

УДК 546.711 : 549.623.5 : (544.174.2 + 535.37)

А.Н. Платонов, В.М. Хоменко, А.Н. Таращан

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семененко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: platonov@i.com.ua

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА В СЛЮДАХ

Методами оптической спектроскопии и люминесценции изучены образцы Mn^{3+} -содержащих разновидностей фенгитов (алургитов), мусковитов и лепидолитов, а также образцы Mn^{2+} -содержащих слюд — широзулита и манганофиллита. Поляризованные оптические спектры алургитов и Mn^{3+} -мусковитов характеризуются наличием четырех полос поглощения ионов Mn^{3+} , спектральная позиция которых близка к таковой в спектрах поглощения других минералов, окрашенных этими ионами, — берилла-морганита, клиноцоизита, цоизита-тулита, турмалина-эльбаита, эпидота-пьемонтита, монтмориллонита и т. д. Средние значения энергии полос поглощения ионов Mn^{3+} в оптических спектрах алургита $Al-Sw$ — $\nu_1 = 10700$ cm^{-1} , $\nu_2 = 17550$, $\nu_3 = 19800$ и $\nu_4 = 22450$ cm^{-1} , а в спектрах Mn^{3+} -мусковита $GRR-727$ — $\nu_1 = 10300$ cm^{-1} , $\nu_2 = 17750$, $\nu_3 = 19950$, $\nu_4 = 22450$ cm^{-1} . Спектры поглощения лепидолитов аналогичны спектрам алургитов, средние значения энергии полос в них составляют: $\nu_1 = 12370$ cm^{-1} , $\nu_2 = 17600$, $\nu_3 = 19940$, $\nu_4 = 22440$ cm^{-1} . Существенной отличительной особенностью спектров Mn^{3+} в лепидолитах является более высокое (12370 cm^{-1} против 10300 в спектрах алургитов) значение энергии ν_1 -полосы. Для спектров поглощения алургитов, полученных при трех ориентациях вектора поляризованного света — $E \parallel Np$ ($\parallel c$), $E \parallel Nm$ ($\perp c$) и $E \parallel Ng$ ($\perp c$), проанализированы ориентационные зависимости полос ν_1 – ν_4 ионов Mn^{3+} . В соответствии с правилами отбора эти полосы поглощения отнесены к электронным переходам ${}^5B \rightarrow {}^5A$ и ${}^5B \rightarrow {}^5B$ в ионах Mn^{3+} , находящихся в октаэдрическом кристаллическом поле локальной симметрии C_2 (позиция $M2$ в структуре слюды). На примере спектра поглощения ионов Mn^{3+} в полилитоните рассмотрено влияние ионов лития на спектроскопические параметры Mn^{3+} -содержащих слюд. В спектре поглощения широзулита наблюдаются восемь слабых узких полос ионов ${}^VI Mn^{2+}$ и ${}^{IV} Fe^{3+}$, наложенных на интенсивный край полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, а в спектре манганофиллита ($E \perp c$) на крутом склоне полосы $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ фиксируются лишь слабые перегибы в районе предполагаемых узких полос поглощения, соответствующих переходам на уровни ${}^4A, {}^4E({}^4G)$ и ${}^4T_2({}^4D)$ в ионах ${}^VI Mn^{2+}$ и ${}^{IV} Fe^{3+}$. На основе анализа оригинальных спектров возбуждения люминесценции (Mn^{2+} , Fe^{3+})-содержащих синтетических флогопитов выполнено отнесение полос поглощения в спектрах широзулита и манганофиллита к конкретным электронным переходам в ионах ${}^VI Mn^{2+}$ и ${}^{IV} Fe^{3+}$. Обсуждаются механизмы образования обменно-связанных пар ${}^VI Mn^{2+}$ и ${}^{IV} Fe^{3+}$ в структуре слюд. Слабые полосы излучения ионов ${}^VI Mn^{2+}$ при 570 нм в спектрах рентгенолюминесценции выявлены в ограниченном числе изученных образцов слюд, что позволяет предположить преимущественно трехвалентное состояние приреси марганца в изученных мусковитах и лепидолитах.

Введение. Марганец в виде ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} относится к числу постоянных изоморфных примесей в природных слоистых силикатах, в том числе в слюдах, где в некоторых минеральных видах он играет роль видообразующего элемента. В качестве примеров отметим такие триоктаэдрические слюды, как норришит $KLiMn^{3+}_2Si_4O_{12}$, марганцевые аналоги

флогопита — широзулит $KMn^{2+}_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ и цинвальдита — масутомилит $K(LiAlMn^{2+})Si_3AlO_{10}F_2$, содержащий от 1,0 до 1,5 ф. ед. Mn^{2+} (до 8 % MnO), а также монтдорит $(K, Na)_2(Fe^{2+}, Mn, Mg, Ti, Al)_5Si_8O_{20}(F, OH)_4$ и хендриксит $K(Zn, Mg, Mn^{2+})_3Si_3AlO_{10}(OH)_2$, содержащие от 9 до 13 % оксида марганца [5]. В более распространенных слюдах — мусковите и флогопите — содержание марганца достигает 1,5 % MnO в первом (разновидность алургит) и до 20 — во втором (манганофил-

© А.Н. ПЛАТОНОВ, В.М. ХОМЕНКО,
А.Н. ТАРАЩАН, 2012

лит). В лепидолитах максимальное содержание марганца составляет около 6 % MnO.

Интересным и малоизученным направлением кристаллохимии слюд является изучение характера распределения разновалентных ионов марганца в минералах этой группы в зависимости от комбинации видообразующих катионов. Так, фиксируемая по данным полных химических анализов высокая степень окисленности изоморфной примеси марганца в литиевых слюдах может быть обусловлена необходимостью компенсации заряда слюдяного пакета при вхождении одновалентных ионов Li^+ в позиции октаэдрического слоя (дополнительно к параллельному замещению $Al^{3+} \leftarrow Si^{4+}$ в тетраэдрическом слое). Не случайно многие литийсодержащие минералы редкометалльных дифференцированных пегматитов (бериллы, сподумены, турмалины-эльбаиты и, конечно же, слюды) обладают характерной розовой, сиреневой, пурпурной, лиловой и фиолетовой окраской, вызванной одним из наиболее известных хромофоров минерального мира — ионами трехвалентного марганца.

Возможное вхождение Mn^{3+} в октаэдрические позиции магнезиально-железистых слюд компенсируется, как и для других высоковалентных катионов (Fe^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+}), также путем замены части атомов кремния атомами алюминия в тетраэдрическом слое слюдяного пакета.

Благодаря своей привлекательной окраске Mn^{3+} -содержащие слоистые силикаты постоянно находятся в сфере внимания специалистов в области оптической спектроскопии минералов, свидетельством чему служат приведенные в табл. 1 результаты исследования этих объектов, полученные в разное время разными исследователями. В таблицу вошли только те данные, авторы которых однозначно приписали полосы поглощения в спектрах изученных слюд ионам Mn^{3+} . Детальный сравнительный анализ оптических спектров Mn^{3+} -содержащих слюд до сих пор не проводился. Следует также отметить, что розовая окраска марганецсодержащих минералов и слоистых силикатов в том числе, особенно на первых этапах исследования спектров поглощения последних, нередко связывалась с ионами Mn^{2+} , поскольку широкие полосы оптических переходов ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ в ионах Mn^{3+} и ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ в ионах Mn^{2+} весьма близки по энергии (спектральному положению).

Спектроскопические свойства ионов Mn^{2+} в слюдах изучены слабо несмотря на их широкую распространенность в качестве примеси, зачастую значительной (0, n—n %): до настоящего времени имеется лишь несколько работ, в которых приводятся данные об оптических спектрах поглощения и спектрах люминесценции Mn^{2+} в минералах этой группы [1—3, 7, 9, 11, 25, 41, 43]. Наиболее обстоятельное исследование выполнено Г. Смитом с колле-

Таблица 1. Значения энергии полос поглощения ионов Mn^{3+} в оптических спектрах природных слюд (по данным предыдущих исследователей)

Table 1. Energy values of the Mn^{3+} -ions absorption bands in the optical spectra of natural micas (previous published data)

| Минерал | Место отбора | Положение полос поглощения Mn^{3+} , cm^{-1} | | | Источник |
|-----------|------------------------|--|-------------|-------------|----------|
| | | ν_1 | ν_2 | ν_3 | |
| Мусковит | Archer's Post, Кения | 13700 | 18250 | 21850 | [34, 20] |
| | Ultevis, Швеция | 13200 | 18250 | 21850 | [20] |
| | Не указано | — | 17540 | — | [12] |
| | Ю. Дакота, США | — | 18520—17860 | — | [1] |
| Алургит | Minas Gerais, Бразилия | 10200 | 18235 | 21990 | [37] |
| Мусковит | Harding Mine, США | — | 18480 | 21880 | [37] |
| | Забайкалье, Россия | 12200 | 18900 | 22200 | [9] |
| Лепидолит | California, США | 11600 | 16900 | 21500 | [36] |
| | Не указано | 12500 | 17860—18350 | 21980—22200 | [1] |
| Флогопит | Синтетический | 12300 | 19500 | 22400 | [41] |
| Норришит | N.S. Wales, Австралия | — | 17400—19600 | 22500 | [24] |

гами [41], выявившими сложный характер оптических спектров поглощения марганецсодержащих флогопитов, представленных комбинацией полос поглощения октаэдрических ионов Mn^{2+} и тетраэдрических ионов Fe^{3+} . Авторы показали, что значительное увеличение интенсивности полос в поляризации $E \parallel c$ обусловлено образованием в структуре слюды обменно-связанных пар ${}^{IV}Fe^{3+} - {}^{VI}Mn^{2+}$. А.И. Бахтин [1] в спектре поглощения красноватого мангановиллита, содержащего 5,38 MnO, наблюдал в этой же поляризации серию узких полос ${}^{VI}Mn^{2+}$, которые приписал электронным переходам на уровни 4T_1 (18520 cm^{-1}), 4T_2 (21500), ${}^4E, {}^4A_1$ (23810). В отличие от Г. Смита и др. [41], он наблюдал усиление и уширение этих полос в поляризации $E \perp c$ и объяснил эти эффекты обменным взаимодействием между парой ионов Mn^{2+} , расположенных в соседних октаэдрах.

Информация о люминесценции Mn^{2+} в слюдах впервые была приведена в работе И.В. Прокофьева и др. [11]: по аналогии с другими силикатами авторы приписали ионам Mn^{2+} полосе 570 нм в спектрах излучения мусковита. В дальнейшем эта трактовка была принята в качестве основной в работах других исследователей [2, 3], хотя прямой зависимости интенсивности этой полосы от содержания марганца проследить не удалось. При изучении большой коллекции слюд различной генетической принадлежности Г.В. Кузнецовым и А.Н. Тарашаном [3] было также показано, что полосы люминесценции Mn^{2+} при рентгеновском возбуждении наиболее характерны для спектров слюд из редкометалльных месторождений, в основном для мусковитов, реже — лепидолитов, развивающихся по мусковиту. Так же, как и в спектрах поглощения, полосы излучения Mn^{2+} в спектрах рентгенолюминесценции слюд практически всегда сопровождаются полосами излучения ионов ${}^{IV}Fe^{3+}$.

Основная проблема при идентификации полос поглощения ионов Mn^{2+} — низкая интенсивность этих полос, обусловленная запрещенным по спине характером электронных dd -переходов в ионах с конфигурацией $3d^5$ (Mn^{2+} , Fe^{3+}). По данным Р.Г. Бернса [22], молярный коэффициент экстинкции ϵ полос поглощения, связанных со спин-запрещенными переходами, составляет $10^{-1} - 10$ л·моль $^{-1}$ × cm^{-1} . Дополнительные трудности возникают при анализе спектров Mn^{2+} в минералах, со-

держащих примесь ионов ${}^{VI}Fe^{3+}$ и ${}^{IV}Fe^{3+}$, слабые узкие полосы поглощения которых нередко перекрываются с полосами Mn^{2+} .

Несмотря на перечисленные сложности интерпретации, невозможность определения валентного состояния марганца современными локальными методами и недостаточное количество большей частью устаревших данных, полученных с помощью традиционного химического анализа, делают сегодня метод локальной оптической (электронной) спектроскопии ведущим при определении наличия структурной примеси ионов Mn^{3+} в минералах. В данной статье авторами исследованы кристаллохимические аспекты вхождения разновалентных ионов Mn^{3+} , Mn^{2+} в структуру слюд на основании интерпретации и детального сравнительного анализа оригинальных и ранее опубликованных спектров оптического поглощения, люминесценции и состава марганецсодержащих слюд.

