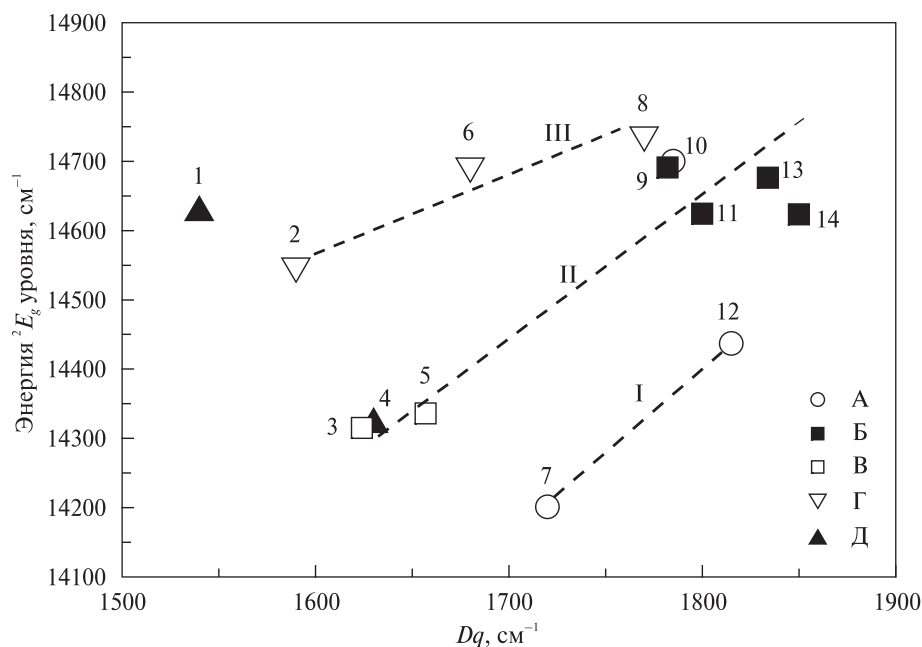


Рис. 6. График зависимости $Dq - \nu^2 E_g$ для Cr^{3+} -содержащих минералов: 1 — диопсид, 2 — сподумен, 3 — уваровит, 4 — периклаз, 5 — гроссулярь, 6 — берилл (изумруд), 7 — кианит, 8 — хризоберилл (александрит), 9 — амезит, 10 — топаз, 11 — пироп, 12 — корунд (рубин), 13 — клинохлор (кеммерерит), 14 — шпинель. Специальными значками обозначены минералы, в кристаллических структурах которых ионы Cr^{3+} имеют в качестве ближайших соседей различные катионы: Al^{3+} (А), Mg^{2+} (Б), Ca^{2+} (В), Li^+ и Be^{2+} (Г); минералы с гетеровалентным замещением $\text{Mg}^{2+} \leftarrow \text{Cr}^{3+}$ (Д). Пояснение в тексте

онной сферы, а тренд II отражает влияние Dq на положение уровня 2E_g при $\text{Mg} \leftrightarrow \text{Ca}$ замещении внешнесферных катионов. И, наконец, тренд III объединяет минералы, в структурах которых роль катионов второй координационной сферы играют ионы легких металлов — Li^+ и Be^{2+} . Влияние химических свойств катионов второй координационной сферы на параметры кристаллического поля, в том числе и величину Dq , связано с изменением эффективного заряда лигандов (в данном случае ионов кислорода) координационного полиэдра, т. е. членом ($Z_L \cdot e^2$) в "каноническом" уравнении, описывающем зависимость Dq от геометрических и энергетических характеристик ближайшего окружения центрального $3d^N$ иона [7]. Поэтому зависимость $Dq - \nu^2 E_g$ имеет сложный характер и может, вероятно, прослеживаться в пределах определенных групп минералов.

