

## Примесный состав, структурные особенности и люминесцентные свойства Cr-содержащей благородной шпинели из мраморов восточного склона Урала

Ю. В. Щапова, А. Ю. Кисин, Н. С. Чебыкин, С. Л. Вотяков

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург,  
ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: shchapova@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 01.04.2025 г., принята к печати 24.04.2025 г.

**Объект исследования и методы.** Представлены данные о примесном составе, спектрах комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции благородной шпинели из мраморов восточного склона Южного и Среднего Урала – Кучинского и Алабашского проявлений (Кочкарский и Мурзинско-Адуйский антиклинорий), а также месторождений Кух-и-Лал и Горон (Юго-Западный Памир). **Результаты.** Для шпинели Кучинского проявления установлено высокое (до  $\#Cr = Cr/(Cr + Al) \sim 0.2$ ) содержание примеси хрома при низком содержании железа, а также отклонение соотношения двух- и трехвалентных катионов от стехиометрического. По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света показано двухмодовое поведение частот во всей области составов, соответствующих твердым растворам шпинель-магнезиохромит. Наиболее высокой концентрационной чувствительностью характеризуются колебания тетраэдрической подрешетки шпинели – значение энергии моды дыхательных и ширина моды деформационных колебаний групп  $MgO_4$ . Реакция тетра-подрешетки шпинели качественно аналогична при разупорядочении структуры как за счет изомеризма  $^{VI}Cr^{3+} \rightarrow ^{VI}Al^{3+}$ , так и радиационного дефектообразования и обращения ее структуры вследствие термообработки (при замещениях  $^{IV}Mg^{2+} \rightarrow ^{VI}Al^{3+}$  и  $^{VI}Al^{3+} \rightarrow ^{IV}Mg^{2+}$ ). Для анализа вклада перечисленных типов разупорядочения предложена дискриминационная диаграмма “ширина моды деформационных колебаний  $MgO_4$  vs. энергия решеточной моды  $T(Mg)$ ”. По данным низкотемпературной фотолюминесценции определены вариации структуры и свойств центра свечения  $Cr^{3+}$  при различных типах разупорядочения. **Выводы.** Колебательные свойства и фотолюминесценция  $Cr^{3+}$  определяются рядом взаимосвязанных факторов: (1) примесным составом; (2) нестехиометрией; (3) обращением структуры; (4) вакансионным дефектообразованием. Положение и относительная интенсивность бесфоновых N-линий, возникающих при искажениях центра свечения  $Cr^{3+}$ , предложены для использования в качестве высокочувствительных структурных зондов, в частности, для оценки петрогенетических особенностей и геммологической ценности благородной шпинели. Выявлены особенности состава, структуры и люминесцентных свойств шпинели Кучинского проявления, образованных на прогрессивном этапе регионального метаморфизма в условиях роста температуры и давления.

**Ключевые слова:** шпинель, примесь Cr, драгоценные камни, стехиометрия, обращение структуры, комбинационное рассеяние света, фотолюминесценция

### Источник финансирования

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН по темам № 124020300057-6 и 123011800011-2

## Chemical composition, structural features and luminescent properties of Cr-bearing spinel from marbles of the Eastern Slope of the Urals

Yuliya V. Shchapova, Aleksandr Yu. Kissin, Nikolai S. Chebykin, Sergey L. Votyakov

A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st.,  
Ekaterinburg 620110, Russia, e-mail: shchapova@igg.uran.ru

Received 01.04.2025, accepted 24.04.2025

**Для цитирования:** Щапова Ю.В., Кисин А.Ю., Чебыкин Н.С., Вотяков С.Л. (2025) Примесный состав, структурные особенности и люминесцентные свойства Cr-содержащей благородной шпинели из мраморов восточного склона Урала. *Литосфера*, 25(2), 263–280. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-263-280>. EDN: VTCQAI

**For citation:** Shchapova Yu.V., Kissin A.Yu., Chebykin N.S., Votyakov S.L. (2025) Chemical composition, structural features and luminescent properties of Cr-bearing spinel from marbles of the Eastern Slope of the Urals. *Lithosphere (Russia)*, 25(2), 263–280. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-263-280>. EDN: VTCQAI