Изученные образцы и методика исследования. Объектом наших исследований послужили "классические", известные из минералогических справочников образцы Mn^{3+} -содержащих разновидностей мусковитов — алургитов, обладающих характерной пурпурно-красной (малиновой) окраской, а также избранные образцы Mn^{3+} -содержащих литиевых слюд — мусковитов и лепидолитов из коллекции Т.Н. Шуриги, собранной в процессе многолетнего изучения редкометалльных месторождений. Также нами были исследованы с помощью методов оптической спектроскопии и люминесценции образцы Mn^{2+} -содержащих слюд — широзулита и мангановиллита. Состав изученных образцов с указанием мест (регионов) их отбора приведен в табл. 2.

Состав большинства изученных образцов слюд определяли методом классического "мокрого" анализа в химической лаборатории ВИМСа (Москва, Россия, аналитик С.П. Пурусова) из микронавесок тех же образцов (монофракций) слюд, микрокристаллы из которых использовали при оптико-спектроскопических исследованиях. Содержание щелочных металлов определено там же методом пламенной фотометрии.

Микрозондовые анализы алургитов *Al-Sw* и *Al-P*, лепидолита *VK*, широзулита и мангановиллита выполнены в центральной лаборатории (*ZELMI*) Технического университета Бер-

Таблица 2. Место отбора и катионный состав изученных образцов Mn^{3+} -содержащих слюд (коэффициенты кристаллохимических формул, O = 11)

Table 2. Localities and cation compositions (atoms per formula units, O = 11) of the Mn^{3+} -bearing micas studied

| Номер образца | Место отбора | Катионы, а. ф. е. | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|------------------------|-------------------|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------|------|------|-------|------|------|-------|-------|
| | | Si | Ti | ^{IV} Al | ^{VI} Al | Fe ³⁺ | Fe ²⁺ | Mn | Mg | Ca | Li | K | Na | Rb | Cs |
| <i>Фенгиты и мусковиты</i> | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>Al-Sw</i> | Ultevis, Швеция | 3,23 | 0,04 | 0,77 | 1,59 | 0,17 | N. d. | 0,033 | 0,22 | — | — | 0,92 | 0,57 | — | — |
| <i>Al-P</i> | Piemont, Италия | 3,68 | 0,014 | 0,32 | 1,22 | 0,04 | " | 0,055 | 0,70 | — | — | 0,93 | 0,01 | — | — |
| <i>GRR-727*</i> | Minas Gerais, Бразилия | 3,06 | 0,02 | 0,94 | 1,72 | 0,15 | — | 0,020 | 0,10 | — | — | 0,93 | 0,05 | — | — |
| 100 | Монголия | 2,97 | — | 1,03 | 1,98 | 0,02 | 0,01 | 0,004 | — | 0,02 | 0,01 | 0,80 | 0,07 | 0,09 | 0,01 |
| <i>Лепидолиты</i> | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>VK</i> | В. Казахстан | 3,33 | — | 0,67 | 1,54 | 0,001 | N. d. | 0,053 | — | — | 0,97 | 0,92 | 0,02 | 0,012 | — |
| <i>LX-1</i> | Кольский п-ов, Россия | 3,24 | — | 0,76 | 1,44 | — | — | 0,03 | — | 0,02 | 1,44 | 0,92 | 0,02 | 0,001 | 0,001 |
| <i>IM</i> | Забайкалье, Россия | 3,33 | — | 0,67 | 1,61 | — | — | 0,03 | — | 0,01 | 0,87 | 0,79 | 0,06 | 0,03 | 0,006 |
| <i>SB</i> | В. Саян, Россия | 3,33 | — | 0,67 | 1,47 | 0,008 | — | 0,02 | — | — | 1,20 | 0,89 | 0,02 | 0,07 | 0,01 |
| K-1 | В. Казахстан | 3,26 | — | 0,74 | 1,57 | 0,004 | — | 0,004 | — | 0,02 | 1,00 | 0,90 | 0,05 | 0,04 | 0,01 |
| 31 | В. Саян, Россия | 3,29 | — | 0,71 | 1,40 | 0,01 | — | 0,004 | — | 0,06 | 1,34 | 0,80 | 0,05 | 0,16 | 0,03 |
| <i>Полилитионит</i> | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>MP</i> | Мадагаскар | 3,58 | — | 0,42 | 1,15 | 0,02 | 0,01 | 0,15 | — | — | 1,68 | 0,83 | 0,02 | — | — |
| <i>Широзулит</i> | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>ShJ**</i> | Taguchi m., Япония | 2,54 | 0,04 | 1,46 | 0,29 | N. d. | 0,20 | 1,53 | 0,94 | — | N. d. | 0,90 | 0 | N. d. | N. d. |
| <i>Манганофиллит</i> | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>Man***</i> | Långban, Швеция | 2,88 | 0,04 | 1,12 | 0,13 | N. d. | 0,24 | 0,25 | 2,28 | 0 | N. d. | 0,95 | 0,03 | N. d. | N. d. |

Примечание. * — по данным работы [31], ** — по данным работы [30], *** — 0,02 Ва; N. d. — не определялось.

лина (Германия) на приборе *Camebax Microbeam*. Образцы анализировали в пластинках, подготовленных для спектроскопического изучения. Анализы каждого образца проведены при диаметре электронного зонда 2 мкм и напряжении 15 кВ в трех–шести точках, расположенных в пределах тех участков, где проводились измерения спектров поглощения. В качестве стандартов использовали: рутил — для Ti, шпинель — для Al и Mg, волластонит — для Si и Ca, α-Fe — для Fe, альбит — для Na, ортоклаз — для K, флюорит — для F, чистые металлы — для Mn и Sr.

Пересчет химических анализов на коэффициенты кристаллохимических формул проводили по методу валентностей, при суммарной отрицательной валентности анионного каркаса, равной 22 на половину элементарной ячейки. Данные о содержании химических элементов в тексте, таблицах и на рисунках приведены в виде количества атомов на формульную единицу и обозначены аббревиатурой "а. ф. е."

Спектры оптического поглощения приведенных в табл. 2 образцов марганецсодержа-

щих слюд были измерены на несерийном высокочувствительном микроспектрофотометре [42] при комнатной температуре. Серьезной проблемой в получении оптических спектров поглощения природных слюд является, как правило, слабая прозрачность измеряемых образцов вследствие расщепления их по спайности и сопутствующих этому явлениям внутреннего отражения и интерференции света на тонких спайных слоях. С учетом морфологических особенностей образцов, их слабой прозрачности и слабой цветовой насыщенности часть оптических спектров была получена методом диффузного отражения от поверхностей спайных выколов — кристаллографических плоскостей (001) в диапазоне 350–1000 нм (28600–10000 см⁻¹). Угол падения луча составлял 45° с плоскостью измеряемого образца, вследствие чего оптическая ориентировка спектров является усредненной для оптических осей *Np*, *Nm* и *Ng*. Результирующие спектры были пересчитаны на значения функции Кубелки-Мунка (*K/s*).

Спектры поглощения относительно прозрачных спайных пластинок слюд получены

стандартным способом (на просвет) в том же спектральном интервале. Для части образцов удалось приготовить препараты, параллельные и перпендикулярные плоскости спайности (001), что позволило получить спектры по всем осям оптической индикатрисы. Для других образцов, относительно прозрачных в тонких (до 0,01 мм) препаратах, ориентированных параллельно плоскости спайности, спектры "на просвет" получены в двух поляризациях при $E \perp c$.

Для объективного разложения полученных спектров на элементарные полосы поглощения и более точной оценки спектроскопических параметров (энергии, интенсивности и полуширины) этих полос использовалась программа *Peakfit 4.0 (Jandel Scientific)*. Длинноволновое крыло интенсивного УФ-поглощения, образующее фон для исследуемых спектров в видимой и ближней ИК-областях, моделировалось с помощью одной или двух полос смешанной (Гаусс-Лоренц) формы. Формы полос кристаллического поля в результате разложения неизменно описывались гауссианами или близкими к ним смешанными функциями. Разложение оптических спектров слюд осуществлялось с учетом приемлемой полуширины на полувысоте ($\Delta\nu_{1/2}$) полос dd -переходов в ионах Mn^{3+} [19, 29]. При этом принималось во внимание неизбежное вследствие упомянутых выше эффектов уширение полос поглощения, особенно в спектрах, полученных методом диффузного отражения.

С любезного согласия проф. Дж.Р. Россмана (*Caltech, Pasadena, USA*) нами для сравнения по той же методике были разложены поляризованные оптические спектры поглощения малиново-красного Mn^{3+} -содержащего алургита из *Minas Gerais* (Бразилия), обр. *GRR-727* [37]. Приведенный в табл. 2 состав этого образца взят из работы [31].

Спектры фото-, рентгенолюминесценции и возбуждения люминесценции были получены в Институте геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновского НАН Украины на несерийном спектрофотометрическом оборудовании с использованием оригинальной методики, описаной в работе [15].

Результаты исследования. *Химический состав.* Судя по результатам химических анализов алургитов (табл. 2), последние полностью отвечают определению этой слюды как разновидности марганецсодержащего мусковита с

повышенным содержанием кремния и магния, т. е. фенгита. Оба изученных нами образца представляют упоминаемые в минералогических справочниках (см., например, [5]) типичные проявления, а алургит *Al-P* (Сан Марчель, Пьемонт, Италия) описан классиком минералогии Э.С. Дэна в его знаменитом труде "*Textbook of Mineralogy*" [23].

При пересчете микронзондовых анализов марганецсодержащих слюд на кристаллохимические формулы нами учитывались данные [38] о взаимном буферировании пар разновалентных ионов элементов переменной валентности. В соответствии с экспериментальными результатами, при взаимном нахождении в минералообразующем процессе ионов железа и марганца последний может переходить в трехвалентное состояние только после полного окисления железа до Fe^{3+} . Отметим, что классические химические анализы минералов, в спектрах которых наблюдались типичные полосы Mn^{3+} , в целом подтверждают данную закономерность.

В соответствии с изложенным выше, в приведенных кристаллохимических формулах мусковитов и лепидолитов (табл. 2), в спектрах которых надежно идентифицируются полосы поглощения Mn^{3+} , все железо было пересчитано на Fe^{3+} . При этом марганец может частично присутствовать и в двухвалентной форме. Таким образом, полный набор возможных ионов-хромофоров в этих слюдах включает Mn^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} .

В анализах манганофиллита и ширазулита, спектры которых не содержат полос Mn^{3+} , весь марганец, так же, как и железо, пересчитаны на двухвалентную форму, хотя при этом значительная часть железа может находиться и в форме Fe^{3+} .

В составе обр. *Al-P* весь марганец пересчитан на Mn^{3+} , что хорошо согласуется с результатами "классического" анализа С. Пенфилда (1833) [5], в соответствии с которым алургит из Сан Марчеля содержит 0,04 а. ф. е. Mn^{3+} и 0,01 — Mn^{2+} . Алургит *Al-Sw* из месторождения *Ullevis* (Швеция) содержит, по данным [20], 0,03 а. ф. е. трехвалентного марганца. Образец *GRR-727*, весьма близкий по своей насыщенной красно-пурпурной окраске к рассмотренным выше образцам, отличается от последних "мусковитовым" содержанием кремния: состав этой марганецсодержащей слюды почти идентичен розовому мусковиту из Кении, в

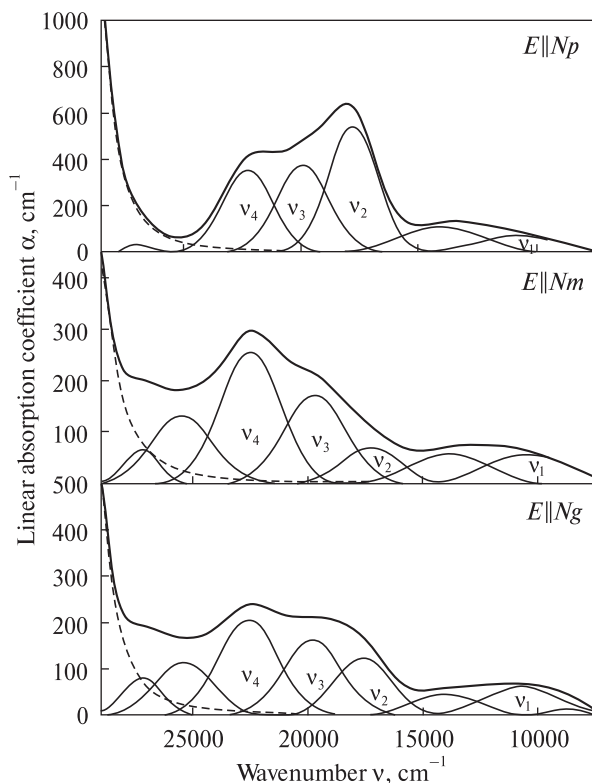


Рис. 1. Поляризованные оптические спектры поглощения Mn^{3+} -содержащего фенгита (алургита) *Al-Sw* из проявления *Ultevis* (Швеция)
 Fig. 1. Polarized optical absorption spectra of Mn^{3+} -bearing phengite (alurgite) *Al-Sw* from *Ultevis* locality (Sweden)

том числе по содержанию примеси Mn^{3+} (0,03 а. ф. е.) [34, 35]. Соответственно, данный образец отнесен нами к Mn^{3+} -содержащим мусковитам.