Следующая важнейшая характеристика спектра излучения ионов Cr^{3+} — величина расщепления R -линий ($\Delta R = \nu R_2 - \nu R_1$) — также результат комбинированного влияния индивидуальных особенностей атомно-электронной структуры Cr^{3+} -содержащих соединений и минералов. Из посвященной этому вопросу

обширной специальной литературы известно, что расщепление 2E_g -уровня и, соответственно, изменение параметра ΔR спектра излучения Cr^{3+} имеет место под совместным воздействием понижения локальной симметрии координационных октаэдров и спин-орбитального взаимодействия ионов Cr^{3+} [3, 4, 25]. В результате уровень 2E_g расщепляется на два крамеровских дублета $\tilde{E}_{3/2} = \tilde{E}$, $E_{1/2} = 2\tilde{A}$, электронные переходы с которых на основной 4A_2 -уровень вызывают появление узких R -линий излучения.

Рассмотрение приведенных выше данных позволяет заключить, что спектральная позиция R -линий и величина их расщепления в спектрах излучения ионов Cr^{3+} для разных минералов — функция целого ряда присущих конкретным минеральным видам индивидуальных кристаллохимических особенностей, в том числе величины локальных межатомных расстояний $R_{\text{Cr}^{3+}-\text{O}}^{\text{loc}}$, степени ионности — ковалентности связи $\text{Cr}^{3+}-\text{O}$, локальной симметрии и степени ассоциации координационных октаэдров, свойств катионов второй координационной сферы и, наконец, химического типа соединения и его структурного мотива. Отсюда следует, что спектр излучения ионов

Cr^{3+} — спектроскопическая константа каждого минерала и может быть использован (и широко используется в геммологии [19]) в качестве диагностического признака.

Возвращаясь к обсуждению спектров люминесценции ионов Cr^{3+} в изученных гранатах, отметим следующие моменты.

Практически полная идентичность конфигураций спектров излучения Cr^{3+} в магниевых (пиропы) и кальциевых (гроссуляры) гранатах служит свидетельством принадлежности этих минералов к членам (в данном случае — конечным) изовалентного двухкомпонентного твердого раствора замещения.

Различия в спектральных позициях R -линий (νR_1 и νR_2) в спектре излучения Cr^{3+} типа I в пиропе и гроссулярах (в т. ч. цаворита) обусловлены в основном различиями энергетических параметров Cr^{3+} -вмещающих октаэдров, в частности силы кристаллического поля Dq (табл. 4), величина которого в первом приближении связана обратной зависимостью $1/R^5$ с размерами октаэдрических позиций. Длинноволновой ("красный") сдвиг R -линий в спектрах гроссуляров и цаворита ($\approx 300 \text{ см}^{-1}$) относительно позиций этих линий в спектрах пиропов происходит параллельно с длинноволновым смещением (на 1430 см^{-1}) широких полос поглощения спин-разрешенных переходов в спектрах кальций-алюминиевых гранатов и, соответственно, уменьшением величины Dq . Следует, очевидно, признать, что в энергетическом спектре ионов Cr^{3+} "почти независимый от поля" уровень 2E по крайней мере для изоструктурных соединений такую зависимость четко проявляет.

Как уже отмечалось, величина расщепления R -линий (ΔR) определяется прежде всего суммарным влиянием степени понижения (относительно кубической) локальной симметрии Cr^{3+} -вмещающих октаэдров и спин-орбитальной компоненты. В нашем случае последний параметр — константа, и установленное для пиропов и гроссуляров существенное (в полтора раза) различие значений ΔR должно быть связано с разной степенью искаженности координационных октаэдров в их структурах. Из приведенных выше данных по геометрическим особенностям Cr^{3+} -октаэдров в пиропе и гроссуляре следует, что в обоих минералах все межатомные расстояния центральный атом — лиганды не обнаруживают отклонений, а некоторая угловая деформация

