

“ОЛЕКСАНДРИТОВИЙ” ЕФЕКТ У ГРАНАТАХ ПІРОП-СПЕСАРТИНОВОГО СКЛАДУ

Методами оптичної спектроскопії та мікрозондового аналізу досліджено гранати піроп-спесартинового ряду з “олександритовим” ефектом. Установлено, що цей феномен обумовлений незвичайним поєднанням та співвідношенням в них оптично активних центрів Mn^{2+}_{VIII} , V^{3+}_{VI} , Cr^{3+}_{VI} та Fe спільно з короткохвильовим положенням краю смуги переносу заряду $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$.

На цей час природа “олександритового” ефекту (зміна забарвлення мінералу з блакитно-зеленого при денному освітленні на червоно-фіолетове при штучному) вивчена для багатьох природних мінералів, у тому числі для представників групи гранату [5—7, 10 та ін.]. Загальновідомо, що цей ефект пов’язаний з рівноінтенсивним пропусканням у синьо-зеленій та червоній ділянках спектра. Проте чинники, які його зумовлюють, практично в кожному конкретному випадку є різними.

Уперше суттєво Mn-вмісні гранати з “олександритовим” ефектом були виявлені у 1980-х роках у розсипищах Шрі-Ланки [1, 2]. Дещо пізніше подібні спесартини були встановлені в алювіальних відкладах на території Кенії та північно-східної Танзанії [3, 8, 9]. В обох випадках корінні джерела цих гранатів невідомі. До останнього часу остаточно нез’ясованою залишається природа зміни їх забарвлення, яку різні дослідники, залежно від наявного матеріалу, інтерпретують по-різному.

З огляду на викладене, ми зробили спробу визначити причини, що зумовлюють указаний феномен у Mn-гранатах. Для цього методами оптичної спектроскопії були детально вивчені три зразки піроп-спесартину, в яких забарвлення з сіро-зеленого в умовах денного освітлення змінюється на сірувато-червоне під час штучного. Місце походження зразків — одне з розсипних проявів коштовних каменів на території Національного парку Тсаво (південно-східна Кенія).

За хімічним складом (див. таблицю) вивчені гранати належать до піроп-спесартинового ряду з незначною домішкою grosularового, альмандинового, голдманітового та уваровітового компонентів. З інших особливостей слід звернути увагу на достатньо високий вміст у проаналізованих зразках ванадію (V_2O_5 — 0,28—0,49 %) та дещо нижчий, проте стабільний — хрому (Cr_2O_3 — 0,13—0,18 %).

Згідно з оптичними спектрами поглинання (рис. 1), забарвлення гранатів зумовлене іонами Mn^{2+}_{VIII} (смуги по-

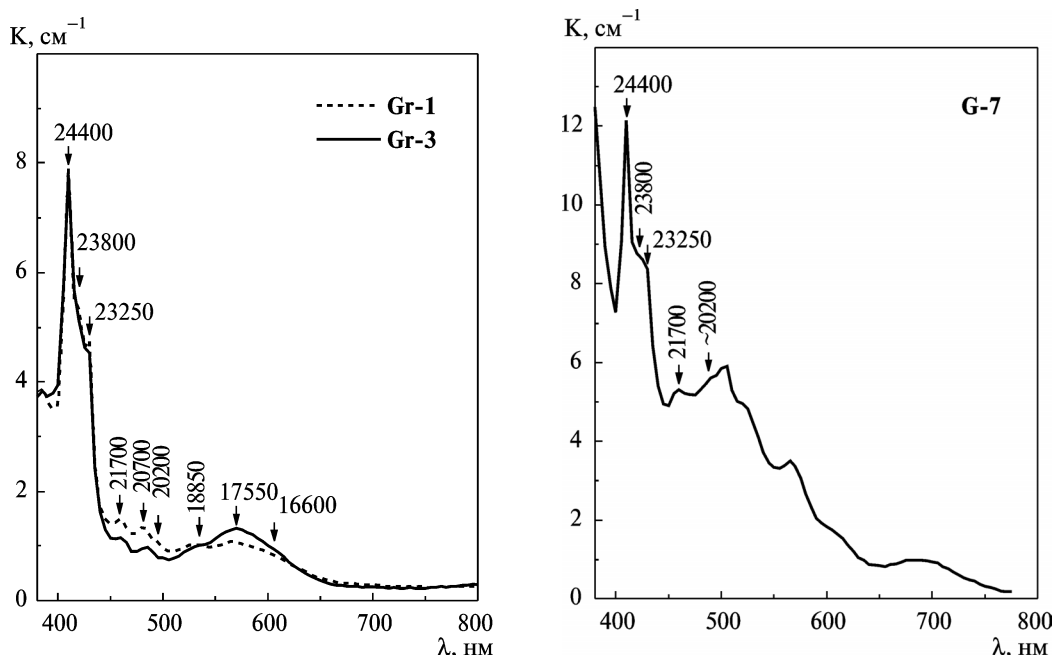


Рис. 1. Оптичні спектри поглинання гранатів ($t = 1$ см) піроп-спесартинового ряду з “олександритовим” ефектом (Кенія)