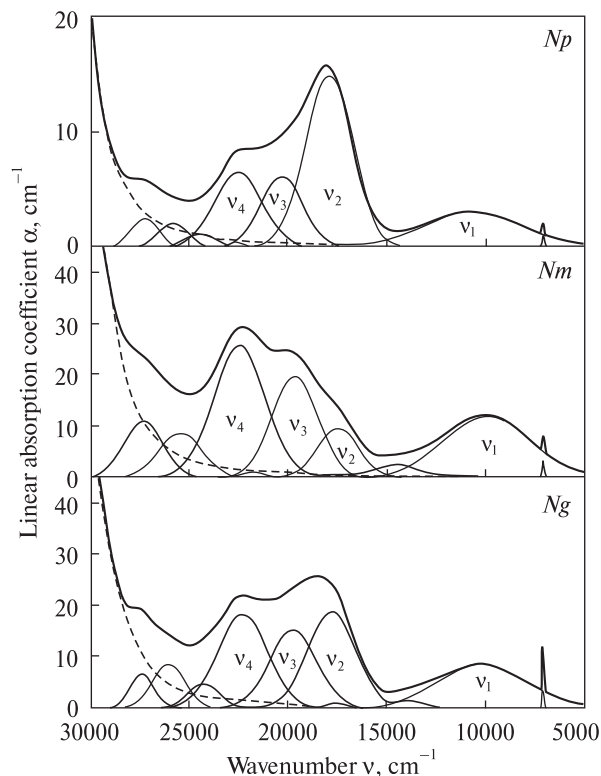


Рис. 2. Поляризованные оптические спектры поглощения Mn^{3+} -содержащего мусковита *GRR-727* из *Minas Gerais* (Бразилия). Снято Дж.Р. Россманом
 Fig. 2. Polarized optical absorption spectra of Mn^{3+} -bearing muscovite *GRR-727* from *Minas Gerais* (Brasil). Measured by G.R. Rossman

Особенностью химизма слюд из редкометалльных месторождений является присутствие в них лития и других редких щелочей — рубидия и цезия, а также отсутствие магния и

Таблица 3. Энергия (ν), полуширины ($\Delta\nu_{1/2}$) и линейные коэффициенты поглощения (α) dd -полос поглощения ионов Mn^{3+} в оптических спектрах фенгитов и мусковитов
 Table 3. Energy (ν), half widths ($\Delta\nu_{1/2}$), and linear absorption coefficients (α) of Mn^{3+} dd -bands in optical absorption spectra of phengites and muscovites

| Образец | Поляризация | Спектроскопические параметры полос поглощения, cm^{-1} | | | | | | | | | | | |
|----------------|-------------------------------|--|-------------------|----------|---------|-------------------|----------|---------|-------------------|----------|---------|-------------------|----------|
| | | ν_1 | $\Delta\nu_{1/2}$ | α | ν_2 | $\Delta\nu_{1/2}$ | α | ν_3 | $\Delta\nu_{1/2}$ | α | ν_4 | $\Delta\nu_{1/2}$ | α |
| <i>Al-Sw</i> | <i>Np</i> ($E \parallel c$) | 10830 | 4000 | 71 | 17800 | 2450 | 547 | 19920 | 2640 | 377 | 22270 | 2530 | 355 |
| | <i>Nm</i> ($E \perp c$) | 10530 | 4110 | 58 | 17260 | 2940 | 70 | 19700 | 2790 | 172 | 22510 | 3080 | 256 |
| | <i>Ng</i> ($E \perp c$) | 10730 | 3890 | 62 | 17590 | 2840 | 119 | 19760 | 3040 | 164 | 22570 | 3090 | 210 |
| <i>GRR-727</i> | <i>Np</i> ($E \parallel c$) | 10680 | 5700 | 2,97 | 17920 | 2790 | 14,9 | 20350 | 2530 | 6,3 | 22540 | 2630 | 6,5 |
| | <i>Nm</i> ($E \perp c$) | 10000 | 4600 | 12 | 17490 | 2410 | 9,7 | 19690 | 2730 | 19,8 | 22500 | 3050 | 25,6 |
| | <i>Ng</i> ($E \perp c$) | 10200 | 5200 | 8,3 | 17810 | 2850 | 18,8 | 19780 | 2840 | 15,1 | 22330 | 2980 | 18,3 |
| <i>Al-P</i> | $E \perp c$ | 10300 | 4100 | 16 | 17660 | 2700 | 30 | 20590 | 2270 | 30 | 22440 | 2400 | 48 |
| 100 | ($E \perp c$) | 12460 | 3390 | 0,14 | 17480 | 2290 | 0,23 | 18210 | 2310 | 0,43 | 22180 | 3070 | 0,73 |

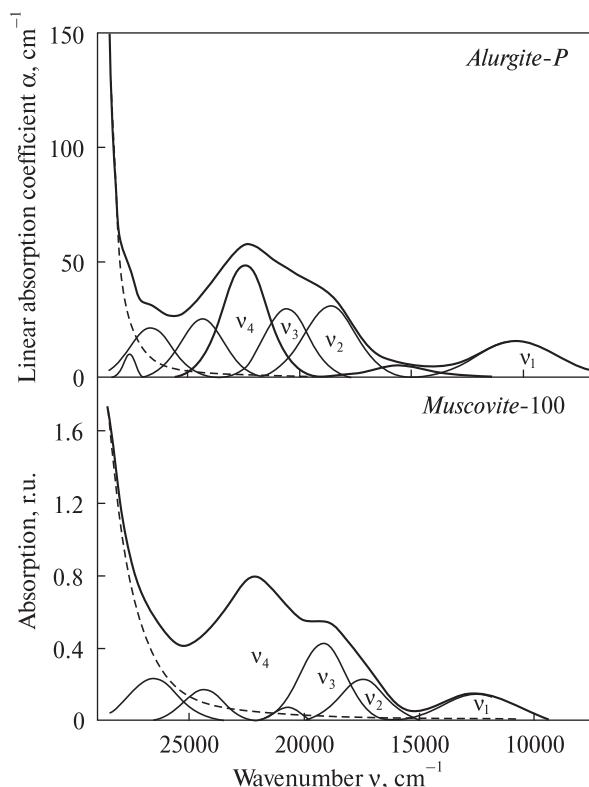


Рис. 3. Оптические спектры поглощения в $(E \perp c)$ -поляризации алургита *Al-P* из Пьемонта, Италия и мусковита 100 из Монголии

Fig. 3. The optical absorption spectra of alurgite *Al-P* from Piedmont, Italy and muscovite 100 from Mongolia in $(E \perp c)$ -polarization

титана, что отличает их от диоктаэдрических алургитов. Как следует из табл. 2, состав изученных литиевых слюд варьирует от низколитиевого мусковита (0,01 а. ф. е. Li в обр. 100) до полилитионита *MP* (1,68 а. ф. е. Li), весьма близкого к соотношению $2\text{Li} : 1\text{Al}$ в кристаллохимической формуле. Отметим, что нередко под названием лепидолит объединяют значительную группу природных слюд, промежуточных по составу между литиевым мусковитом (литиевым фенгитом) и слюдой с содержанием Li $1,5 < x < 2$ а. ф. е. [21, 32]. На диаграмме М.Д. Фостера [26] в координатах $X = \text{Fe}^{2+} + \text{Mg} + \text{Mn}^{2+}$, $Y = \text{Li}$ и $Z = \text{Al} + \text{Fe}^{3+}$ фигуративные точки состава лепидолитов, в том числе изученных нами образцов, располагаются по линии Al — Li. При этом, согласно расчетам катионного состава октаэдрического слоя, обр. 31, *LX-1* и *XXII* отвечают по составу трилитионитам.

Содержание примеси марганца в изученных образцах слюд не превышает, как правило, 0,1 а. ф. е., максимальное значение уста-

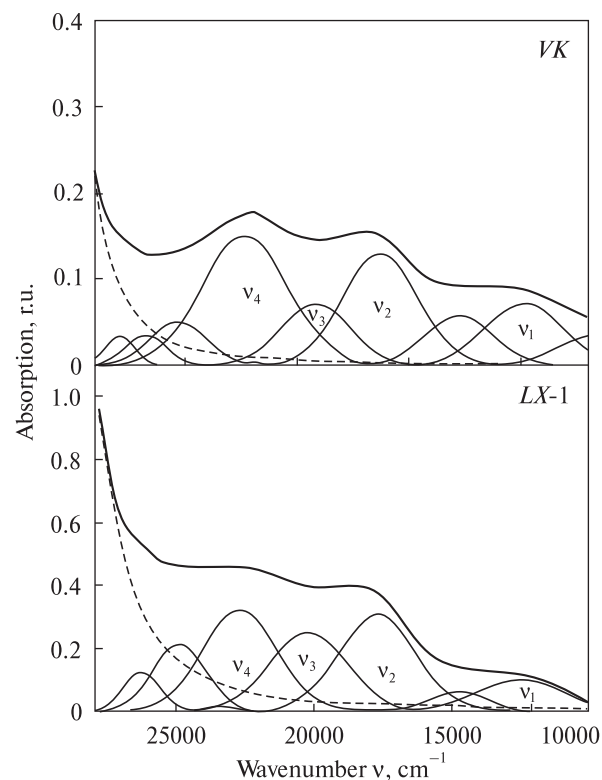


Рис. 4. Оптические спектры поглощения светло-пурпурных лепидолитов *VK* и *LX-1* в $(E \perp c)$ -поляризации

Fig. 4. The optical absorption spectra of light-purple lepidolites *VK* and *LX-1* in $(E \perp c)$ -polarization

новлено в полилитионите *MP* (0,15 а. ф. е. Mn). Приблизительно в таком же количестве в изученных слюдах присутствуют примеси других "хромоформных" ионов железа — Fe^{3+} и/или Fe^{2+} , которые также вносят определенный вклад в окрашивание слюд.

Оптические спектры поглощения ионов Mn^{3+} . Оптические спектры поглощения изученных образцов диоктаэдрических слюд — красно-пурпурных алургитов *Al-Sw*, *Al-P* и Mn^{3+} -мусковитов *GRR-723* и 100 приведены на рис. 1—3. Они характеризуются наличием четырех* полос поглощения ионов Mn^{3+} , спектральная позиция которых в целом довольно близка к таковой в спектрах поглощения других минералов, окрашенных этими ионами — берилла-морганита [33, 37], клиноцоизита и тулита [13], турмалина-эльбаита [37], эпидота-

* Нумерация полос поглощения в приведенных оптических спектрах соответствует возрастанию энергии соответствующих электронных переходов в ионах Mn^{3+} .

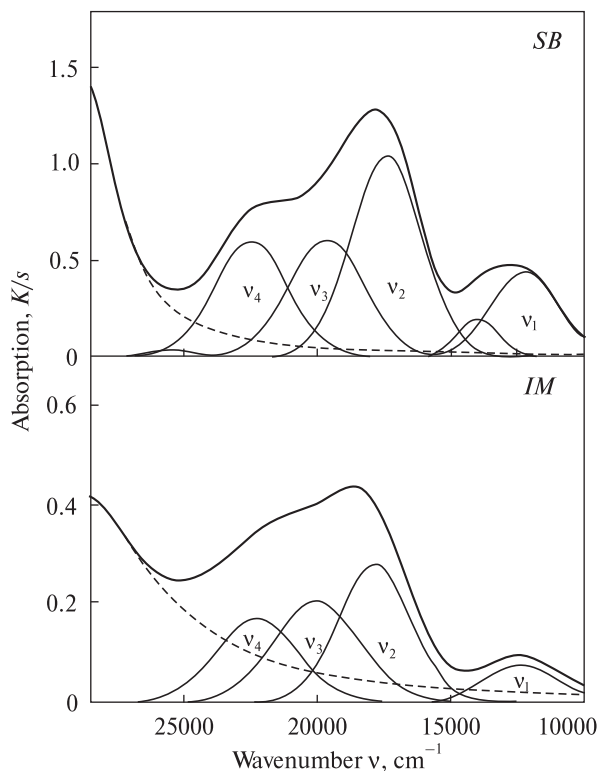


Рис. 5. Оптические спектры поглощения сиреневых лепидолитов *SB* и *IM*, полученные методом диффузного отражения

Fig. 5. The optical absorption spectra of lilac lepidolites *SB* and *IM* measured by diffuse reflection method

пьемонтита [22] и других. Более того, значения энергии элементарных полос поглощения ионов Mn^{3+} , полученных при разложении спектров алургита *Al-P* и диоктаэдрического смектита — монтмориллонита [40], практически полностью совпадают. Значения параметров полос поглощения ионов Mn^{3+} —