*Research subject and Methods.* New data on the impurity composition, Raman spectra and photoluminescence of noble spinel from marbles of the Eastern Slope of the Southern and Middle Urals – the Kuchinsky occurrence (Kochkarsky anticlinorium) and the Alabash occurrence (Murzinsky-Aduysky anticlinorium), as well as the Kukh-i-Lal and Goron deposits (Southwestern Pamir) are presented. *Results.* Energy dispersion microanalysis of the chemical composition shows a high chromium content up to  $\#Cr = Cr/(Cr + Al) \sim 0.2$  and a low iron content, as well as a deviation in the ratio of divalent and trivalent cations from the stoichiometric in spinel from the Kuchinsky occurrence. The two-mode frequency behavior has been established by Raman spectroscopy in the entire range of compositions corresponding to spinel-magnesiocromite solid solutions. The tetrahedral sublattice vibration parameters – the frequency of the breathing mode and the width of the bending mode of the  $MgO_4$  groups – are characterized by the highest concentration sensitivity. The reaction of the spinel tetrahedral sublattice is qualitatively similar when the structure is disordered due to (1) the isomorphous substitution  $^{VI}Cr^{3+} \rightarrow ^{VI}Al^{3+}$ , (2) the thermally induced inversion  $^{IV}Mg^{2+} \rightarrow ^{VI}Al^{3+}$ ,  $^{VI}Al^{3+} \rightarrow ^{IV}Mg^{2+}$ , (3) the radiation defects; for the analysis of quantitative differences, a diagram "width of the mode of deformation vibrations  $MgO_4$  vs. frequency of the lattice mode  $T(Mg)$ " is proposed. Variations in the structure and properties of the  $Cr^{3+}$  emission center under disordering have been determined by low-temperature photoluminescence spectroscopy. *Conclusions.* The vibrational properties and photoluminescence of chromium ions are determined by several interrelated factors: (1) impurity composition, (2) nonstoichiometry, (3) structure inversion, (4) vacancy defects. The position and relative intensity of zero-phonon N-lines resulting from the  $Cr^{3+}$  emission center distortions are proposed for use as highly sensitive structural probes, in particular, to assess the gemological value of the spinel. The features of the composition, structure, and luminescent properties of the samples of the Kuchinsky occurrence formed at the progressive stage of regional metamorphism under conditions of increasing temperature and pressure are revealed.

**Keywords:** spinel, Cr impurity, gems, stoichiometry, structure inversion, Raman spectroscopy, photoluminescence

#### Funding information

The work was carried out using the "Geoanalitik" shared research facilities of the IGG UB RAS within the framework of the State Assignment of the IGG UB RAS No. 124020300057-6 u 123011800011-2

## ВВЕДЕНИЕ

В России известны проявления благородной шпинели в Прибайкалье и на Урале, в частности, на Южном Урале в Кочкарском антиклинории обнаружено Кучинское проявление рубина и розовой шпинели в мраморах; на Среднем Урале в Мурзинско-Адуйском антиклинории выявлены рубин-шпинель-содержащие мраморы (Алабашское проявление). Геология этих мраморов и минерализация описана в работах (Кисин, 1991; Кисин и др., 2015, 2020).

Шпинель встречена в Mg-кальцитовых и кальцит-доломитовых мраморах, в которых она образует рассеянную вкрапленность и гнезда. На Кучинском проявлении в Кочкарском антиклинории выделены три генетических типа шпинели (Кисин, 1991; Кисин и др., 2016): первый тип образован на прогрессивном этапе регионального метаморфизма в условиях роста температуры и давления, и связан с ранним дометаморфическим Mg-метасоматозом; второй тип сформирован на раннем регрессивном этапе метаморфизма, после снятия стрессовых напряжений, в условиях Mg-метасоматоза и высокой активности  $CO_2$ ; третий тип образован на гидротермально-пневматолитовой стадии, в условиях снижения температуры, при высокой активности F и  $H_2O$ . Шпинель первого типа представлена очень темными красными непрозрачными кристаллами октаэдрического габитуса размером до 5–6 мм. Шпинель второго типа – розовыми до очень свет-

ло-розовых прозрачных кристаллов размером до 8–10 мм; встречается также в виде радиально-лучистых агрегатов, замещающая рубин; всегда сопровождается графитом. Шпинель третьего типа – прозрачные кристаллы октаэдрического габитуса размером до 5 мм, либо мелкозернистые агрегаты по рубинам; цвет алый, красный, окраска светлая до слегка темной; сопровождается флюоритом.

