

## ПРИРОДА ОКРАСКИ ГОЛУБЫХ ДИОПСИДОВ ЙОКО-ДОВЫРЕНСКОГО МАССИВА

**Николаев А.Г.<sup>1</sup> (anatolij-nikolaev@yandex.ru), Бахтин А.И.<sup>1</sup>, Кислов Е.В.<sup>2</sup>, Ягудина  
Л.Д.<sup>1</sup>, Хасанова Н.М.<sup>1</sup>, Нуриева Е.М.<sup>1</sup>**

Казанское отделение. <sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет  
Бурятское отделение, <sup>2</sup>Геологический институт СО РАН

## COLOR NATURE OF BLUE DIOPSIDES FROM YOKO-DOVYREN MASSIF

**Nikolaev A.G.<sup>1</sup> (anatolij-nikolaev@yandex.ru), Bakhtin A.I.<sup>1</sup>, Kislov E.V.<sup>2</sup>, Yagudina  
L.D.<sup>1</sup>, Khasanova N.M.<sup>1</sup>, Nurieva E.M.<sup>1</sup>**

Kazan Branch. <sup>1</sup>Kazan (Volga Region) Federal University  
Buryat Branch. <sup>2</sup>Geological Institute SB RAS

В научной литературе нет однозначности в объяснении природы голубой окраски диопсида. Поэтому нами проведено его дополнительное изучение. Изучался голубой диопсид из ксенолитов скарнов Йоко-Довыренского дунит-троктолит-габбрового массива (Северное Прибайкалье), где он найден впервые в конце 1950-х годов. Впоследствии находки этой разновидности диопсида сделаны на Иттуйском медно-вольфрамовом месторождении и Андатском массиве (Балахчинское золоторудное проявление) в Кузнецком Алатау, Тажеранском габбро-нефелинсиенитовом массиве в Приольхонье, Запевалихинском массиве в Восточных Саянах, Мурунском щелочном массиве на Алдане, Колосовском проявлении в Горной Шории. Голубой диопсид встречается в скарнах по карбонатным породам (доломитам) в эндоконтактах и ксенолитах интрузивов ультрабазит-базитового, сиенитового, диоритового, щелочного состава. В связи с гранитоидными интрузивами содержащие голубой диопсид метасоматические породы непосредственно контактируют с гибридными сиенитами.

В данной работе представлены результаты комплексного исследования голубого диопсида с целью выяснения природы его окраски. Исследование проводилось методом электронной оптической абсорбционной спектроскопии. В качестве дополнительных методов использовались люминесценция и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

В оптическом спектре голубого диопсида присутствуют интенсивная широкая полоса поглощения с максимумом 625 нм и слабые волнообразные изгибы при 435 нм и 460 нм. Максимум окна пропускания, т.е. минимум поглощения, располагается при 480 нм, то есть, приходится на голубую область спектра, с чем и связана голубая окраска диопсида. Полоса поглощения 625 нм оказывается главным доминирующим фактором формирования голубой окраски диопсида. Большинство исследователей связывают полосу поглощения 625 нм в спектрах голубого диопсида с ванадием. Однако, одни исследователи связывают ее с ионами  $V^{3+}$  [Бахтин, 1985], другие – с ионами ванадила  $VO^{2+}$  (т.е. с  $V^{4+}$ ) [Хоменко и др., 1986]. Более того, в работе [Платонов, 1976] голубая окраска диопсида объясняется переносом заряда  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ . Вследствие этой неоднозначности в интерпретации полосы 625 нм и окраски минерала нами и было проведено дополнительное спектроскопическое исследование голубого диопсида.

В спектре поглощения изучаемого образца голубого диопсида доминирует широкая полоса поглощения 625 нм, которую можно отнести к переходу  ${}^3T_1 ({}^3F) \rightarrow {}^3T_2 ({}^3F)$  в ионах  $V^{3+}_{VI}$ . Слабые спин-запрещенные полосы в БИК области в нашем спектре

зафиксировать не удалось вследствие их малой интенсивности, а вот полоса перехода  ${}^3T_1 ({}^3F) \rightarrow {}^3T_1 ({}^3P)$ , в спектре присутствует, но является слабой и находится при 435 нм. Слабая полоса 460 нм отнесена к спин-запрещенному межконфигурационному переходу  ${}^3T_1 ({}^3F) \rightarrow {}^1A_1 ({}^1G)$  в ионах  $V^{3+VI}$ .