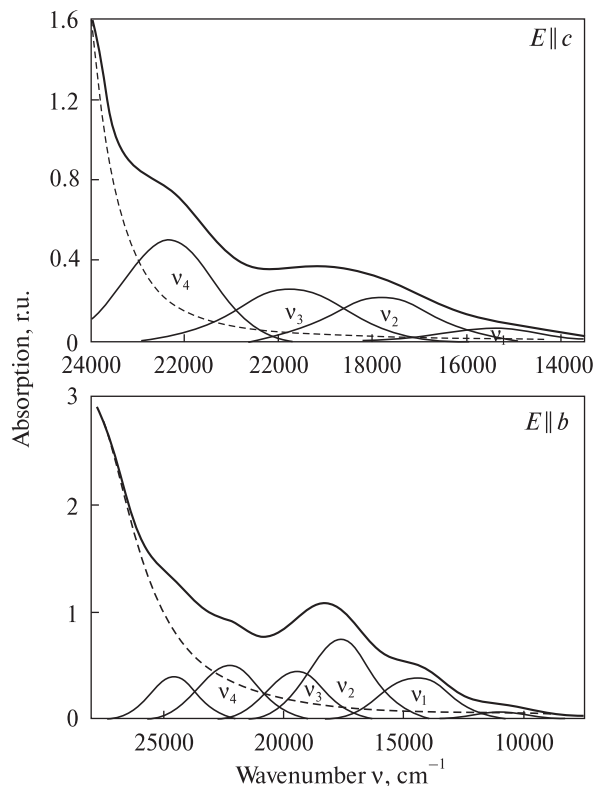


Рис. 6. Поляризованные оптические спектры поглощения сиреневого Mn^{3+} -содержащего полилиитонита *MP* из Мадагаскара. Различие в ширине полос поглощения в двух спектрах обусловлено разным масштабом осей абсцисс

Fig. 6. Polarized optical absorption spectra of lilac Mn^{3+} -bearing polyolithionite *MP* from Madagascar. Difference in the absorption bands width is caused by different scales of the abscissa axes in the spectra

энергии (ν , cm^{-1}), полуширины на полувысоте ($\Delta\nu_{1/2}$, cm^{-1}) и интенсивности (α , cm^{-1} или I , отн. ед.), в четырехполосных спектрах приве-

Таблица 4. Энергия (ν), полуширины ($\Delta\nu_{1/2}$) и линейная интенсивность (I) *dd*-полос поглощения ионов Mn^{3+} в оптических спектрах изученных образцов лепидолитов и полилиитонита

Table 4. Energy (ν), half widths ($\Delta\nu_{1/2}$), and linear intensities (I) of Mn^{3+} *dd*-bands in optical absorption spectra of lepidolites and polyolithionite studied

| Образец | Спектроскопические параметры полос поглощения, cm^{-1} | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|--|-------------------|------|---------|-------------------|------|---------|-------------------|------|---------|-------------------|------|
| | ν_1 | $\Delta\nu_{1/2}$ | I | ν_2 | $\Delta\nu_{1/2}$ | I | ν_3 | $\Delta\nu_{1/2}$ | I | ν_4 | $\Delta\nu_{1/2}$ | I |
| <i>IM</i> | 12390 | 3240 | 0,07 | 17870 | 3200 | 0,28 | 20030 | 3780 | 0,20 | 22270 | 3640 | 0,17 |
| 31 | 13390 | 3320 | 0,27 | 17560 | 3210 | 0,52 | 20090 | 3350 | 0,24 | 22360 | 3030 | 0,14 |
| <i>SB</i> | 12250 | 2950 | 0,44 | 17400 | 3100 | 1,04 | 19680 | 3360 | 0,6 | 22470 | 3250 | 0,6 |
| <i>K-1</i> | 12290 | 3040 | 0,09 | 17520 | 2940 | 0,31 | 19900 | 3110 | 0,16 | 22270 | 3020 | 0,15 |
| <i>LX-1</i> | 12530 | 3560 | 0,10 | 17670 | 3260 | 0,31 | 19990 | 3300 | 0,25 | 22710 | 3160 | 0,32 |
| <i>VK</i> | 12390 | 3370 | 0,07 | 17630 | 3250 | 0,13 | 19950 | 2980 | 0,07 | 22560 | 3590 | 0,15 |
| <i>MP</i> ($E \parallel c$) | 15400 | 2640 | 0,07 | 17810 | 2540 | 0,22 | 19740 | 2750 | 0,22 | 22350 | 2210 | 0,50 |
| <i>MP</i> ($E \perp c$) | 14520 | 3200 | 0,37 | 17670 | 3040 | 0,71 | 19570 | 2810 | 0,45 | 22340 | 2610 | 0,43 |

дены в табл. 3. Усредненные значения энергии полос поглощения ионов Mn^{3+} в оптических спектрах обр. *GRR-727* составляют: $\nu_1 = 10300 \text{ см}^{-1}$ (970 нм), $\nu_2 = 17750 \text{ см}^{-1}$ (565), $\nu_3 = 19950 \text{ см}^{-1}$ (500) и $\nu_4 = 22450 \text{ см}^{-1}$ (445 нм), а в спектре алургита *Al-Sw* — $\nu_1 = 10700 \text{ см}^{-1}$ (935 нм), $\nu_2 = 17550 \text{ см}^{-1}$ (570), $\nu_3 = 19800 \text{ см}^{-1}$ (505) и $\nu_4 = 22450 \text{ см}^{-1}$ (445 нм).

Типичные спектры поглощения изученных образцов сиреневых, розовато-сиреневых и розовых лепидолитов приведены на рис. 4 и 5, а параметры полос поглощения $\nu_1 - \nu_4$ ионов Mn^{3+} в их оптических спектрах суммированы в табл. 4. Как видим, эти спектры по общей конфигурации, числу полос и их спектральной позиции практически аналогичны спектрам алургитов; средние значения энергии полос составляют: $\nu_1 = 12370 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 17600$, $\nu_3 = 19940$ и $\nu_4 = 22440 \text{ см}^{-1}$. Некоторое уширение полос поглощения ионов Mn^{3+} в спектрах лепидолитов может быть связано с особенностями измерения спектров этих образцов (см. выше). Существенной отличительной особенностью спектров Mn^{3+} в лепидолитах является более высокое (12370 см^{-1} против 10300 в спектрах алургитов) значение энергии ν_1 -полосы. Отметим, что значение энергии ν_1 -полосы в спектре розового Li-содержащего мусковита 100 аналогично значениям ν этой полосы в спектрах триоктаэдрических лепидолитов, но отличается от таковых в спектрах не содержащих лития алургитов.

Поляризованные оптические спектры поглощения сиреневого полилитионита *MP* (0,15 а. ф. е. Mn), полученные для разрезов, параллельных и перпендикулярных плоскости спайности (001), заметно отличаются от рассмотренных выше примеров. Поляризованный ($E \parallel c$) спектр полилитионита в интервале 415–715 нм ($24000 - 14000 \text{ см}^{-1}$) приведен на рис. 6. Значения энергии полос поглощения ионов Mn^{3+} , кроме полосы ν_1 , близки к таковым в спектрах мусковитов и лепидолитов (табл. 3, 4); их средние величины в спектрах полилитионита *MP* равны: $\nu_1 = 14950 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 17740$, $\nu_3 = 19660$ и $\nu_4 = 22350 \text{ см}^{-1}$.

Кроме полос поглощения ионов Mn^{3+} в приведенных спектрах фиксируются полосы меньшей интенсивности $\sim 27000 - 27500 \text{ см}^{-1}$, $25400 - 25800$, $24200 - 24500$, $15200 - 15400$, $13900 - 14500 \text{ см}^{-1}$, соответствующие или близкие по спектральной позиции полосам запрещенных переходов в окта- и тетраэдри-

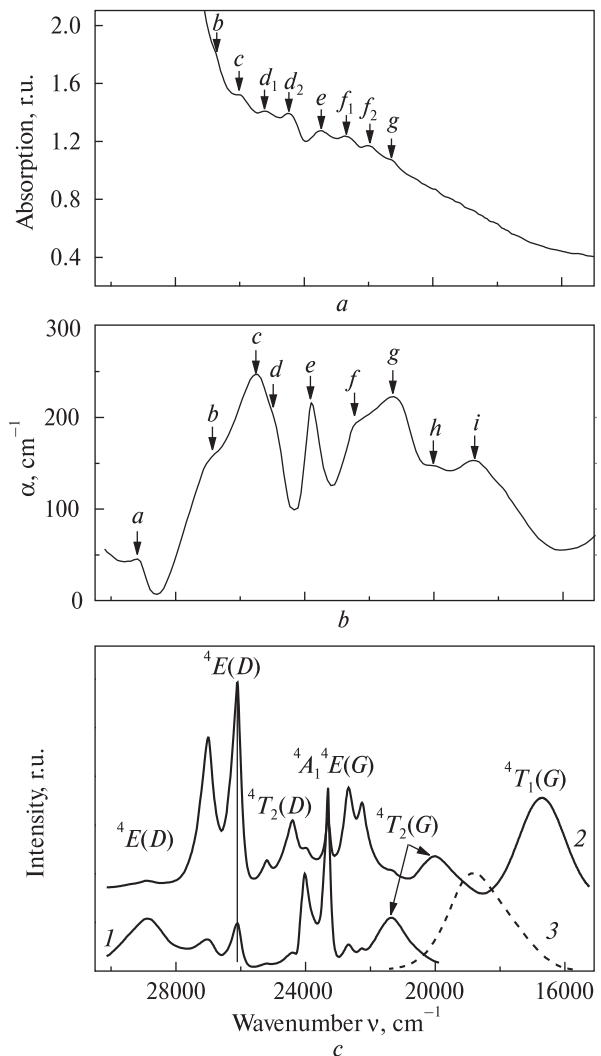


Рис. 7. *a* — оптический спектр поглощения широзулита, $KMn_3^{2+}(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$; *b* — спектр поглощения марганецсодержащего флогопита в поляризации $E \parallel X$ при низкой температуре [41]; *c* — спектры возбуждения люминесценции ионов Mn^{2+} (1, $\lambda_{\text{изл}} = 530 \text{ нм}$) и $IVFe^{3+}$ (2, $\lambda_{\text{изл}} = 700 \text{ нм}$) в активированном синтетическом фторфлогопите ($T = 77 \text{ К}$)

Fig. 7. *a* — optical absorption spectrum of shirozulite, $KMn_3^{2+}(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$; *b* — absorption spectrum of manganese-bearing phlogopite in the polarization $E \parallel X$ at low temperature [41], *c* — excitation spectra of Mn^{2+} ions (1, $\lambda_{\text{emis}} = 530 \text{ nm}$) and $IVFe^{3+}$ (2, $\lambda_{\text{emis}} = 700 \text{ nm}$) in activated synthetic fluorphlogopite ($T = 77 \text{ K}$)

чески координированных ионах Fe^{3+} [18, 20, 25, 34]. Отметим, что широкие полосы поглощения в области $13000 - 15000 \text{ см}^{-1}$ весьма характерны для оптических спектров ди- и триоктаэдрических природных слюд, содержащих разновалентные ионы железа. Такие полосы интерпретированы как полосы переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ или как полосы об-

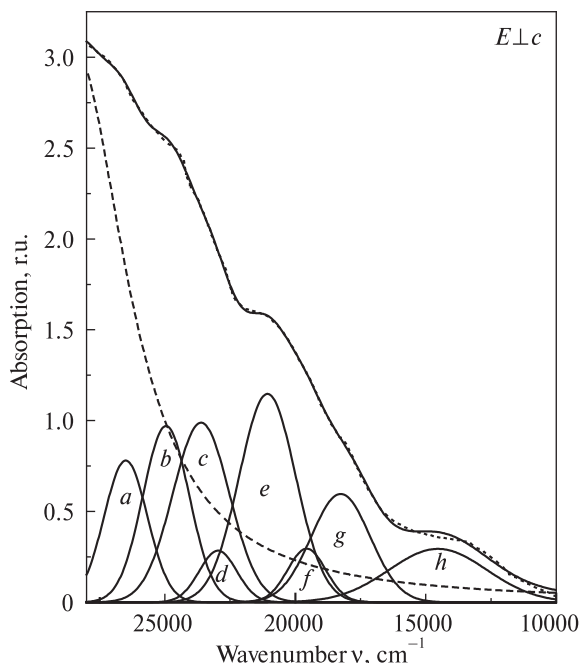


Рис. 8. Оптические спектры поглощения манганофиллита

Fig. 8. Optical absorption spectra of manganophyllite

менного взаимодействия между ионами Fe^{2+} — Fe^{3+} [1, 18, 36 и др.].