На проявлении Нижняя Алабашка в Мурзинско-Адуйском антиклинории на Среднем Урале рубин-шпинелевая минерализация в мраморах несколько отличается от вышеописанной. Шпинель представлена кристаллами октаэдрического габитуса, до 5–6 мм в поперечнике, в сростках – до 10 мм. Цвет варьирует от бледно-розового до бордово-фиолетового, редко – голубого. Графит нередко нарастает на грани розовой шпинели и встречается в виде включений, что позволяет отнести ее ко второму типу; бордово-фиолетовая шпинель отнесена к третьему типу.

В Кочкарском антиклинории на Южном Урале установлено проявление благородной шпинели Косаревский-II на площади Светлинского месторождения горного хрусталя, при отсутствии карбонатных пород. Шпинель обнаружена в керне скважины с глубины 47.2 м (Кисин и др., 2016) и представлена двумя обломками кристаллов октаэдрического габитуса до 4 см по наибольшему измерению. Цвет темный коричневатопурпурный. Характерна отдельность, которую можно принять за спайность. По трещинам наблюдаются темно-коричневые не-

прозрачные пленки (возможно, гематит) и крупночешуйчатый тальк. В ассоциации отмечены сильно серпентинизированный форстерит, графит, магнетит, хлорит, монацит. По типоморфным признакам и ассоциации с графитом отнесена ко второму типу. Минеральная ассоциация и внешний вид шпинели Светлинского месторождения близки к такому шпинели месторождения Кух-и-Лал (Юго-Западный Памир), приуроченной к магнезиальным скарнам (Колесникова, 1980; Литвиненко, 2003).

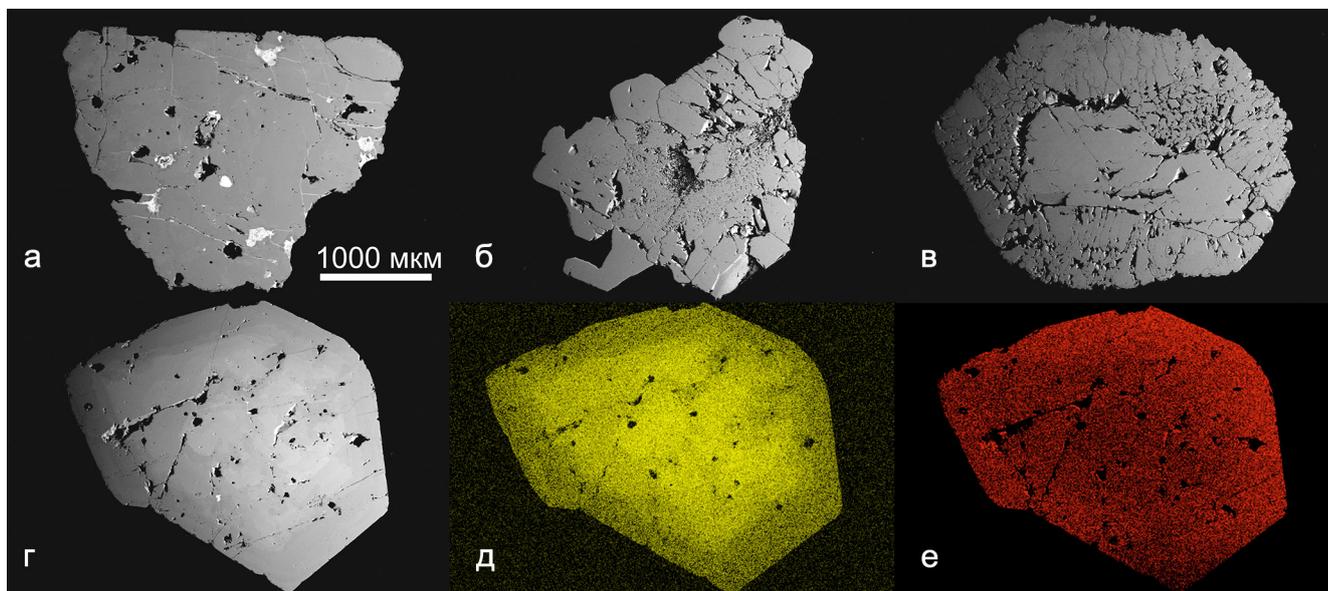
Из вышеприведенного краткого обзора уральских проявлений благородной шпинели следует, что она образуется в разных геологических условиях, обладает разными геммологическими характеристиками. Кроме того, в настоящее время стало актуальным установление географической принадлежности самоцветов. Анализ примесного состава, структурных особенностей, спектроскопических свойств шпинели важен для решения как петрогенетических, так и геммологических задач (Malsy et al., 2012; Widmer et al., 2014). Отметим ряд публикаций, посвященных детальным исследованиям благородной шпинели известных мировых месторождений методами электронно-зондового микроанализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ) (Муромцева и др., 2019; Liu et al., 2022; Wu et al., 2023). Для образцов уральских месторождений представлены только данные их химического состава (Кисин и др., 2015, 2016, 2020). Влияние особенностей