октаэдров (вытянутость в пиропе и сплюснутость в гроссуляре) связана со слабым их тригональным искажением вдоль оси $\bar{3}$. Согласно теории КП [33], при тригональном искажении координационных октаэдров характер такого искажения — вытянутость или сжатие вдоль тройной оси — приводит к изменению знака и величины параметра тригонального искажения $Dt(v')$ — с положительного при удлинении октаэдра на отрицательный при его сжатии. При этом порядок компонентов расщепления энергетических уровней 4T_2 и 4T_1 , в частности уровней 4E и 4A , в "сжатом" октаэдре может меняться; это относится и к расщепленным компонентам 2E -уровня — \bar{E} и $2\bar{A}$. Подобная трансформация энергетического спектра Cr^{3+} способствует дополнительному увеличению ΔR (что показано на примере рубина и изумруда [3]) и может, вероятно, обусловить разное значение ΔR в спектрах излучения Cr^{3+} в пиропе и гроссулярах.

Однако более приемлемой, по нашему мнению, причиной дополнительного понижения локальной симметрии октаэдрических позиций в структуре этих гранатов и, соответственно, увеличения расщепления R -линий в спектрах гроссуляров может быть присутствие ОН-анионов в лигандном окружении ионов Cr^{3+} . Известно [27], что среди минералов группы гранатов именно для кальциевых разновидностей, в том числе гроссуляров и уваровитов, наиболее характерно присутствие "примесных" водород-кислородных группировок вплоть до образования самостоятельных минеральных видов — членов изоморфного ряда $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ — $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$. Наиболее распространенный и экспериментально обоснованный механизм вхождения воды в гранатовую структуру — замещение $\text{SiO}_4 \leftarrow \text{O}_4\text{H}_4$. При этом, на основании большого числа полос и разнообразия их комбинаций в ИК-спектрах гроссуляров, предполагается замещение $\text{O} \leftarrow \text{OH}$ и в других структурных позициях [18, 27]. В частности, согласно ЯМР-исследованию гроссуляров из Асбестос и Танзании, ИК-спектры которых аналогичны таковым для изученных нами образцов G -1 и C -1 [1, 27], для первого характерно присутствие примесных четырехпротонного O_4H_4 ($\text{H} - \text{H} = 2,16 \text{ \AA}$) и двухпротонного ($\text{H} - \text{H} = 1,69 \text{ \AA}$) H -кластеров, а во втором преобладает двухпротонный H -кластер [8]. Присутствие O_4H_4 и, очевидно, других ОН-группировок (кластеров) отмеча-

лось в высокохромистых членах изоморфного ряда гроссуляры — уваровиты [32], в структурах которых локальная симметрия индивидуальных Cr^{3+} -октаэдров понижена до триклинной $I\bar{1}$. Напомним, что величина ΔR в оптических спектрах этих гранатов достигает $100\text{--}106\text{ см}^{-1}$ [6, 32].

Как отмечено выше, в гроссулярах *G-1* и *C-1* (цаворит) выявлено несколько структурно неэквивалентных октаэдрических центров излучения ионов Cr^{3+} (табл. 1), образование которых вызвано, скорее всего, различным положением ОН-лигандов в координационном октаэдре.

Центр типа I, характеризующийся максимальной относительной интенсивностью *R*-линий (основной центр излучения), представлен, вероятно, Cr^{3+} -вмещающим октаэдром, связанным общим кислородом с наиболее распространенным в гранитовых гранатах четырехпротонным кластером O_4H_4 , а центры II и III типов связаны с октаэдрически координированными ионами Cr^{3+} , имеющими в ближайшем окружении один или два ОН-лиганда в других кислородных позициях. Такое предположение подтверждается результатами ИК-исследования Cr^{3+} - и V^{3+} -содержащих гроссуляров [27]: эти образцы характеризуются наиболее сложными (мультиполосными) ИК-спектрами, свидетельствующими о разнообразии неэквивалентных структурных позиций гидроксил-ионов.