Спектры оптического поглощения и люминесценции ионов Mn^{2+} . Примером оптических спектров поглощения Mn^{2+} -содержащих слюд могут служить исследованные нами спектры широзулита (1) из рудника *Taguchi mine* (Япония) и манганофиллита (2) из месторождения *Långban* (Швеция), коэффициенты кристаллохимических формул которых, рассчитанные по данным микронзондовых анализов, представлены в табл. 2.

В спектре поглощения широзулита, приведенном на рис. 7, а, фиксируются восемь слабых узких полос, наложенных на интенсивный край полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$. Характерный спектр поглощения манганофиллита в поляризации $E \perp c$ приведен на рис. 8. Как видно из рисунка, на крутом склоне полосы поглощения $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ в коротковолновой области заметны лишь слабые перегибы в районе предполагаемых узких полос, соответствующих переходам на уровни 4A , ${}^4E({}^4G)$ и ${}^4T_2({}^4D)$.

С целью надежной идентификации наблюдаемых в спектрах изученных минералов полос поглощения нами были изучены спектроскопические характеристики активированных марганцем и железом кристаллов синтетичес-

кого фторфлогопита $KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_2$, который использован в качестве эталона. Образцы синтезированы с помощью метода пирогенного синтеза прямым высокочастотным нагревом в холодном тигле, что позволило получить высокую однородность распределения вводимых примесей и исключить загрязнение расплава материалом стенок тигля. Примеси (Mn, Fe) в широких концентрационных пределах (0,1–10 %) вводили в шихту в виде оксидов.

Люминесценция ионов ${}^VI Mn^{2+}$ и ${}^IV Fe^{3+}$ при возбуждении в собственных полосах поглощения проявляется в спектрах синтетических фторфлогопитов в виде широкой полосы перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^6A_1$ с максимумами 532 нм (18800 cm^{-1}) и 705 (14200) соответственно. В спектре возбуждения люминесценции ${}^VI Mn^{2+}$ (рис. 8, с (1)) и ${}^IV Fe^{3+}$ (рис. 8, с (2)) во фторфлогопите наблюдаются полосы поглощения, которые в соответствии со схемой уровней ионов с электронной конфигурацией d^5 обусловлены переходами с нижнего уровня 6A_1 на все уровни расщепленных состояний 4D и 4G . При 77 К наблюдается расщепление наиболее узких и интенсивных полос поглощения, отнесенных к переходам ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E({}^4D)$ и ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E$, ${}^4A_1({}^4G)$. Это свидетельствует о том, что низкосимметричная моноклинная составляющая кристаллического поля, в котором находятся ионы ${}^VI Mn^{2+}$ и ${}^IV Fe^{3+}$, приводит к полному снятию орбитального вырождения термов. Терм ${}^4E(D)$ расщепляется на две компоненты, а в области ${}^4A_1({}^4G)$ должны наблюдаться три узкие полосы, две из которых относятся к переходам на компоненты терма ${}^4E(G)$. В полученных спектрах возбуждения нами зафиксированы лишь две из них. Идентификация полос поглощения ионов двухвалентного марганца и трехвалентного железа дана в табл. 5, в которой для сравнения приведены значения энергии полос поглощения ${}^IV Fe^{3+}$ в оптическом спектре тетраферрифлогопита [6] и полос ${}^VI Mn^{2+}$ и ${}^IV Fe^{3+}$ в спектрах марганецсодержащих флогопитов [41].

Обсуждение результатов. *Интерпретация спектров поглощения и кристаллохимия ионов Mn^{3+} в слюдах.* Разрешенные dd -переходы в ионах Mn^{3+} (электронная конфигурация d^4) могут осуществляться только между основным 5E_g и возбужденным уровнями расщепленного в кристаллическом поле терма 5D [4, 22]. Соответственно, только электронные переходы

между этими уровнями могут вызывать интенсивные широкие полосы поглощения в оптических спектрах Mn^{3+} -содержащих соединений. Наличие в области 23000–17000 cm^{-1} спектров изученных образцов сразу трех интенсивных полос поглощения с разной поляризационной зависимостью (рис. 1, 2; табл. 3, 4) предполагает полное снятие вырождения с верхнего триплетного уровня ${}^5T_{2g}$ (как и с основного 5E_g) в искаженных октаэдрах структуры слюд, точечная симметрия которых близка к группе C_2 [28, 31, 35].

Величина расщепления основного ян-теллеровского уровня 5E_g , полоса перехода между подуровнями которого находится в ИК-области в районе интенсивных пиков поглощения ОН-групп, нами не определялась. Без учета этого расщепления сила кристаллического поля Dq для конфигурации d^4 может быть рассчитана из средневзвешенной энергии трех переходов на подуровни триплетта ${}^5T_{2g}$. Параметры соответствующих полос поглощения ν_2 , ν_3 и ν_4 приведены в табл. 3, 4, а полученные значения Dq варьируют в узком диапазоне от 1930 в мусковите 100 до 2020 cm^{-1} в фенгите *Al-P*. На рис. 3 отчетливо видно смещение полос поглощения в спектре мусковита 100 по

сравнению со спектром фенгита *Al-P* — коротковолновое для полосы ν_1 ($\Delta\nu = 2150 cm^{-1}$) и длинноволновое — для полос ν_2 (1180 cm^{-1}), ν_3 (2400) и ν_4 (260). Кроме того, в спектре *Al-P* отмечается длинноволновое смещение полос ν_2 и ν_3 также по сравнению со спектрами алургитов *Al-Sw* и *GRR-727* (табл. 3), т. е. характер расщепления уровня ${}^5T_{2g}$ меняется по мере увеличения в мусковитах фенгитового компонента (табл. 2). Отмеченную особенность оптических спектров Mn^{3+} можно связать с повышением содержания магния и кремния, которые являются по отношению к ${}^{VI}Mn^{3+}$ катионами второй координационной сферы и оказывают существенное влияние на геометрию октаэдрических позиций.

Поскольку переходы в ионе Mn^{3+} разрешены по спину, отвечающие им полосы поглощения проявляются в оптических спектрах даже при низкой концентрации этих ионов в минералах. Принимая во внимание присутствие интенсивных полос поглощения переходов ${}^5E_g({}^5D) \rightarrow {}^5T_{2g}({}^5D)$ в Mn^{3+} при незначительном содержании марганца в изученных мусковитах и лепидолитах, можно определенно говорить о нецентросимметричной октаэдрической позиции катионов Mn^{3+} в их струк-

Таблица 5. Положение и идентификация полос ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} в спектрах оптического поглощения природных слюд ($T = 300 K$) и спектрах возбуждения фотолуминесценции синтетического активированного фторфлогопита ($T = 77 K$). Полосы Mn^{2+} выделены жирным шрифтом

Table 5. Position and identification of the bands of Mn^{2+} and Fe^{3+} ions in the optical absorption spectra of nature micas ($T = 300 K$) and in the excitation spectrum of synthetic phlogopite ($T = 77 K$). The Mn^{2+} -bands are in bold

| Ион | Полосы поглощения ν , cm^{-1} | | | | Полосы возбуждения | | Электронный переход |
|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|----------------------|------------------------------|--------------------------|--|
| | Мангано-филлит | Широзулит | Тетраферри-флогопит** | Мн-флогопит*** | ν , cm^{-1} | ν , nm^3 | |
| Mn^{2+} | 18300(i) | — | 18500 | 18500(i) | — | — | ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$ |
| Fe^{3+} | 26500(b) | 26750(b) 25950(c) | 26500 | 27000(b) 25500(c) | 26954 26100 | 371 383 | ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E({}^4D)$ |
| Fe^{3+} | 24950(d) | 25200(d_1)* 24430(d_2) | 24800 | 24800(d) | 25190 24390 | 397 410 | ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T({}^4D)$ |
| Mn^{2+} | 23600(e) | 23500(e) | — | 23800(e) | 24040 23310 | 416 429 | ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E, {}^4A_1({}^4G)$ |
| Fe^{3+} | 22900(f) | 22700(f_1) 22000(f_2) | 22730 21980 | 22300(f) | 22670 22270 | 441 449 | ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E, {}^4A_1({}^4G)$ |
| Mn^{2+} | 21100(g) | 21300(g) | — | 21300(g) | 21350 | 468 | ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$ |
| Fe^{3+} | 19600(h) | — | 20000 | 19700(h) | 20000 | 500 | ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$ |
| Mn^{2+} | 18300(i) | — | 18500 | 18500(i) | — | — | ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$ |
| Fe^{3+} | — | — | — | — | 16670 | 600 | ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$ |

Примечание. * — одинаковыми буквами обозначены компоненты расщепления энергетических уровней в низкосимметричном кристаллическом поле, ** — по данным работы [6], *** — по данным работы [41].

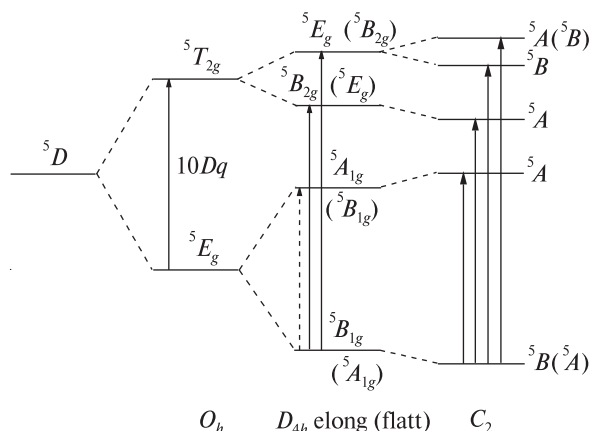


Рис. 9. Схематическая диаграмма энергетических уровней, возникающих при расщеплении основного состояния 5D свободного иона Mn^{3+} в различных октаэдрических кристаллических полях [19, 27, 40]

Fig. 9. Schematic energy level diagram for the splitting of the 5D ground state of free Mn^{3+} -ions in different octahedral crystal fields [19, 27, 40]

туре, соответствующей октаэдру $M2$. Вместе с тем точное определение силы осциллятора этих переходов в октаэдрах слюд сложного состава весьма проблематично в связи с ненадежностью определения в них соотношения Mn^{2+}/Mn^{3+} . По данным Р.Г. Бернса [22], интенсивность полос ионов Mn^{3+} , находящихся в октаэдрических позициях без центра симметрии, варьирует от 50 до 300 л·моль⁻¹·см⁻¹.

Предполагаемая по спектроскопическим параметрам локализация ионов Mn^{3+} в структурных октаэдрах $M2$ согласуется с теорией изоморфных замещений. Известно, в частности, что близость размеров и химических характеристик замещаемых и замещающих атомов (ионов) в структуре минералов служат ведущими критериями изоморфизма [10, 16]. В табл. 6 приведены значения размерного фактора ($\Delta r = (r_1 - r_2)/r_2$) и фактора сходства химической связи (разница значений электроотрицательности $\Delta\chi$, по А.С. Поваренных) для пар Mn^{2+} , Mn^{3+} -замещаемый ион в октаэдрических позициях. Из приведенных в табл. 6 данных следует, что ионы Mn^{2+} должны преимущественно входить в (Mg, Fe^{2+}) -октаэдры, а ионы Mn^{3+} — в низкосимметричные (Al, Fe^{3+}) -цис-октаэдры $M2$.

По данным [44], координационные октаэдры $M2$ уплощены вдоль кристаллографической оси c , причем интенсивность искажения возрастает с увеличением размера катиона. По результатам структурных расшифровок

Mn^{3+} -содержащих мусковитов [31, 35], в частности по величине межатомных расстояний $Me - O$ в октаэдрах $M2$, можно заключить, что локальная симметрия этих позиций не выше моноклинной (C_2, C_s). Добавим, что аналогичные полосы поглощения при 11100, 13200, 18600 и 22200 см⁻¹ в оптическом спектре клиноцоизита были приписаны электронным переходам в ионах Mn^{3+} , находящихся в кристаллическом поле симметрии C_s [13]. Полосы поглощения при 17900, 18600, 16800 и 7900 см⁻¹ в спектрах природного и синтетического фиолетового Mn^{3+} -содержащего диоксида (виолана) были отнесены к переходам $^5B \rightarrow ^5B$ и $^5B \rightarrow ^5A$ в ионах Mn^{3+} , заселяющих позиции $M1$ с локальной симметрией C_2 [29]. Очевидно, что и полосы поглощения ионов Mn^{3+} в оптических спектрах изученных нами слюд также обусловлены электронными переходами в низкосимметричных позициях.