примесного состава уральских шпинелей, в частности, широких вариаций содержания хрома при относительно низком содержании железа, на люминесцентные и колебательные свойства шпинели ранее не изучались. Спектроскопические типоморфные признаки уральской шпинели не разрабатывались. Отметим, что исследования влияния кристаллохимии на спектроскопические свойства шпинели состава  $MgAl_2O_4$  важны также для разработки минералоподобных керамик и тонкопленочных покрытий для оптоэлектроники и лазерной техники (Coll et al., 2019), поскольку этот диэлектрический материал обладает уникальным комплексом термических, химических, радиационных и оптических характеристик.

*Цель работы* – получение данных о составе, колебательных и люминесцентных свойствах благородной шпинели из мраморов восточного склона Урала, анализ влияния примесного состава и термической истории на структурное катионное разупорядочение и ФЛ шпинели.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованы зерна благородной шпинели из мраморов Кучинского проявления рубина (пробы ШКЧ1-4) (рис. 1), из проявления Нижняя Алабашка, Мурзинско-Адуйский антиклинорий (пробы НАЛ2,3), из Светлинского месторождения (проба КОС-II). Согласно (Кисин, 1991; Кисин и др.,



**Рис. 1.** BSE-изображения (а–г) и карты распределения Cr (д) и Mg (е) во фрагментах шпинели.

а – ШКЧ1; б – ШКЧ2; в – ШКЧ4; г–е – ШКЧ3.

**Fig. 1.** BSE images (a–г) and mapping of Cr (д) и Mg (е) content in spinel grains.

а – ShKCh1; б – ShKCh2; в – ShKCh4; г–е – ShKCh3.

2015) образцы ШКЧ1-3 отнесены к первому-третьему типам шпинели, соответственно; ШКЧ4 – ко второму типу, НАЛ2-3 – ко второму и третьему типам, соответственно; КОС-П – ко второму типу. В сравнительных целях исследована благородная шпинель из месторождений Горон (проба ГН) и Кух-и-Лал (пробы КХЛ2-3) (Юго-Западный Памир), а также прозрачная синтетическая керамика состава  $MgAl_2O_4$ , полученная методом одноосного горячего прессования (35 МПа, 1550°C, 1 час) в исходном состоянии и после облучения ионами меди ( $10^{15}$ – $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>) (Zatsepin et al., 2020). Пробы КХЛ2-3 представлены двумя генерациями: КХЛ2 – розовая шпинель с лиловым оттенком, крупная, сильно трещиноватая, в сростании с форстеритом, клиногумитом, пирротинном, графитом, по ассоциации минералов отвечающая второму типу Кучинского проявления; КХЛ3 – красная шпинель с коричневатым оттенком, прозрачная, ювелирного качества, представлена кристаллами и их обломками в агрегате гидроталька и манассеита (Колесникова, 1980), соответствующая шпинели третьего типа Кучинского проявления. Проба КХЛ2 представлена как в исходном состоянии, так и после лабораторного отжига на воздухе продолжительностью 3 ч при температурах 700–760°C с последующим быстрым охлаждением в воде для создания частично обращенной структуры.

