

Г. К. ЕРЕМЕНКО, Ю. А. ПОЛКАНОВ

ТЕРМОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ ПИРОПА

(Представлено академиком Ф. В. Чухровым 12 III 1971)

Минералы, содержащие трехвалентный хром в октаэдрической координации, обладают способностью обратимо изменять свою окраску при изменении температуры. Корунд, шпинель и пироп, например, в условиях комнатной температуры окрашены в красные или красно-фиолетовые цвета, при нагревании же выше определенной характеристической температуры T_x цвет их становится зеленым. Явление это получило название термохромного эффекта и детально исследовано на примере синтетического рубина (7, 8).

Нами изучался термохромный эффект пироба — природного магнезиального хромсодержащего граната, экспериментально определена зависимость $T_x = fC_{Cr_2O_3}$ ($C_{Cr_2O_3}$ — концентрация окиси хрома в минерале) и рассмотрены некоторые минералогические приложения этой зависимости.

Окраска пироба, как и некоторых других хромсодержащих минералов, вызывается широкими полосами поглощения, соответствующими разрешенным электронным переходам ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ и ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2({}^6F)$ ионов трехвалентного хрома в кристаллическом поле кубической симметрии (7, 8). Как известно, цвет минерала полностью определяется кривой оптического поглощения и характеристиками спектральной чувствительности глаза. нами выполнен количественный расчет цвета пиробов по экспериментально полученным спектрам поглощения. Примеры спектров поглощения образцов красно-фиолетового пироба из кимберлитов трубки «Мир» (Якутия) приведены на рис. 1*. Количественно цвет характеризуется точкой на стандартной диаграмме цветности. При повышении температуры происходит заметный сдвиг максимумов поглощения в длинноволновую область, приводящий к резкому изменению цвета; соответственно смещается и цветовая точка, количественно характеризующая цвет (рис. 2). По мере повышения температуры цветовая точка перемещается из области, промежуточной между красным и фиолетовым, к центру цветового треугольника, т. е. к области, в которой оттенки не различаются, поэтому в момент своего изменения окраска зрительно воспринимается как серая. При дальнейшем повышении температуры цветовая точка попадает в поле зеленого. То обстоятельство, что цвет пироба изменяется от красного к зеленому без промежуточных цветов, имеет важное значение. Изменение цвета происходит в узком интервале температур и визуально легко различается.

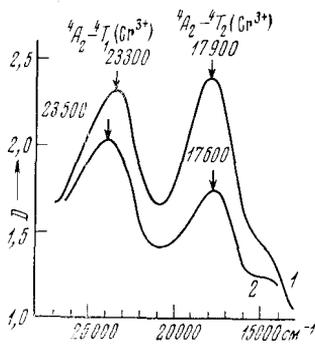


Рис. 1. Спектры оптического поглощения красно-фиолетового пироба из кимберлитов трубки «Мир». 1, 2 — номера образцов

* Спектры поглощения регистрировали при разных температурах при помощи монохроматоров ДМР-4 и УМ-2 фотоэлектрическим способом. Образцы для исследования pripravивали в виде плоскопараллельных монокристаллических пластинок толщиной 2,0 мм.

Сильная зависимость энергии электронных переходов трехвалентного хрома в кристаллической решетке пирропа от температуры вызывается тем, что сила кристаллического поля быстро уменьшается с увеличением среднего межатомного расстояния $\text{Cr} - \text{O}(R)$. В первом приближении эта зависимость описывается соотношением $Dq = f(1/R^5)$ (4). Именно поэтому цвет хромосодержащих соединений изменяется от красного к зеленому при увеличении содержания хрома. В изоморфном ряду пироп — уваровит A изменяется от 1,95 Å в пиропе до 2,05 Å в уваровите, т. е. увеличивается на 5%. Линейное расширение пирропа в интервале температур 20—600° составляет 1,44% (4). Изменение межатомных расстояний имеет тот же