Схематическая диаграмма энергетических уровней иона Mn^{3+} , возникающих при расщеплении основного состояния 5D свободного иона в октаэдрических кристаллических полях при понижении симметрии, построенная по данным работ [19, 27, 40], приведена на рис. 9. Порядок изображенных на этом рисунке подуровней A и B , возникающих при расщеплении дублета 5E_g и триплета $^5T_{2g}$, может быть определен эмпирически посредством анализа ориентационных (поляризационных)

Таблица 6. Размерный и химический факторы изоморфизма ионов марганца [10, 16]

Table 6. Size- and chemical controlling factors of manganese substitution [10, 16]

| Замещение | Значения факторов изоморфизма | |
|-------------------------------|-------------------------------------|---|
| | Размерный фактор $ \Delta r ^*$, % | Фактор сходства химической связи $ \Delta\chi $, ккал/г-атом |
| $Mn^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$ | 6 | 5 |
| $\rightarrow Mg^{2+}$ | 15 | 5 |
| $\rightarrow Fe^{3+}$ | 29 | 55 |
| $\rightarrow Mn^{3+}$ | 29 | 80 |
| $\rightarrow Al^{3+}$ | 55 | 40 |
| $Mn^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ | 0 | 25 |
| $\rightarrow Al^{3+}$ | 21 | 40 |
| $\rightarrow Mg^{2+}$ | 12 | 85 |
| $\rightarrow Fe^{2+}$ | 21 | 75 |

Примечание. * — для расчета использованы значения эффективных ионных радиусов в шестерной координации [39].

зависимостей полос поглощения относительно элементов симметрии координационного полиэдра иона Mn^{3+} .

На примере спектров поглощения алургитов, полученных для трех ориентаций вектора поляризованного света — $E \parallel Np (\parallel c)$, $E \parallel Nm (\perp c)$ и $E \parallel Ng (\perp c)$ (рис. 1, 2), рассмотрим поляризационные зависимости полос $\nu_1 - \nu_4$. Поскольку значения полуширин соответствующих полос поглощения в разных поляризациях изменяются незначительно, для этих целей можно использовать соотношение линейных интенсивностей "одноименных" полос поглощения ионов Mn^{3+} в разных поляризациях — $\alpha_{Np} : \alpha_{Nm} : \alpha_{Ng}$. Для полос в поляризованных спектрах обр. *GRR-727* эти соотношения имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \nu_1 - 1 : 4 : 2; \quad \nu_2 - 1,5 : 1 : 2; \\ \nu_3 - 1 : 3,3 : 2,4; \quad \nu_4 - 1 : 4 : 2,8. \end{aligned}$$

Из приведенных данных следует, что полосы ν_1 , ν_3 и ν_4 обладают максимальной интенсивностью в $Nm (\perp c)$ -поляризации, а полоса поглощения ν_2 — при ориентации вектора E параллельно оптической оси $Np (\parallel c)$. Значения интенсивности всех рассмотренных выше полос в поляризации $E \parallel Ng (\perp c)$ занимают промежуточное положение между α_{Np} и α_{Nm} .

Согласно положениям ТКП, направления максимальной и минимальной интенсивностей полос поглощения соответствуют направлениям осей кристаллического поля, контролируемых элементами локальной симметрии координационного полиэдра [4]. Анализ кристаллической структуры мусковита позволяет заключить, что в координационных октаэдрах $M2$, имеющих локальную симметрию C_2 , единственным элементом симметрии, который можно соотнести с осью z кристаллического поля, является ось второго порядка L_2 . Положение этой оси, расположенной под углом как к оси c , так и к плоскости (001) кристалла мусковита (фенгита), в первом приближении можно обозначить как $z \wedge c \gg z \wedge (a, b)$.

В соответствии с правилами отбора для электронных переходов в Mn^{3+} -ионах, находящихся в кристаллическом поле симметрии C_2 , параллельно оси z разрешены переходы ${}^5B \rightarrow {}^5B$ и ${}^5A \rightarrow {}^5A$, а перпендикулярно этой оси — ${}^5B \rightarrow {}^5A$ и ${}^5A \rightarrow {}^5B$ [4]. Если принять за нижний энергетический уровень основного состояния иона Mn^{3+} уровень 5B , то полосы поглощения ν_1 , ν_3 и ν_4 в рассмотренных выше

спектрах слюд отвечают переходам ${}^5B \rightarrow {}^5A$. Соответственно, наиболее интенсивная в поляризации $E \parallel c$ полоса поглощения ν_2 (17550—17750 cm^{-1}) вызвана электронными переходами типа ${}^5B \rightarrow {}^5B$ (рис. 9).

Определенные сомнения оставляет отнесение к разрешенным квинтет-квинтетным переходам полосы поглощения ν_1 , отличающейся от других полос ионов Mn^{3+} в спектрах изученных слюд низкой интенсивностью, повышенными значениями ширины $\Delta\nu_{1/2}$ (4000—5000 cm^{-1} в спектрах алургитов) и варибельностью своей спектральной позиции (величины волнового числа ν). Не исключая возможности отнесения ее к электронным переходам между подуровнями терма 5D , запрещенными правилами отбора, можно предположить также альтернативный вариант отнесения ее к запрещенному по спину переходу ${}^5E_g \rightarrow {}^3T_1$. В любом случае, аномальные свойства этой полосы требуют дополнительного изучения и объяснения.

Как отмечено выше, основное отличие спектров обр. *MP* от спектров алургитов и лепидолитов — иное соотношение интенсивностей полос поглощения в разных поляризациях. Так, если в поляризации $E \parallel c$ в спектрах большинства изученных слюд наибольшей интенсивностью характеризуется полоса поглощения ν_2 (17500—17900 cm^{-1}), то в спектре полилитионита *MP* в этой поляризации доминирует полоса ν_4 (22350 cm^{-1}). Это означает, что соответствующий электронный переход в ионах Mn^{3+} в полилитионите разрешен в направлении $E \parallel c$. С другой стороны, переход, отвечающий полосе поглощения ν_2 в спектре полилитионита, разрешен в ориентации $E \perp c$. Такую ситуацию можно объяснить изменением порядка энергетических уровней ионов Mn^{3+} в кристаллическом поле низкой симметрии в структуре полилитионита по сравнению со схемой уровней для ионов Mn^{3+} в октаэдрических позициях мусковитов, фенгитов и лепидолитов (рис. 9).

Причины подобной трансформации могут быть обусловлены прежде всего особенностями состава полилитионита *MP*, отличающимися этот образец от прочих изученных нами слюд, а именно с высокой концентрацией в нем лития. Очевидно, что геометрические параметры (локальная симметрия и, возможно, размеры) октаэдрических позиций, занятых ионами Mn^{3+} в высоколитиевых образцах, отличаются от

таковых в случае вхождения ионов Mn^{3+} в алуригиты, не содержащие примеси лития. Влияние ионов лития на геометрию позиции $M2$, где, согласно приведенным выше аргументам, концентрируются примесные ионы Mn^{3+} , определяется характером распределения Li^+ в структурах ди- и триоктаэдрических слюд. В мусковитах, а тем более в триоктаэдрических лепидолитах, вхождение крупных ($r = 0,88 \text{ \AA}$) ионов лития возможно в позицию $M1$. Вхождение избыточных ионов Li^+ в позиции $M2$ может привести, с одной стороны, к увеличению размера этих позиций, а с другой — к их "расщеплению" на "стандартную" $M2$ ($Al_{1,0}$) и более крупную $M2' = M3$ ($Al + Mn^{3+} + Li^+$), что реализуется в структурах $3T$ -мусковитов и фенгитов [21].

Гетерооктаэдрический тип слоя, возникающий вследствие "расщепления" позиции $M2$, является характерной особенностью строения литиевых слюд. Размеры октаэдрических структурных позиций в таком случае отвечают последовательности $M1 \cong M3 > M2$. В то же время, судя по имеющимся структурным данным [21, 28], слюды с наибольшим содержанием лития ($>1,5$ а. ф. е.), т. е. собственно полилитииониты, характеризуются мезооктаэдрическим характером слоя с двумя позициями — $M1$ и $M2$.

Проведенный нами ранее анализ зависимостей геометрических параметров полиэдров $M1$, $M2$ и $M3$ от состава литиево-железистых слюд показывает близость средних расстояний $Me - L$ в позициях $M1$ и $M3$ гетерооктаэдрических слоев, их больший размер по сравнению с позициями $M2$, а также их уменьшение при возрастании содержания Li [8]. Результаты уточнений структуры гетерооктаэдрических слюд ряда полилитиионит — сидерофиллит свидетельствуют также о возрастании степени искаженности полиэдров $M1$, $M3$ с увеличением содержания лития [28, 44]. Таким образом, при вхождении в октаэдрические позиции структуры слюд ионов лития они оказывают заметное влияние на размеры и локальную симметрию (характер и степень искаженности) соседних с ними октаэдров $M2$, заселенных ионами Mn^{3+} .

Спектры люминесценции и оптического поглощения Mn^{2+} . В соответствии с приведенными в табл. 5 данными, к полосам поглощения ионов Mn^{2+} в спектре широзулита можно уверенно отнести лишь две полосы — 23500 (4A_1 , 4E) и

21300 см^{-1} (4T_2). Широкая полоса 4T_1 , так же, как и коротковолновая полоса ${}^4E(D)$ в районе $28600\text{--}29000 \text{ см}^{-1}$ [41], на фоне крутого края полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ в поляризации $E \perp c$ не наблюдается.

Сравнение со спектром возбуждения люминесценции во фторфлогопите позволяет сделать вывод, что полосы 25200 и 24300 см^{-1} следует отнести к компонентам расщепления уровня ${}^4E(D)$ ионов ${}^{IV}Fe^{3+}$. Среднее значение энергии составляет 24800 см^{-1} , что полностью совпадает со значениями энергии указанного перехода в спектрах поглощения марганецсодержащего флогопита [41] и тетраферрифлогопита [6]. Такое же расщепление характерно и для перехода ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4A, {}^4E({}^4G)$ (табл. 5).

Используя данные по синтетическому фторфлогопиту (табл. 5), мы провели разложение видимой области спектра манганофлогопита на полосы запрещенных переходов в ионах ${}^{VI}Mn^{2+}$ и ${}^{IV}Fe^{3+}$. При заданном алгоритме разложения выделяются семь близких к гауссианам полос поглощения с максимумами $26500, 24950, 22900, 19600 \text{ см}^{-1}$ (${}^{IV}Fe^{3+}$) и $23600, 21100, 18300 \text{ см}^{-1}$ (${}^{VI}Mn^{2+}$). Их полуширина колеблется в пределах $2000\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$, что типично для полос dd -переходов при комнатной температуре.

Как видно из спектров, приведенных на рис. 7, *с*, возбуждение в индивидуальных полосах поглощения ${}^{VI}Mn^{2+}$ и ${}^{IV}Fe^{3+}$ одновременно, хотя и с разной эффективностью, приводит к излучению обоих центров. В спектре возбуждения в полосе излучения ${}^{VI}Mn^{2+}$ при 532 нм (рис. 7, *с* (1)) малоинтенсивные полосы при $371, 383, 397, 410, 441, 449$ и 468 нм принадлежат ионам ${}^{IV}Fe^{3+}$ и, наоборот, в спектре возбуждения в полосе излучения ${}^{IV}Fe^{3+}$ при 705 нм (рис. 7, *с* (2)) малоинтенсивные полосы $350, 416$ и 429 нм принадлежат ионам ${}^{VI}Mn^{2+}$. Здесь мы явно имеем дело с процессами сенсбилизационной люминесценции вследствие образования обменно-связанных пар ${}^{VI}Mn^{2+} - {}^{IV}Fe^{3+}$, электронные переходы в которых включают возбуждение ${}^{VI}Mn^{2+}$ или ${}^{IV}Fe^{3+}$ (т. е. процессы одноцентрового возбуждения). Образование таких пар было ранее установлено в природных марганецсодержащих флогопитах [41].

Поскольку энергия обменного взаимодействия пары значительно меньше энергии первого возбужденного состояния отдельного иона, каждый из ионов пары в значительной

мере сохраняет свою индивидуальность, вследствие чего появляющиеся в результате обменного взаимодействия полосы поглощения располагаются в спектрах примерно в тех же областях, где обычно находятся полосы индивидуальных ионов. С другой стороны, эти полосы при совпадении с энергиями спинзапрещенных полос одной или обеих компонент пары имеют интенсивность, превышающую интенсивность dd -полос поглощения индивидуальных ионов [41]. Взаимное сенсбилизирующее действие этих ионов по отношению друг к другу представлено на рис. 10, где показана зависимость интенсивности полос излучения ионов ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ и ${}^{\text{VI}}\text{Mn}^{2+}$ в спектрах фотолюминесценции активированного марганцем фторфлогопита от концентрации MnO в шихте при постоянной концентрации Fe_2O_3 (~0,1 %). Как видно из рисунка, несмотря на неизменную концентрацию Fe^{3+} в исследованных образцах, интенсивность его полосы в спектрах рентгенолюминесценции увеличивается с ростом концентрации марганца. Характер этой зависимости такой же, как и для излучения ${}^{\text{VI}}\text{Mn}^{2+}$. Этот факт служит прямым доказательством образования во фторфлогопите обменно-связанных пар ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ — ${}^{\text{VI}}\text{Mn}^{2+}$, концентрация которых растет при увеличении общего содержания марганца.