Химический состав проб определен на сканирующем электронном микроскопе Jeol-6390LV с приставкой для энергодисперсионного анализа Oxford Instruments EDS X-max80. Спектры КРС и ФЛ при возбуждении линиями 514 и 488 нм от Аг лазера получены в 180-градусной геометрии на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution с конфокальным микроскопом Olympus BX-FM (объектив 50x/NA = 0.7) и конфокальной диафрагмой 200 мкм. Спектрометр оснащен многоканальным CCD-детектором и монохроматором Черни-Тернера с дифракционными решетками 600 и 1800 шт/мм; разрешение спектров КРС составляло для решеток 600 и 1800 шт/мм порядка 3 и 6 см<sup>-1</sup>; для спектров ФЛ в области R-линий  $Cr^{3+}$  – 0.1 и 0.25 нм, соответственно. Измерения ФЛ выполнялись при 80 К с использованием термостоллика Linkam THMS 600. Зерна шпинели произвольной кристаллографической ориентации монтировались в эпоксидную смолу и полировались; локальные измерения их состава, спектров КРС и ФЛ выполнялись для одних и тех же 3–10 точек на зерне с пространственным разрешением ~1 мкм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

1. *Химический состав и зональность.* В образцах шпинели фиксируются примеси Cr, Fe, Zn, V. Содержание Cr в образцах меняется в широких пределах и линейно коррелирует с Al (табл. 1,

рис. 2а). Все изученные пробы условно разделены на группы I–III: I – с низким содержанием хрома ( $Cr_2O_3 < 0.1$  мас. %; пробы КОС-П, ГН, КХЛ2-3); II – со средним (0.4–3.0 мас. %; НАЛ2-3; ШКЧ2,4); III – с аномально высоким для благородной шпинели (4–20 мас. %; ШКЧ1,3). Во всех образцах соотношение трех- и двухвалентных катионов  $\eta = (Al + Cr)/(Mg + Zn)$  несколько превышает стехиометрическое значение  $\eta = 2$ , типичное для  $MgAl_2O_4$ : в пробах КХЛ2-3 и ШКЧ 2, 4 из групп I–II с низким содержанием железа параметр  $\eta \sim 2.02$ ; в пробах групп I и II с содержанием Fe до ~0.6 ат. % (КОС, ГН, НАЛ2-3) значение  $\eta \sim 2.12$  (рис. 2б). При этом оценки  $\eta_{Fe} = (Al + Cr)/(Mg + Zn + Fe)$  с учетом вхождения железа в форму  $Fe^{2+}$  в позицию  $Mg^{2+}$  (De Souza et al., 2001; Pluthamtwisute et al., 2022) дает близкое к стехиометрическому значение  $\eta_{Fe} = 1.99$ – $2.04$ . В пробах группы III, характеризующихся низким (в ШКЧ1 – ниже предела определения) содержанием Fe при высоком содержании хрома, нестехиометрия увеличивается с ростом содержания хрома, и  $\eta \approx \eta_{Fe} = 2.03$ – $2.06$ . Отметим, что ранее в литературе шпинели химического состава, подобного образцам группы III, описаны не были; в шпинелях с высоким содержанием хрома сообщалось о содержании FeO и  $Fe_2O_3 \sim 12$  и 2 мас. % (Malezieux et al., 1983); ~10 и 0.15 мас. % (Garnier et al., 2008); ~9 и 2 мас. % (Lenaz, Lughì, 2017). Нестехиометрия шпинелей группы III предполагает появление особенностей в распределении по структурным позициям избыточных трехвалентных катионов Al, Cr (Murphy et al., 2010; Erukhimovitch et al., 2015).

Установлено, что зерна шпинели группы I достаточно однородны; напротив, зерна групп II–III зональны как по интенсивности окраски, так и по BSE-изображениям (см. рис. 1г–е). Для проб НАЛ2-3 и ШКЧ3 зональность имеет концентрический характер с повышением среднего атомного номера и содержания хрома в центре по сравнению с периферией.

2. *Спектры КРС образцов шпинели* представлены на рис. 3, 4. В шпинели групп I и II наблюдаются четыре узких пика в области 309–314, 406–408, 664–666, 764–768 см<sup>-1</sup> (см. рис. 3а, 4а); спектры близки к таковым, представленным в (Fraas et al., 1973; O'Horo et al., 1973; Malezieux et al., 1983; Chopelas, Hofmeister, 1991; Slotznick, Shim, 2008; D'Ippolito et al., 2015) и соответствуют неприводимому представлению оптических мод кубической шпинели (*пр. гр. Fd3m*, 8 формульных единиц  $AB_2O_4$  в элементарной ячейке) нормальной структуры  $\Gamma = 1A_{1g} + 2A_{2u} + 1E_g + 2E_u + 1F_{1g} + 4F_{1u} + 3F_{2g} + 2F_{2u}$ , среди которых пять активны в спектрах КРС –  $1A_{1g} + 1E_g + 3F_{2g}$  (White, DeAngelis, 1967; Fraas et al., 1973). Согласно цитированным работам пики ~311, ~408, ~665 и ~770 см<sup>-1</sup> соответствуют колебаниям симметрии  $F_{2g}(1)$ ,  $E_g$ ,  $F_{2g}(3)$  и  $A_{1g}$ .