Рис. 2. Оптичний спектр поглинання густо-рожевого гранату ($t = 1$ см) спесартин-альмандинового ряду (MnO — 22,57 %, FeO — 20,28, Fe₂O₃ — 0,1 %), Росія, Карелія

Хімічний склад піроп-спесартинів з “олександритовим” ефектом за даними мікрозондового аналізу (%)

Номер зразка	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Сума
Gr-1	37,31	0,15	20,69	0,13	0,28	1,55	29,85	6,33	3,72	100,01
Gr-2	37,73	0,08	20,96	0,13	0,37	2,00	28,46	8,26	2,01	100,00
Gr-3	38,26	0,25	21,19	0,18	0,49	1,61	26,37	9,99	1,66	100,00

глинання 24 400, 23 800, 23 250, 21 700, 20 700, 20 200 та 18 850 см⁻¹), V_{VI}³⁺ та Cr_{VI}³⁺. З останніх сильніше впливає на забарвлення піроп-спесартинів наявність іонів V_{VI}³⁺, які зумовлюють смугу поглинання 17 550 см⁻¹. Слабка смуга поглинання ~16 600 см⁻¹ може так само бути пов’язана з іонами V_{VI}³⁺, які знаходяться в октаедрах з порушеною симетрією, проте це потребує спеціального розгляду.

У вивчених гранатах рівноінтенсивне пропускання в синьо-зеленій та червоній ділянках спектра зумовлене співвідношенням перелічених вище оптично активних центрів і незвичайно короткохвильовим положенням краю смуги переносу заряду O²⁻ → Fe³⁺. У зв’язку з цим з великою часткою ймовірності можна припустити, що на відміну від поширених гранатів спесартин-альмандинового ряду (рис. 2) [4], у вивчених піроп-спесартинах концентрація іонів Fe³⁺ вкрай невелика і має фонові значення. Крім того, залізо (до 2 % у перерахунку на FeO), що зафіксовано у досліджуваних зразках під час електронно-зондового мікроаналізу, знаходиться у двовалентному стані й на забарвлення гранатів істотно не впливає.

Отже, з огляду на вищевикладене можна дійти висновку, що “олександритовий” ефект у вивчених гранатах піроп-спесартинового ряду обумовлений незвичайним поєднанням та співвідношенням у них оптично активних центрів Mn_{VIII}^{2+} , V_{VI}^{3+} , Cr_{VI}^{3+} та Fe_{VI}^{3+} разом із короткохвильовим положенням краю смуги переносу заряду $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$.

Ще одним результатом проведеного дослідження, на який варто звернути увагу, є те, що наочно встановлена можливість ізоморфної змішуваності в ряду піроп — спесартин, яка тривалий час підлягала сумніву.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Bank H.* Changierender Granat (mit Farbwexel) für Alexandrit ausgegeben // *Z. Dtsch. Gemmol. Ges.* — 1979. — **28**, № 1. — P. 41—42.
2. *Bank H., Maes J.* Grünblau-rot changierender Granat aus Ceylon als Alexandrit angegeben // *Ibid.* — 1977. — **26**, № 4. — P. 226.
3. *Manson D.V., Stockton C.M.* Pyrope-spessartine garnets with unusual color behavior // *Gems and Gemol.* — 1984. — **20**, № 4. — P. 200—207.
4. *Мацюк С.С., Цвелодуб І.Ф., Бугаєнко В.Н.* Оптические спектры и окраска Mn-содержащих гранатов // *Минерал. журн.* — 1999. — **21**, № 1. — С. 44—59.
5. *Мацюк С.С., Зинчук Н. Н.* Оптическая спектроскопия минералов верхней мантии. — М.: Недра, 2001. — 428 с.
6. *Платонов А.Н.* Природа окраски минералов. — Киев: Наук. думка, 1976. — 284 с.
7. *Schmetzer K.* Der Alexandrit-Effekt in Festkörpern // *Naturwissenschaften.* — 1978. — **65**, № 11. — P. 592.
8. *Schmetzer K.* Ein ungewöhnlicher Granat aus dem Umba-Tal, Tansaniya // *Z. Dtsch. Gemmol. Ges.* — 1982. — **31**, N 1/2. — P. 59—64.
9. *Schmetzer K., Bank H.* Garnets from Umba Valley, Tansania — members of the solid solution series pyrope-spessartine // *N. Jahrb. Miner. Monatsh.* — 1981. — N 8. — P. 349—354.
10. *Schmetzer K., Bank H., Gübelin E.* The alexandrite effect in minerals: chrysoberyl, garnet, corundum, fluorite // *Neues Jahr. Mineral. Abh.* — 1990. — **138**, N 2. — P. 147—164.

The pyrope-spessartine garnets with “alexandrite” effect were studied by optical spectroscopy and microprobe analysis methods. It was shown that color change phenomenon in studied samples is caused by unusual combination and ratio of Mn_{VIII}^{2+} , V_{VI}^{3+} , Cr_{VI}^{3+} and Fe_{VI}^{3+} ions together with short-wave position of charge-transfer $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ band.

Надійшла 30.03.2007