Обменное взаимодействие в таких парах предполагает расположение ионов ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ и ${}^{\text{VI}}\text{Mn}^{2+}$ в соседних тетра- и октаэдрической позициях структуры [41]. При этом полосу люминесценции Mn^{2+} можно идентифицировать как излучательный переход в основное состояние ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ с одной из штарковских компонент уровней ${}^4\text{T}_2$ ($\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, фторфлогопит, $\lambda_{\text{макс}} = 530$ нм) или ${}^4\text{T}_1$ ($\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, мусковит, $\lambda_{\text{макс}} = 570\text{—}590$ нм) в зависимости от размера соответствующего полиэдра [14, 17] (рис. 11).

Исследование люминесцентных свойств образцов слюд, представленных в табл. 5, показало, что при рентгеновском возбуждении полосы Mn^{2+} регистрируются лишь в спектрах излучения двух образцов — мусковита *AI* (рис. 11) и полилитионита *MP*. Для остальных слюд характерны лишь полосы ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$, причем их интенсивность в спектрах излучения лепидолитов примерно на порядок выше, чем в спектрах мусковитов и полилитионитов. Вместе с тем в спектре рентгенолюминесценции мусковита 100 полоса Mn^{2+} при 570 нм замет-

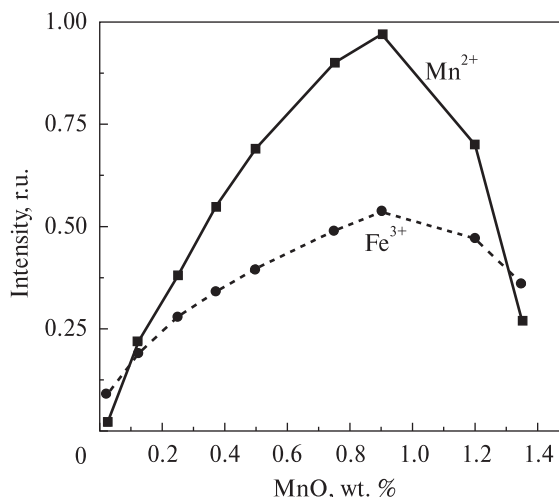


Рис. 10. Зависимость интенсивности полос излучения ионов ${}^{\text{VI}}\text{Mn}^{2+}$ и ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ в спектрах рентгенолюминесценции активированного марганцем фторфлогопита от содержания MnO в шихте при постоянной концентрации Fe_2O_3 (~0,1 %). Интенсивность полосы ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ излучения уменьшена в три раза

Fig. 10. Dependence of the emission bands intensities of ${}^{\text{VI}}\text{Mn}^{2+}$ and ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ ions in the X-ray luminescence spectra of activated manganese fluorphlogopite on the content of MnO in the starting mixture at a constant concentration of Fe_2O_3 (~0.1 %). The intensity of the ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ emission band is reduced by 3 times

но проявляется лишь после его прокаливания при 600 °С (рис. 11). Такое же увеличение интенсивности излучения Mn^{2+} после прокаливания наблюдалось ранее и в спектрах лепидолитов [1]. Кроме того, А.И. Бахтин [1] наблюдал резкое ослабление полосы поглощения ${}^{\text{VI}}\text{Mn}^{3+}$ 560 нм после прогрева мусковита при 500 °С в течение 1 ч. Эти опыты свидетельствуют о том, что прогрев слюды может приводить к частичному изменению валентности ионов марганца (${}^{\text{VI}}\text{Mn}^{3+} \rightarrow {}^{\text{VI}}\text{Mn}^{2+}$).

Таким образом, можно полагать, что главной причиной отсутствия полосы 570 нм в спектрах люминесценции большинства исследованных мусковитов и лепидолитов, содержащих незначительную примесь марганца, является трехвалентное состояние марганца, замещающего алюминий в позиции *M2*, а двухвалентный марганец присутствует в них в очень незначительном количестве.

При высоких значениях концентрации марганца, как в широзулите и манганофиллите, основную роль в процессах люминесценции играет концентрационное тушение. Другая причина слабой люминесценции марганца в этих слюдах — присутствие в их составе зна-

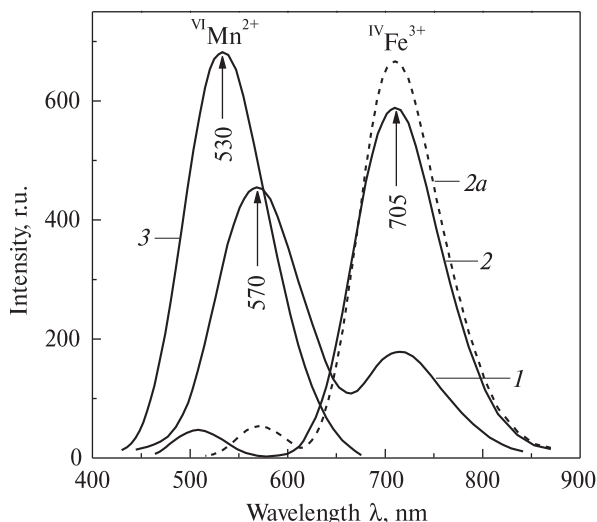


Рис. 11. Фрагменты спектров рентгенолюминесценции ($T = 300$ К) мусковита Al из петалит-микроклин-альбитовых пегматитов (Восточный Саян, Россия) (1) и мусковита 100 из сподумен-микроклин-альбитовых пегматитов (Монголия) (2 — исходный образец, 2a — прокаленный при 600°C); 3 — спектр фотолюминесценции ионов Mn^{2+} в синтетическом фторфлогопите ($T = 77$ К)

Fig. 11. Fragments of X-ray spectra ($T = 300$ K) of muscovite Al from petalite-microcline-albite pegmatites (Eastern Sayan, Russia) (1) and muscovite 100 from spodumene-microcline-albite pegmatites (Mongolia) (2 — original sample, 2a — heated at 600°C); 3 — the spectrum of Mn^{2+} ions photoluminescence in synthetic fluorphlogopite ($T = 77$ K)

чительной примеси железа, которое в двухвалентной форме гасит излучение любых активаторных примесей, а в трехвалентной форме приводит к образованию обменно-связанных пар $\text{IVFe}^{3+} - \text{VMn}^{2+}$, в которых ионы VMn^{2+} играют в основном роль сенсibilизатора люминесценции IVFe^{3+} .

Выводы. С помощью спектроскопических методов получены прямые доказательства вхождения марганца в структуру слюд как в двух-, так и в трехвалентной форме. Незначительная примесь Mn^{3+} (до 2 % Mn_2O_3) установлена в диоктаэдрических слюдах — мусковитах и фенгитах (алургитах). Двухвалентный марганец в качестве видообразующего катиона входит в марганцевые триоктаэдрические слюды — широзулит и манганofilлит. Высоколитиевые слюды — лепидолиты и полилитиониты — могут вмещать как Mn^{3+} , так и Mn^{2+} , при этом фиолетовые тона их окраски обусловлены примесью Mn^{3+} . Общей чертой большинства марганецсодержащих слюд является низкое содержание двухвалентного же-

леза, а в образцах, содержащих Mn^{3+} , на уровне обнаружения спектроскопическими методами ($>0,01$ а. ф. е.) двухвалентное железо полностью отсутствует. Эти результаты согласуются с экспериментальными данными, свидетельствующими о несовместимости ионов Mn^{3+} и Fe^{2+} в геохимических системах [38].

Наличие в спектрах мусковитов и лепидолитов трех интенсивных полос поглощения, обусловленных переходами на расщепленный триплетный уровень ${}^5T_{2g}({}^5D)$ ионов Mn^{3+} , позволяет сделать вывод о их расположении в искаженных нецентросимметричных полиэдрах с точечной симметрией C_2 либо C_s , что соответствует октаэдрам $M2$.

Влияние ионов второй координационной сферы на спектроскопические параметры Mn^{3+} проявляется в изменении характера и величины расщепления уровня ${}^5T_{2g}$. Так, по мере увеличения в мусковитах фенгитового компонента, т. е. с повышением содержания магния и кремния, отмечается длинноволновое смещение полос ν_2 и ν_3 по сравнению со спектрами алургитов. В спектрах полилитионита изменяются поляризационные зависимости полос ионов Mn^{3+} , что может быть связано со сменой порядка расщепленных энергетических уровней вследствие сильного влияния ионов Li^+ на геометрию вмещающих Mn^{3+} смежных позиций $M2$ [28, 44].

Полосы запрещенных по спине переходов ионов Mn^{2+} обнаружены в спектрах широзулита и манганofilлита. Слабая люминесценция Mn^{2+} в этих слюдах обусловлена присутствием в них примеси железа, которое в широзулите в форме Fe^{2+} гасит излучение активаторных примесей, а в манганofilлите в трехвалентной форме приводит к образованию обменно-связанных пар $\text{IVFe}^{3+} - \text{VMn}^{2+}$. Обменное взаимодействие предполагает вхождение ионов IVFe^{3+} и VMn^{2+} в смежные позиции структуры, причем ионы VMn^{2+} играют в таких парах роль сенсibilизатора люминесценции IVFe^{3+} , а полоса люминесценции Mn^{2+} интерпретируется как излучательный переход в основное состояние ${}^6A_1({}^6S)$ с одной из штарковских компонент уровней ${}^4T(G)$.

Авторы отдают дань памяти ушедшей из жизни Татьяне Николаевне Шуриге (ВИМС МПР РФ, Москва), нашему многолетнему соавтору, материалы которой по литиевым слюдам использованы в настоящей статье. Авторы счи-

тают также своей приятной обязанностью выразить благодарность С. Хертиг-Агте (ТУ, Берлин), К. Ишида (Университет Куушу, Фукуока) и Дж.Р. Россману (КалТех, Пасадена) за предоставленные для исследования образцы алургита, широзулита и манганofilлита, данные химического анализа широзулита и спектр образца GRR-727; Ф. Галберту (ТУ, Берлин) за помощь при проведении микронзондовых анализов; М.Н. Тарану (ИГМР им. Н.П. Семенов, Киев) за помощь в измерении спектров диффузного отражения; Фонду им. А. Гумбольдта (Бонн) за предоставленную В.М. Хоменко поддержку для осуществления оптико-спектроскопических измерений.