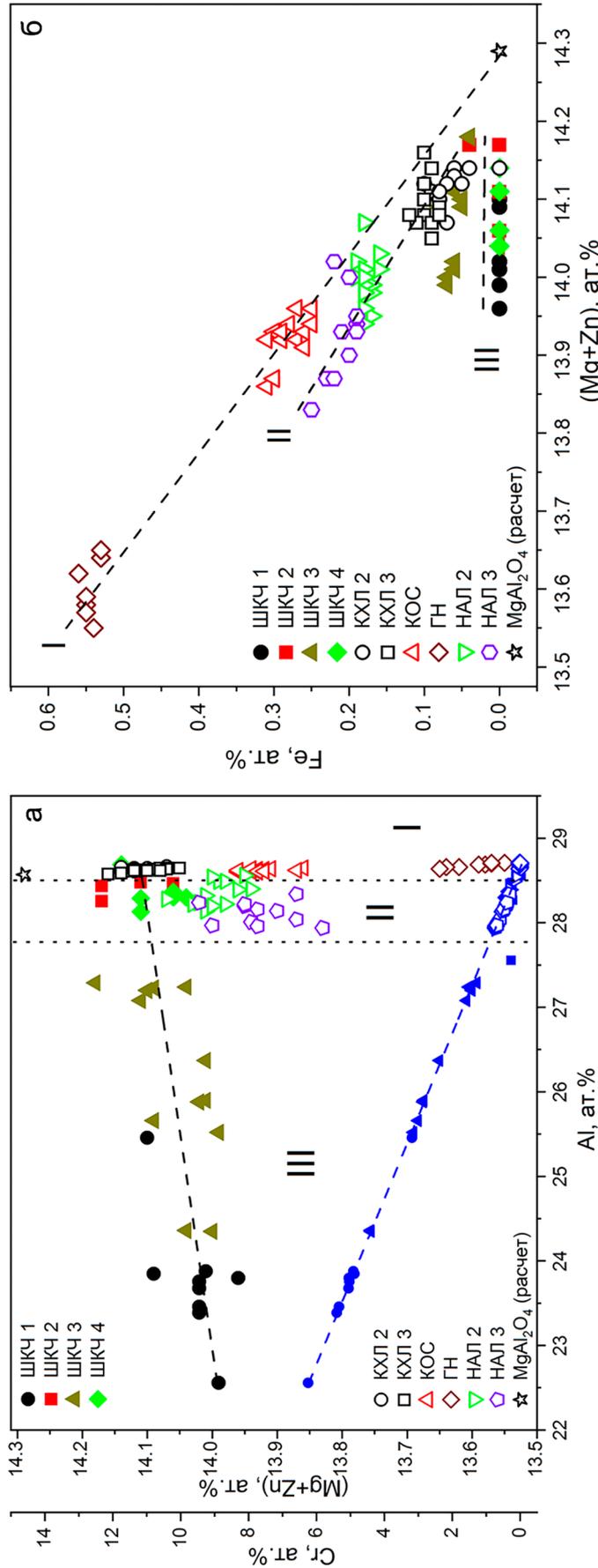
**Таблица 1.** Химический состав шпинели Кучинского проявления (пробы ШКЧ), проявления Алабашка (НАЛ), Светлинского месторождения горного хрусталя (КОС) и месторождения Кух-и-Лал (КХЛ) по данным энергодисперсионного микроанализа

**Table 1.** Chemical composition of spinel from the Kuchinsky occurrence (ShKCh samples), the Nijnyaya Alabashka (NAL), the Svetlinsky deposit (KOS) and the Kukh-i-Lal deposit (KHL) according to energy dispersion microanalysis