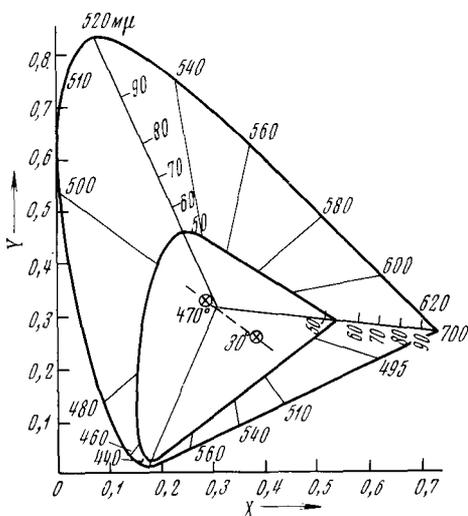


Рис. 2. Стандартная диаграмма цветности для источника E с нанесенными точками цвета пирропа, соответствующими разным температурам (обр. № 1 на рис. 1). Прерывистой линией показано смещение цветовой точки при изменении температуры

порядок. Таким образом, термохромный эффект является следствием сдвига полос поглощения ионов Cr^{3+} , происходящего в результате изменения R с температурой. Поскольку температура T_x отвечает вполне определенному положению полос поглощения, функционально (через Dq) связанному с величиной R , очевидно, что T_x является также функцией $C_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$, если справедливо предположение о зависимости R главным образом от степени замещения Al на Cr . Действительно, даже беглый просмотр показывает, что у образцов пирропа с интенсивной красно-фиолетовой окраской, свидетельствующей о высоком содержании хрома, температура перехода окраски значительно ниже, чем у бледно окрашенных образцов.

Нами экспериментально исследовалась зависимость $T_x = fC_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ для пирропов из кимберлитов и пирроновых перидотитов. Основой для получения экспериментальных данных послужила любезно предоставленная нам М. А. Гневушевым коллекция зерен пирропа из различных месторождений, проанализированных микроспектральным методом на содержание хрома (аналитик В. А. Губанов, Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт). В качестве источника света использовался стандартный минералогический осветитель ОИ-24. Характеристическая температура изменения окраски (T_x) выводилась как среднее из нескольких замеров, выполненных независимо двумя операторами. Результаты проведенного исследования представлены на рис. 3.

Изменение окраски при повышении температуры отчетливо наблюдается у пирропов с содержанием Cr_2O_3 более 2,5%. При меньшем количестве окиси хрома происходит лишь слабо заметное изменение цветовых оттенков в пределах основной красной или розовой окраски. Зависимость между содержанием Cr_2O_3 в пиропе и T_x является в первом приближении линейной в области концентраций Cr_2O_3 3—7% и слегка отклоняется от линейной при концентрации Cr_2O_3 меньше 3%. Линейная часть кривой аппроксимируется выражением $C_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 10,7 - 0,023T_x$, где $C_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ — содержание окиси хрома в пиропе (вес. %).

Отклонение от линейности связано с тем, что при небольших содержаниях хрома окраска пирропа вызывается трехвалентным железом. Разброс точек составляет примерно 10—15% от средней линии и вызывается разными причинами, в том числе — неодинаковым компонентным составом разных образцов, некоторой неопределенностью в фиксации момента из-

Сильная зависимость энергии электронных переходов трехвалентного хрома в кристаллической решетке пирропа от температуры вызывается тем, что сила кристаллического поля быстро уменьшается с увеличением среднего межатомного расстояния $\text{Cr} - \text{O}(R)$. В первом приближении эта зависимость описывается соотношением $Dq = f(1/R^5)$ (4). Именно поэтому цвет хромосодержащих соединений изменяется от красного к зеленому при увеличении содержания хрома. В изоморфном ряду пироп — уваровит R изменяется от 1,95 Å в пиропе до 2,05 Å в уваровите, т. е. увеличивается на 5%. Линейное расширение пирропа в интервале температур 20—600° составляет 1,44% (4). Изменение межатомных расстояний имеет тот же