Присутствие небольшого количества воды (0,03 вес. %) в пиропе *B006* и наличие в его ИК-спектре полосы $\approx 3630\text{ см}^{-1}$, приписываемой ОН-валентным колебаниям в гидрогранатовом комплексе O_4H_4 [15], является, вероятно, причиной образования в кристаллической структуре этого образца центров Cr^{3+} типа II (табл. 1).

Отметим, что величина ΔR для всех выявленных типов центров излучения Cr^{3+} как в спектрах гроссуляров ($92\text{--}93\text{ см}^{-1}$), так и пиропов ($62\text{--}63\text{ см}^{-1}$) одинакова. Аналогичная ситуация имеет место в Cr^{3+} -содержащих топазах, в которых установлено присутствие также трех типов структурно неэквивалентных октаэдрических центров излучения ионов Cr^{3+} , отличающихся деталями лигандного окружения — $\text{O}_4(\text{OH}, \text{F})_2$ [30]. Хотя *R*-линии этих центров несколько различаются спектральным положением, величина расщепления ΔR для всех типов центров остается постоянной — 91 см^{-1} . Следует к этому добавить, что в активированных хромом кристаллах MgO , в которых кроме основного высокосимметричного кубического центра Cr^{3+} , дающего в спектре излучения только одну *R*-линию (нулевое расщепление), образуются и низкосимметричные Cr^{3+} -центры (наличие в кристаллах периклаза вакансий Mg^{2+} обуславливает в зависимости от их пространственного расположения относительно ионов Cr^{3+} кристаллические поля тетрагональной и ромбической симметрии). В спектрах люминесценции эти низкосимметричные центры дают две пары менее интенсивных *R*-линий с практически одинаковым значением расщепления ΔR порядка 93 см^{-1} [12]. В этой связи следует предположить, что для ионов трехвалентного хрома, возможно, существует определенный предельный уровень понижения локальной симметрии Cr^{3+} -октаэдров, ниже которого нарушается линейная зависимость ΔR — симметрия центра.

Авторы искренне благодарны Ч.А. Гайгеру за образец синтетического пиропы B006, М. Андруту за спектры поглощения изученных гроссуляра и уваровитов в области R-линий, а также М.Н. Тарану за измерение оптического спектра цаворита.

1. Вишневицкий А.А., Мацюк С.С., Симоненко К.В. Кристаллохимические особенности ванадийсодержащих гроссуляров из Кении (по данным оптической и FTIR-спектроскопии) // Тез. V Междунар. симп. "Минералогические музеи", С.-Петербург, 2005 г. — СПб. : Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2005. — С. 241—243.
2. Каплянский А.А., Пржевульский А.К. Пьезоспектроскопический эффект в кристаллах рубина // Докл. АН СССР. — 1962. — 142. — С. 313—316.
3. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. — М. : Наука, 1976. — 266 с.
4. Таращан А.Н. Люминесценция минералов. — Киев : Наук. думка, 1978. — 296 с.
5. Физика лазерных кристаллов. — М. : Наука, 1986. — 272 с.
6. Andrut M., Wildner M. The crystal chemistry of birefringent natural uvarovites : Pt. I. Optical investigations and UV-VIS-IR absorption spectroscopy // Amer. Miner. — 2001. — 86. — P. 1219—1230.
7. Burns R.G. Mineralogical application of crystal field theory. — Cambridge Univ. Press, 1993. — 550 p.