Проба, цвет, тип	Точка	Содержание*, мас. %						#Cr**
		MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	ZnO	
ШКЧ1 Темно-красный 1 тип	36	25.22	55.9	н.о.	17.06	н.о.	1.81	0.170
	37	24.95	55.69	н.о.	17.57	н.о.	1.79	0.175
	38	24.63	52.07	н.о.	21.48	н.о.	1.82	0.217
	39	25.05	55.6	н.о.	17.54	н.о.	1.8	0.175
	40	24.91	54.7	н.о.	18.52	н.о.	1.88	0.185
	41	25.08	55.98	н.о.	17.15	н.о.	1.79	0.171
	42	25.11	55.43	0.19	17.61	н.о.	1.67	0.176
	43	25.84	60.9	0.24	11.34	н.о.	1.68	0.111
ШКЧ2 Розовый 2 тип	44	24.97	54.53	н.о.	18.76	н.о.	1.74	0.188
	9	26.56	69.75	н.о.	1.35	0.15	2.2	0.013
	10	26.68	70.37	н.о.	0.85	н.о.	2.1	0.008
	11	26.52	70.45	н.о.	0.85	н.о.	2.17	0.008
	12	26.3	70.3	н.о.	1.05	н.о.	2.34	0.010
	13	24.89	68.12	н.о.	0.95	0.23	2.18	0.009
ШКЧ3 Красный 3 тип	14	25.96	69.97	н.о.	0.81	0.13	2.01	0.008
	15	26.22	65.94	н.о.	5.74	0.21	1.89	0.055
	16	25.62	61.34	н.о.	10.73	0.27	2.04	0.105
	17	25.15	57.36	н.о.	15.49	н.о.	2.00	0.153
	18	25.13	57.33	н.о.	15.45	0.23	1.87	0.153
	19	25.67	62.14	н.о.	10.15	0.19	1.85	0.099
	20	26.24	66.41	н.о.	5.31	0.18	1.87	0.051
	21	26.2	66.47	н.о.	5.54	н.о.	1.79	0.053
	22	25.5	60.95	0.23	11.21	0.23	1.88	0.110
	23	25.81	63.61	н.о.	8.56	0.19	1.83	0.083
	24	25.63	62.06	н.о.	10.22	0.19	1.9	0.100
ШКЧ4 Розовый 2 тип	25	26.27	66.33	0.17	5.21	0.17	1.86	0.050
	26	26.43	66.67	0.16	4.68	0.13	1.94	0.045
	28	27.47	69.88	н.о.	2.14	н.о.	0.51	0.020
	31	27.59	70.45	н.о.	1.56	н.о.	0.39	0.015
	32	27.39	70.39	н.о.	1.75	н.о.	0.47	0.016
	33	27.46	70.43	н.о.	1.66	н.о.	0.45	0.016
НАЛ188 Бледно-розовый 2 тип	34	27.53	70.7	н.о.	1.4	н.о.	0.36	0.013
	188	27.15	70.53	0.06	0.19	1.42	0.65	0.002
НАЛ218 Светло-розовый 2 тип	218	27.68	70.85	0.02	0.36	0.91	0.18	0.003
НАЛ221 Розовато-красный 3 тип	221	27.16	68.62	2.44	0.36	1.32	0.29	0.023
НАЛ210 Темно-красный 3 тип	210	26.8	65.22	0.1	6.2	1.21	0.47	0.06
КОС-П Бледно-розовый 2 тип	68	28.07	70.56	0.08	0	1.1	0.19	0
	69	27.42	70.73	0.04	0.03	1.61	0.17	0
	70	27.91	70.69	0.07	0.06	1.14	0.13	0.001
КХЛ1 Бледно-розовый 2 тип	1	27.49	71.42	0.02	0.01	0.91	0.15	0
	2	27.43	71.26	0.06	0	1.15	0.1	0
	3	27.21	71.03	0.11	0.05	1.54	0.06	0
	4	27.63	71.27	0.05	0.02	0.88	0.15	0
	5	27.48	71.1	0.03	0.02	1.22	0.15	0
КХЛ3 Розовый 3 тип	1-1	28.05	71.49	0.02	0.04	0.37	0.03	0.0003
	1-2	28.27	71.27	0.07	0.04	0.33	0.02	0.0003
	1-3	27.84	71.75	0.04	0.06	0.3	0.01	0.0003
	1-4	28.2	71.27	0.02	0.07	0.37	0.07	0.001
	2-1	28.01	71.54	0.03	0.09	0.33	0	0.001

Примечание. \*нормировка на 100%; \*\*#Cr = Cr/(Al + Cr), где Al, Cr – содержание элементов в ат. %.