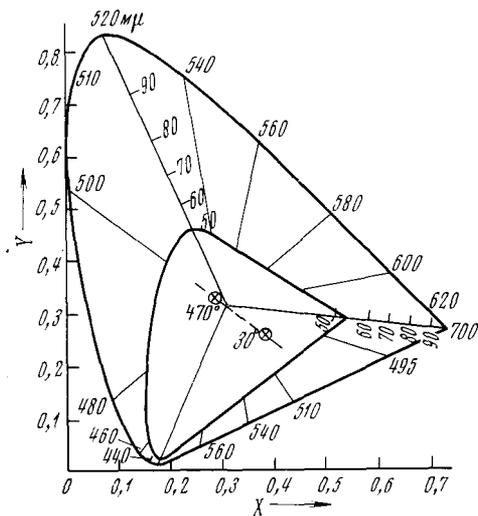


Рис. 2. Стандартная диаграмма цветности для источника E с нанесенными точками цвета пирропа, соответствующими разным температурам (обр. № 1 на рис. 1). Прерывистой линией показано смещение цветовой точки при изменении температуры

ла любезно предоставленная нам М. А. Гневушевым коллекция зерен пирропа из различных месторождений, проанализированных микроспектральным методом на содержание хрома (аналитик В. А. Губанов, Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт). В качестве источника света использовался стандартный минералогический осветитель ОИ-24. Характеристическая температура изменения окраски (T_x) выводилась как среднее из нескольких замеров, выполненных независимо двумя операторами. Результаты проведенного исследования представлены на рис. 3.

Изменение окраски при повышении температуры отчетливо наблюдается у пирропов с содержанием Cr_2O_3 более 2,5%. При меньшем количестве окиси хрома происходит лишь слабо заметное изменение цветовых оттенков в пределах основной красной или розовой окраски. Зависимость между содержанием Cr_2O_3 в пиропе и T_x является в первом приближении линейной в области концентраций Cr_2O_3 3—7% и слегка отклоняется от линейной при концентрации Cr_2O_3 меньше 3%. Линейная часть кривой аппроксимируется выражением $C_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 10,7 - 0,023T_x$, где $C_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ — содержание окиси хрома в пиропе (вес. %).

Отклонение от линейности связано с тем, что при небольших содержаниях хрома окраска пирропа вызывается трехвалентным железом. Разброс точек составляет примерно 10—15% от средней линии и вызывается разными причинами, в том числе — неодинаковым компонентным составом разных образцов, некоторой неопределенностью в фиксации момента из-

порядок. Таким образом, термохромный эффект является следствием сдвига полос поглощения ионов Cr^{3+} , происходящего в результате изменения R с температурой.

Поскольку температура T_x отвечает вполне определенному положению полос поглощения, функционально (через Dq) связанному с величиной R , очевидно, что T_x является также функцией $C_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$, если справедливо предположение о зависимости R главным образом от степени замещения Al на Cr. Действительно, даже беглый просмотр показывает, что у образцов пирропа с интенсивной красно-фиолетовой окраской, свидетельствующей о высоком содержании хрома, температура перехода окраски значительно ниже, чем у бледно окрашенных образцов.

Нами экспериментально исследовалась зависимость $T_x = fC_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ для пирропов из кимберлитов и пирроновых перидотитов. Основой для получения экспериментальных данных послужили

менения окраски, неоднородностью разных участков одного зерна за счет зональности.

Установленную зависимость можно использовать для приближенной экспрессивной оценки содержания хрома в пиропсах неизвестного состава, в том числе в пиропсах, включенных в любые прозрачные кристаллические матрицы, например в алмаз. Получение таких данных представляет интерес при поисковых работах.

Среди природных магниезиальных хромсодержащих гранатов следует различать пиропы из кимберлитов и гранатовых перидотитов и пиропы, включенные в алмазы (², ³). Пиропы из кимберлитов и пироповых перидотитов встречаются наиболее широко и являются обычными спутниками