8. Cho H., Rossman G.R. Single-crystal NMR studies of low-concentration hydrous species in minerals // Amer. Miner. — 1993. — **78**. — P. 1149—1164.
9. Czaja M. Luminescencja jonów chromu w naturalnych krzemianach. — Wydawn : Uniw. Śląsk., Katowice, 2002. — 82 s.
10. Czaja M., Mazurak Z. Crystal-field analysis of Cr³⁺ in grossular Ca₃Al₂(SiO₄)₃ // Opt. materials. — 1994. — **3**. — P. 95—98.
11. Deutschbein O. Die Linienhafte Emission der Chromphosphore // Ann. Phys. — 1932. — **14**. — P. 729—754.
12. Fairbank W.M., Klauminzer G.K. Tetragonal-field splitting of levels in MgO : Cr³⁺ // Phys. Rev. B. — 1973. — **7**. — P. 500—510.
13. Geiger C.A. Spectroscopic investigations relating to the structural, crystal-chemical and lattice-dynamic properties of (Fe²⁺, Mn²⁺, Mg, Ca)₃Al₂Si₃O₁₂ garnet : A review and analysis // EMU Notes in Mineralogy. Vol. 6. Spectroscopic Methods in Mineralogy. — Budapest : Eötvös Univ. Press, 2004. — P. 589—646.
14. Geiger C.A., Armbruster T. Mn₃Al₂Si₃O₁₂ spessartine and Ca₃Al₂Si₃O₁₂ grossular garnet: structural dynamic and thermodynamic properties // Amer. Miner. — 1997. — **82**. — P. 740—747.
15. Geiger C., Stahl A., Rossman G.R. Single-crystal IR- and UV/VIS-spectroscopic measurements on transition-metal-bearing pyrope : the incorporation of hydroxide in garnet // Eur. J. Mineral. — 2000. — **12**. — P. 259—271.
16. König E., Kremer S. Ligand field energy diagrams. — New York : Acad. Press, 1977. — 237 p.
17. Langer K., Platonov A.N., Matsyuk S.S. Local mean chromium-oxygen distances in Cr³⁺-centred octahedra in natural grossular-uvarovite garnet solid solutions from electronic absorption spectra // Z. Kristallogr. — 2004. — **219**. — P. 272—277.
18. Libowitzky E., Beran A. IR spectroscopic characterization of hydrous species in minerals // EMU Notes in Mineralogy. Vol. 6. Spectroscopic Methods in Mineralogy. — Budapest : Eötvös Univ. Press, 2004. — P. 227—280.
19. Liddicoat R.T. Handbook of Gem Identification. — 12th ed. — Gemol. Inst. of America, 1981.
20. Mazurak Z. Luminescence and excited state ²E decay kinetics of Cr³⁺ in grossular Ca₃Al₂(SiO₄)₃ // Opt. Materials. — 1994. — **3**. — P. 89—93.
21. Mazurak Z., Czaja M. Optical properties of tsavorite Ca₃Al₂(SiO₄)₃: Cr³⁺, V³⁺ from Kenya // J. Luminescence. — 1996. — **65**. — P. 335—340.
22. Muije P., Muije C., Muije L. Colorless and green grossularite from Tanzania // Gems and Gemol. — 1979. — **16**, No 6. — P. 162—173.
23. Pavese A., Artioli G., Prencipe M. X-ray single-crystal diffraction study of pyrope in the temperature range 30—973 K // Amer. Miner. — 1995. — **80**. — P. 457—464.
24. Platonov A.N., Langer K., Matsyuk S.S. Crystal field and covalency of octahedral chromium in natural ¹⁸(Mg_{1-x}Ca_x)₃¹⁶(Al_{0.67}Cr_{0.33})₂Si₃O₁₂ garnets from upper mantle rocks // Phys. and Chem. Minerals. — 2008. — **35**. — P. 331—337.
25. Reisen H., Krautz E., Dubicki L. Luminescence and excitation line narrowing in tetragonal Cr³⁺ complexes // J. Luminescence. — 1989. — **44**. — P. 97—103.
26. Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H. Quadratic elongation: a quantitative measure of distortion of coordination polyhedra // Science. — 1971. — **172**. — P. 567—570.
27. Rossman G.R., Aines R.D. The hydrous components in garnets: Grossular-hydrogrossular // Amer. Miner. — 1991. — **76**. — P. 1153—1164.
28. Tanabe Y., Sugano S. On the absorption spectra of complex ions // J. Phys. Soc. Jap. — 1954. — **9**. — P. 753—766.
29. Taran M.N., Langer K., Geiger G.A. Single-crystal electronic absorption spectroscopy of synthetic chromium-, cobalt-, and vanadium-bearing pyropes at different temperatures and pressures // Phys. and Chem. Minerals. — 2002. — **29**. — P. 362—368.
30. Tarashchan A.N., Taran M.N., Rager H., Iwanuch W. Luminescence spectroscopic study of Cr³⁺ in Brazilian topazes from Ouro Preto // Ibid. — 2006. — **32**. — P. 679—690.
31. Ungaretti L., Leona M., Merli M., Oberti R. Non-ideal solid solution in garnets: crystal-structure evidence and modeling // Eur. J. Mineral. — 1995. — **7**. — P. 1299—1312.
32. Wildner M., Andrut M. The crystal chemistry of birefringent natural uvarovites. Pt II : Single-crystal X-ray structures // Amer. Miner. — 2001. — **86**. — P. 1231—1251.
33. Wildner M., Andrut M., Rudowicz C.Z. Optical absorption spectroscopy in geosciences. Pt I : Basic concepts of crystal field theory // EMU Notes in Mineralogy. Vol. 6. Spectroscopic Methods in Mineralogy. — Budapest : Eötvös Univ. Press, 2004. — P. 93—144.
34. Wood D.L., Imbusch G.F., Macfarlane R.M. et al. Optical spectrum of Cr³⁺ ions in spinels // J. Chem. Phys. — 1968. — **48**. — P. 5255—5263.

Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН України, Київ

Поступила 15.04.2009

РЕЗЮМЕ. Під час вивчення фотолумінесценції низькохромистих піропів та grosулярів (у тому числі й цаворитів) встановлено декілька структурно нееквівалентних центрів випромінювання Cr³⁺. Спектральне положення (ν) і величина розщеплення (ΔR) R-ліній цих центрів у спектрах лумінесценції grosулярів і піропів істотно

різні. Спектроскопічні параметри основного типу центрів (тип I) в піропі і гроссулярі, відповідно, дорівнюють, cm^{-1} : $\nu R_1 = 14592$, $\nu R_2 = 14655$, $\Delta R = 63$ і $R_1 = 14290$, $\nu R_2 = 14382$, $\Delta R = 92$. Така різниця в спектральному положенні R-ліній пояснюється значною відмінністю параметрів кристалічного поля Cr^{3+} у вивчених мінералах. З іншого боку, зростання величини ΔR , так само як і формування декількох нееквівалентних центрів випромінювання Cr^{3+} в обох типах гранатів зумовлено, найвірогідніше, заміщенням $\text{OH} \rightarrow \text{O}$ (особливо в гроссулярах) у різних структурних позиціях.

SUMMARY. Several non-equivalent Cr^{3+} emission centers were revealed when studying photoluminescence of low-chromium pyropes and grossulars (including tzavorites). The spectral position (ν) and splitting value (ΔR) of R-lines of these centers in the emission spectra of grossulars are quite different as compared with the pyrope spectra. The spectroscopic parameters of the main type of centers in pyropes and grossulars (type I) are as follows, cm^{-1} : $\nu R_1 = 14592$, $\nu R_2 = 14655$, $\Delta R = 63$ and $R_1 = 14290$, $\nu R_2 = 14382$, $\Delta R = 92$, respectively. The differences in spectral position of R-lines in the spectra of the above garnets one can explain by a significant difference of the crystal field parameters of Cr^{3+} in the studied minerals. On the other hand, the increasing of ΔR value in the grossular spectra, as well as the formation of several non-equivalent Cr^{3+} emission centers in both garnets are caused most probably by $\text{OH} \rightarrow \text{O}$ substitution (especially in grossulars) in different structure sites.