ЛИТЕРАТУРА

- Бахтин А.И. Породообразующие силикаты : оптические спектры, кристаллохимия, закономерности окраски, типоморфизм. — Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1985. — 191 с.
- Горобец Б.С., Рогожин А.А. Спектры люминесценции минералов. — М. : ВИМС, 2001. — 312 с.
- Кузнецов Г.В., Таращан А.Н. Люминесценция минералов гранитных пегматитов. — Киев : Наук. думка, 1988. — 178 с.
- Марфунин А.С. Введение в физику минералов. — М. : Недра, 1974. — 328 с.
- Минералы : Справ. — М. : Наука, 1992. — Т. IV, вып. 2. — 661 с.
- Павлишин В.И., Платонов А.Н., Польшин Э.В. и др. Слюды с железом в четверной координации // ЗВМО. — 1978. — Ч. 107, № 2. — С. 165—180.
- Платонов А.Н. Природа окраски минералов. — Киев : Наук. думка, 1976. — 264 с.
- Платонов А.Н., Хоменко В.М., Шурига Т.Н. Оптические спектры поглощения и распределение ионов железа в структурах литиево-железистых слюд // Геохимия. — 2008. — № 12. — С. 1—13.
- Платонов А.Н., Шурига Т.Н. Оптические спектры и окраска мусковитов из редкометалльных месторождений // Минерал. журн. — 2005. — 27, № 2. — С. 73—80.
- Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. — Киев : Наук. думка, 1966. — 547 с.
- Прокофьев И.В., Горобец Б.С., Шурига Т.Н. и др. Природа флюоресценции минералов лития // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1979. — № 3. — С. 88—94.
- Скосырева М.В., Никольская Л.В. О природе окраски мусковита из редкометалльных пегматитов // Геохимия. — 1978. — № 3. — С. 437—442.
- Таран М.Н., Платонов А.Н., Петрусенко С. и др. Оптический спектр поглощения иона Mn^{3+} в природных клинозоизитах // Геохимия, минералогия и петрология. — Изд-во Болгар. акад. наук, 1984. — № 19. — С. 43—51.
- Таращан А.Н. Люминесценция минералов. — Киев : Наук. думка, 1978. — 296 с.
- Таращан А.Н., Остапенко Г.Т., Таран М.Н. и др. Изоморфизм, зарядовое состояние и спектроскопические свойства ионов титана в кварце // Минерал. журн. — 2005. — 27, № 2. — С. 46—58.
- Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. — М. : Наука, 1977. — 251 с.
- Халилов В.Х., Пивоваров С.С. Спектроскопические исследования структурного состояния иона Mn^{2+} в кварцевом стекле // Физика и химия стекла. — 1982. — 8, № 3. — С. 311—317.
- Хоменко В.М., Платонов А.Н., Краснова Н.И. Оптические свойства флогопитов Ковдорского массива // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1991. — № 12. — С. 94—105.
- Abs-Wurmbach I., Langer K., Seifert F., Tillmanns E. The crystal chemistry of (Mn^{3+}, Fe^{3+}) -substituted andalusites (viridines and kanonaite), $(Al_{1-x-y}Mn^{3+x} \times Fe^{3+y})_2(O/SiO_4)$: crystal structure refinement, Mössbauer, and polarized optical absorption spectra // Z. Kristallogr. — 1981. — 155. — S. 81—113.
- Annersten H., Hålenius U. Ion distribution in pink muscovite, a discussion // Amer. Miner. — 1976. — 61. — P. 1045—1050.
- Bailey S.W. Classification and structures of the micas // Micas. Reviews in Mineralogy / Ed. S.W. Bailey. — 1984. — Vol. 13. — P. 1—60.
- Burns R.G. Mineralogical application of crystal field theory. — Cambr. Univ. Press, 1993. — 550 p.
- Dana E.S. A Textbook of Mineralogy. Pt. V. — 4 ed. — New York, 1932. — 420 p.
- Eggleton R.A., Ashley P.M. Norrishite, a new manganese mica, $K(Mn^{3+}_2Li)Si_4O_{12}$ from Hoskins mine, New South Wales, Australia // Amer. Miner. — 1989. — 74. — P. 1360—1367.
- Faye G.H. The optical absorption spectra of certain transition metal in muscovite, lepidolite, and fuchsite // Can. J. Earth Sci. — 1968. — 5, No 1. — P. 31—38.
- Foster M.D. Interpretation of the composition of tri-octahedral micas // U.S. Geol. Surv. Prof. Paper. — 1960. — 354-B. — P. 1—49.
- Ghose S., Kersten M., Langer K. et al. Crystal field spectra and Jahn-Teller effect of Mn^{3+} in clinopyroxene and clin amphiboles from India // Phys. and Chem. Minerals. — 1986. — 13. — P. 291—305.
- Guggenheim S. Cation ordering in lepidolite // Amer. Miner. — 1981. — 66. — P. 1221—1232.
- Hålenius U., Skogby H. Crystal field spectra of trivalent manganese in synthetic and natural $(Na^+ - Mn^{3+})$ -substituted diopsides // Eur. J. Mineral. — 1996. — 8. — P. 1231—1240.
- Ishida K., Hawthorne F.C., Hirowatwri F. Shirozulite, $KMn^{2+}_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$, a new manganese-dominant tri-octahedral mica : Description and crystal structure // Amer. Miner. — 2004. — 89. — P. 232—238.
- Knurr R.A., Bailey S.W. Refinement of Mn-substituted muscovite and phlogopite // Clays and Clay Miner. — 1986. — 34. — P. 7—16.
- Nomenclature of the micas // Miner. Mag. — 1999. — 63. — P. 267—279.

33. *Platonov A.N., Taran M.N., Klyakhin V.A.* On two colour types of Mn³⁺-bearing beryls // *Z. Dtsch. gemmol. Ges.* — 1989. — **38**. — S. 147–154.
34. *Richardson S.M.* A pink muscovite with reverse pleochroism from Archer's Post, Kenya // *Amer. Miner.* — 1975. — **60**. — P. 73–78.
35. *Richardson S.M., Richardson J.W.* Crystal structure of pink muscovite from Archer's Post, Kenya : implication for reverse pleochroism in dioctahedral micas // *Ibid.* — 1982. — **67**. — P. 69–75.
36. *Rossmann G.R.* Spectroscopy of micas // *Revs in Mineralogy*. Vol. 13. Micas / Ed. S.W. Bailey. — 1984. — P. 145–181. — (Mineral. Soc. America).
37. *Rossmann G.R.* Mineral Spectroscopy Server. — 2005. <http://minerals.gps.caltech.edu>.
38. *Schreiber H.D., Merkel R.C., Schreiber V.L., Balazs G.B.* Mutual interactions of redox couples via electron exchange in silicate melts. Models for geochemical melt systems // *J. Geophys. Res.* — 1987. — **92**, B9. — P. 9233–9245.
39. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* — 1976. — **A32**. — P. 751–767.
40. *Sherman D.M., Vergo N.* Optical spectrum, site occupancy, and oxidation state of Mn in montmorillonite // *Amer. Miner.* — 1988. — **73**. — P. 140–144.
41. *Smith G., Hålenius U., Annersten H., Ackermann L.* Optical and Mössbauer spectra of manganese-bearing phlogopites : Fe³⁺_{IV} — Mn²⁺_{VI} pair absorption as the origin of reverse pleochroism // *Ibid.* — 1983. — **68**. — P. 759–768.
42. *Taran M.N., Langer K., Abs-Wurmbach I. et al.* Local relaxation around ⁶³Cr³⁺ in synthetic pyrope-knorringite garnets, Mg³(Al_{1-x}Cr³⁺_x)₂Si₃O₁₂, from electronic absorption spectra // *Phys. and Chem. Minerals.* — 2004. — **31**. — P. 650–657.
43. *Tarashchan A.N., Kuznetsov G.V.* Luminescence of REE and 3d-transition metal ions in phyllosilicates // *Abstr. 16th General Meet. IMA.* — Pisa, 1994. — P. 404.
44. *Weiss Z., Rieder M., Chmielova M., Krajicek J.* Geometry of the octahedral coordination in micas : a review of refined structures // *Amer. Miner.* — 1985. — **70**. — P. 747–757.

Поступила 09.07.2012

О.М. Платонов, В.М. Хоменко, А.М. Таращан

КРИСТАЛОХІМІЯ І СПЕКТРОСКОПІЯ ІОНІВ МАРГАНЦЮ В СЛЮДАХ

Методами оптичної спектроскопії та люмінесценції вивчено зразки Mn³⁺-вмісних відмінностей фенгітів (алургітів), мусковітів і лепідолітів, а також Mn²⁺-слюд — широзуліту та манганофіліту. Поляризовані оптичні спектри алургітів і Mn³⁺-мусковітів характеризуються наявністю чотирьох смуг поглинання іонів Mn³⁺, спектральна позиція яких близька до позицій смуг у спектрах поглинання інших мінералів, забарвлених цими іонами — берилу-морганіту, кліноцоїзиту, цоїзиту-туліту, турмаліну-ельбаїту, епідоту-п'ємонтиту,

монтморилоніту та ін. Середні значення енергії смуг поглинання іонів Mn³⁺ в оптичних спектрах алургіту *Al-Sw* — $\nu_1 = 10700 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 17550$, $\nu_3 = 19800$ та $\nu_4 = 22450 \text{ cm}^{-1}$, а у спектрах Mn³⁺-мусковіту *GRR-727* — $\nu_1 = 10300 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 17750$, $\nu_3 = 19950$, $\nu_4 = 22450 \text{ cm}^{-1}$. Спектри поглинання лепідолітів аналогічні спектрам алургітів; середні значення енергії переходів у них складають: $\nu_1 = 12370 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 17600$, $\nu_3 = 19940$, $\nu_4 = 22440 \text{ cm}^{-1}$. Суттєвою особливістю спектрів Mn³⁺ у лепідолітах є вищі (12370 cm^{-1} проти 10300 у спектрах алургітів) значення енергії смуги ν_1 . Для спектрів поглинання алургітів, отриманих у трьох поляризаціях — $E \parallel Np (\parallel c)$, $E \parallel Nm (\perp c)$ та $E \parallel Ng (\perp c)$, вивчено орієнтаційні залежності смуг $\nu_1 - \nu_4$ іонів Mn³⁺. Відповідно до правил відбору ці смуги поглинання віднесені до електронних переходів ${}^5B \rightarrow {}^5A$ та ${}^5B \rightarrow {}^5B$ в іонах Mn³⁺ в октаедричному кристалічному полі локальної симетрії C₂ (позиція M2 у структурі слюди). На прикладі спектра поглинання іонів Mn³⁺ у політіоніті розглянуто вплив іонів Li⁺ на спектроскопічні параметри Mn³⁺-вмісних слюд. У спектрі поглинання широзуліту присутні вісім слабких вузьких смуг іонів ^{VI}Mn²⁺ та ^{IV}Fe³⁺, які розташовані на схилі інтенсивної смуги переносу заряду O²⁻ → Fe³⁺, а у спектрі манганофіліту ($E \perp c$) на крутому схилі смуги O²⁻ → Fe³⁺ фіксуються лише слабкі перегини в місцях очікуваних вузьких смуг поглинання переходів на рівні ^{4A}, ^{4E}(^{4G}) та ^{4T}₂(^{4D}) іонів ^{VI}Mn²⁺ та ^{IV}Fe³⁺. На основі порівняльного аналізу зі спектрами збудження люмінесценції (Mn²⁺, Fe³⁺)-вмісних синтетичних флогопітів, смуги поглинання в спектрах широзуліту та манганофіліту віднесено до конкретних електронних переходів в іонах ^{VI}Mn²⁺ та ^{IV}Fe³⁺. Обговорюються механізми утворення обмінно-зв'язаних пар ^{VI}Mn²⁺ — ^{IV}Fe³⁺ у структурі слюд. Слабкі смуги випромінювання іонів ^{VI}Mn²⁺ за 570 нм в спектрах рентгенолюмінесценції проявляються лише в деяких вивчених зразках, що дозволяє припустити переважно тривалентний стан домішки марганцю у вивчених мусковітах та лепідолітах.

A.N. Platonov, V.M. Khomenko, A.N. Tarashchan

CRYSTAL CHEMISTRY AND SPECTROSCOPY OF MANGANESE IONS IN MICAS

Samples of Mn³⁺-containing phengites (alurgites), muscovites and lepidolites as well as Mn²⁺-micas shirozullite and manganophyllite were studied by means of optical spectroscopy and luminescence methods. Polarized optical absorption spectra of alurgites and Mn³⁺-muscovites are characterized by four Mn³⁺ absorption bands, which positions are close to those of the respective bands in spectra of different minerals (varieties) which colorations are caused by Mn³⁺ ions — beryl (morganite), clinozoisite, zoisite (tulite), tourmaline (elbaite), epidote (piemontite) etc. Mean wavenumber values of the Mn³⁺-bands' maximums are $\nu_1 = 10700 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 17550$, $\nu_3 = 19800$, $\nu_4 = 22450 \text{ cm}^{-1}$ in the optical spectra of alurgite *Al-Sw*; and $\nu_1 = 10300 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 17750$, $\nu_3 = 19950$, $\nu_4 = 22450 \text{ cm}^{-1}$ in the spectra of Mn³⁺-containing muscovite

GRR-727. Absorption spectra of lepidolites with mean values of *dd*-transitions $\nu_1 = 12370 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 17600$, $\nu_3 = 19940$, $\nu_4 = 22440 \text{ cm}^{-1}$ are similar to those of alurgites. Essential distinctions of Mn^{3+} spectra in lepidolites comparing to alurgites are larger values of ν_1 band energies (12370 cm^{-1}). Polarization dependencies were studied for Mn^{3+} -bands ν_1 – ν_4 in the alurgites' spectra measured in three orientations — $E \parallel Np$ ($\parallel c$), $E \parallel Nm$ ($\perp c$) and $E \parallel Ng$ ($\perp c$). Accordingly to the selection rules these bands were attributed to electronic transitions ${}^5B \rightarrow {}^5A$ and ${}^5B \rightarrow {}^5B$ in Mn^{3+} ions allocated in the distorted octahedral crystal field of C_2 point symmetry ($M2$ structural position). Influence of Li^+ neighboring ions on the spectroscopic parameters of Mn^{3+} bands were considered on the example of polyolithionite. There are eight weak and narrow absorption bands of ${}^{\text{VI}}\text{Mn}^{2+}$ and ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ situated on the

edge of the intense $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ charge transfer band in the optical spectrum of shirozulite. Only weak shoulders on the steep slope of the $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ band are present in the manganophyllite spectrum ($E \perp c$) at energies where narrow bands of spin-forbidden transitions to ${}^4A, {}^4E({}^4G)$ and ${}^4T_2({}^4D)$ levels of ${}^{\text{VI}}\text{Mn}^{2+}$ and ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ ions are expected. Comparison with excitation spectra of (Mn^{2+} , Fe^{3+})-containing synthetic phlogopites allows attribution of the absorption bands in shirozulite and manganophyllite spectra to definite electronic transitions in these d^5 ions. Formation of exchange-coupled pairs ${}^{\text{VI}}\text{Mn}^{2+}$ – ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ in mica's structure is discussed. Weak emission bands of ${}^{\text{VI}}\text{Mn}^{2+}$ ions at 570 nm were found only in some X-ray luminescence spectra of Mn-containing samples studied. This can be caused by dominant role of 3+ valence state of manganese in muscovites and lepidolites.