Полоса поглощения 625 нм может иметь и другую интерпретацию. Ее можно связать с ионами  $V^{4+VI}$ . Четырехвалентный ванадий имеет электронную конфигурацию  $3d^4$ . В кислородных комплексах ион  $V^{4+}$  с одним из кислородов своего полиэдра образует сильную двойную связь, что сопровождается укорачиванием расстояния V-O с этим кислородом, перекрыванием их атомных орбиталей и появлением сильной ковалентной связи между ними. Возникает как бы самостоятельный комплексный катион  $VO^{2+}$ , который называется ионом ванадила. Присутствие ионов ванадила ( $VO^{2+}$ ) в нашем образце голубого диопсида подтверждается исследованиями ЭПР. В спектре ЭПР в интервале 325-327 мТл присутствует типичный для ванадила сигнал. При высокотемпературном отжиге в воздушной атмосфере диопсид не менял цвет, сохранялся и ЭПР-сигнал ванадила, что косвенно может подтверждать связь полосы 625 нм с ионами  $V^{4+}$  в минерале.

Анализ спектроскопических данных показывает, что существенный вклад в интенсивность полосы поглощения 625 нм могут вносить и ионы  $Fe^{3+IV}$ , находящиеся в ионо-обменном взаимодействии через мостиковый лиганд с ионами  $Fe^{3+VI}$  в соседних октаэдрических позициях в структуре диопсида. Однако, ионы  $Fe^{3+}$  порождают более сильное, чем полоса 625 нм, УФ-поглощение переноса заряда  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ , которое сдвигает окно пропускания из голубой в зелёную область и поэтому окраска будет сменяться с голубой на зелёную, при увеличении концентрации ионов  $Fe^{3+}$  в диопсиде. Поэтому голубую окраску диопсида ионы  $Fe^{3+}$  могут создавать при выполнении двух условий: 1) концентрация  $Fe^{3+}$  в минерале не должно быть высокой; 2) ионы  $Fe^{3+}$  должны изоморфно замещать кремний в тетраэдрах, по соседству с которыми в октаэдрах находятся ионы  $Fe^{3+}$  или  $V^{3+}$ . Это порождает еще одно дополнительное условие: в среде минералообразования должен быть дефицит кремния. Спектроскопические данные свидетельствуют, что полоса поглощения 625 нм в спектрах диопсида, как и его голубая окраска является полигенной. В ее формировании участвуют ионы  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $Fe^{3+IV}$ . Наложение друг на друга полос поглощения этих оптически-активных центров вызывает увеличение интенсивности и уширение результирующей полосы 625 нм в спектрах голубого диопсида. Голубая окраска диопсида может сформироваться и в отсутствие в минерале ванадия, она может обуславливаться поглощением в обменно-связанных парах  $Fe^{3+IV}-Fe^{3+VI}$  в его структуре.

### Список литературы

Бахтин А.И. Породообразующие силикаты: оптические спектры, кристаллохимия, закономерности окраски, типоморфизм. Изд. Казанск. Ун-та, 1985. 192 с.

Марфунин А.С. Введение в физику минералов. М. Изд. Недра, 1974. 328 с.

Никифоров А.Е., Мень А.Н., Черепанов В.Н., Роль обменного взаимодействия в спектроскопии примесных комплексов. – В кн.: Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975, с. 72-80.

Платонов А.Н. Природа окраски минералов. Киев. Изд. Наукова думка, 1976. 264 с.

Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнова Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М., Наука, 1976. 226 с.

Weber M. J., Riseberg L. A. Optical Spectra of Vanadium Ions in Yttrium Aluminum Garnet. J. Chemical Physics. V. 55, N 5, pp. 2032-2038.