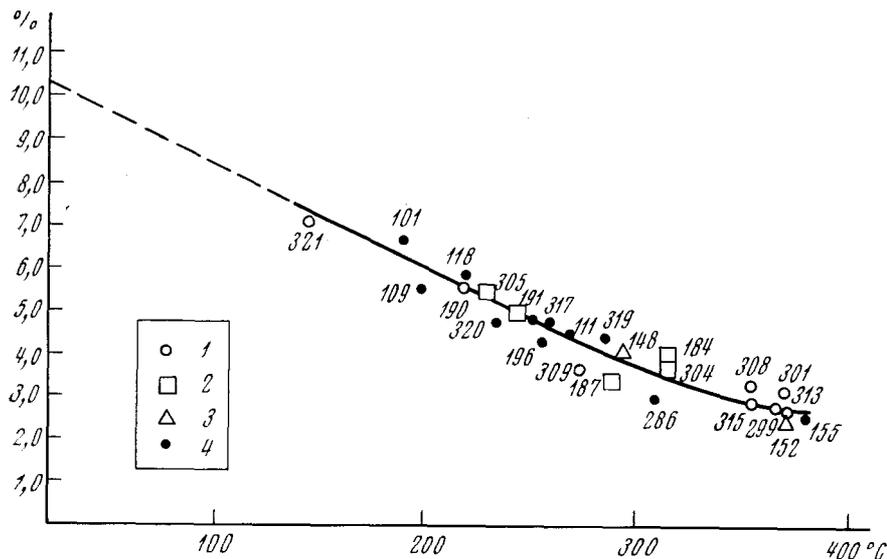


Рис. 3. График зависимости T_x и Cr_2O_3 для пиропов из кимберлитов и гранатовых перидотитов по экспериментальным данным. 1 — пиропы из кимберлитов трубки «Мвадун» (Танганьика), 2 — из Алданских кимберлитов, 3 — из перидотитов Чехословакии, 4 — из кимберлитов Якутии

алмаза в россыях. По данным (⁵), содержание Cr_2O_3 в них колеблется в пределах 0,05—7,5%. Приведенная на рис. 3 диаграмма составлена для пиропов такого типа. Экстраполируя полученные данные в область более высоких содержаний хрома, можно сделать вывод, что при комнатных температурах зеленый цвет должны иметь пиропы с $Cr_2O_3 > 10,3\%$. В последнее время такие пиропы действительно обнаружены. В частности, из кимберлитов трубки «Мир» описан зеленый пироп с содержанием Cr_2O_3 10,6% (⁵).

Пиропы, находящиеся в виде включений в алмазах, в настоящее время мало изучены, однако имеющиеся данные (², ³) свидетельствуют о своеобразии их состава. Поэтому применять установленную зависимость $T_x = fCr_2O_3$ к этим гранатам до получения экспериментальных данных следует с осторожностью.

Некоторые фиолетово-красные пиропы обладают свойством изменять свой цвет не только при изменении температуры, но и при разном освещении. Это явление давно известно и используется минералогами для диагностики богатых хромом пиропов. Цветовые изменения в пиропе имеют место в связи с тем, что начиная с некоторой критической концентрации хрома полосы прозрачности в спектре поглощения приходятся на ту область, в которой глаз обладает высокой чувствительностью к изменению соотношения яркости цветовых компонентов. Точка цвета таких кристал-

лов на стандартной диаграмме цветности всегда располагается близко к центру цветового треугольника. Это свойство не есть дихроизм, более правильно называть его «александритовым эффектом»⁽⁹⁾ по природной хромсодержащей разновидности хризоберилла (александрит), у которой оно наиболее ярко выражено. «Александритовый эффект» у пиропа проявляется при $C_{Cr_2O_3} > 4\%$.

Термохромный и «александритовый» эффекты пиропа могут найти применение в минералогической практике как для диагностики этого минерала, так и для экспрессного приближенного определения содержания в нем хрома.

Институт минеральных ресурсов
Симферополь

Поступило
9 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. В. Грум-Гржимайло, В. В. Илюхин, Д. Т. Свиридов, В кн.: Спектроскопия кристаллов, «Наука», 1966, стр. 189. ² Н. В. Соболев, Ю. Г. Лаврентьев и др., ДАН, 189, № 1 (1969). ³ Н. В. Соболев, Э. В. Бартошинский и др., ДАН, 192, № 6 (1970). ⁴ Справочник по физическим константам, «Наука», 1969. ⁵ А. Д. Харьков, Н. С. Маковская, ДАН, 193, № 1 (1970). ⁶ E. F. Farrell, R. E. Newham, Am. Mineral., 50, 11—12, 1972 (1965). ⁷ C. P. Poole, J. Phys. Chem. Solids, 25, 1169 (1964). ⁸ E. Thillo, J. Jander, H. Seeman, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 279, 2 (1955). ⁹ W. B. White, R. Roy, J. M. Crichton, Am. Mineral., 52, 5—6, 867 (1967).