Note. \*normalized to 100%; \*\*#Cr = Cr/(Al + Cr), where Al, Cr – content of elements in at. %.

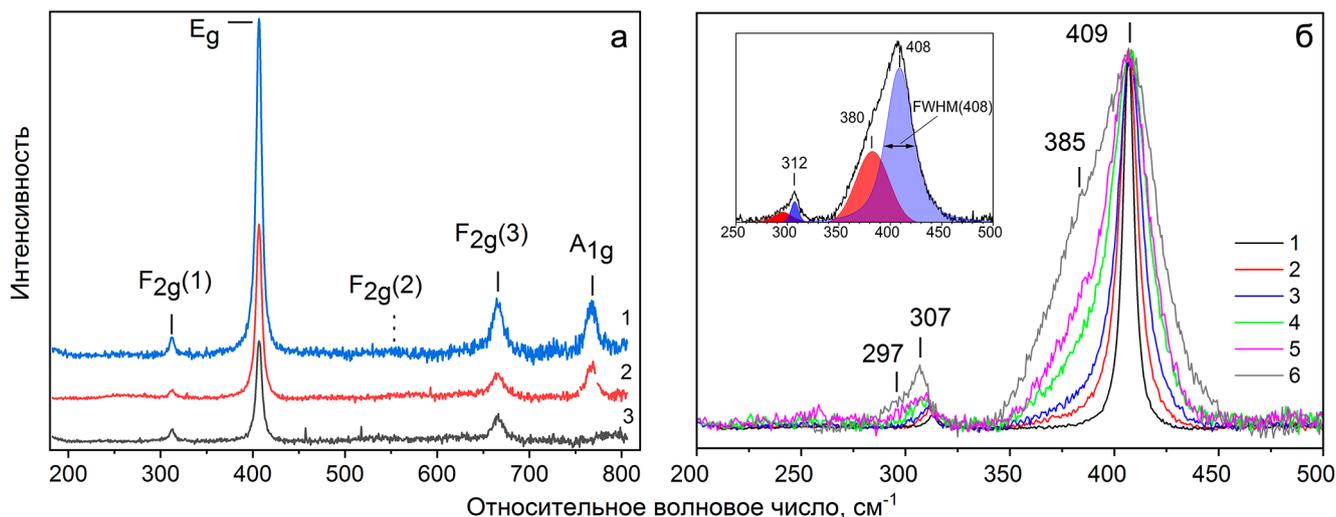


**Рис. 2.** Содержание Cr (синие символы) и (Mg + Zn) (разноцветные символы) в зависимости от содержания Al (а); содержание Fe в зависимости от (Mg + Zn) (б) в образцах шпинели ШКЧ1-4, КХЛ 2-3, КОС, ГН, НАЛ 2-3.

Звездочка – расчетное стехиометрическое соотношение Al и Mg в MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; I–III – шпинели с низким (I), средним (II) и высоким (III) содержанием хрома; пунктир – линейные аппроксимации экспериментальных данных.

**Fig. 2.** The concentration of Cr (blue symbols) and (Mg + Zn) (multicolored symbols) depending on the concentration of Al (a); the concentration of Fe depending on (Mg + Zn) (б) in samples ShKCh1-4, KHL 2-3, KOS, GN, NAL 2-3.

The calculated stoichiometric ratio of Al and Mg in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is the star symbol. I–III correspond to spinel compositions with low (I), medium (II), and high (III) chromium content. Dotted line – linear approximations of experimental data.



**Рис. 3.** Спектры КРС шпинели группы I.

а – КОСИ (1 – без анализа поляризации; 2 – в параллельных; 3 – в скрещенных направлениях поляризации падающего и рассеянного излучения); б – фрагменты спектра КХЛ2 (1 – в исходном состоянии, 2–5 после отжига в течении 3 ч при 700, 720, 740, 760°C, соответственно) и синтетической керамики (6). На врезке – аппроксимация спектра 6 функциями Гаусса–Лоренца.

**Fig. 3.** Raman spectra of spinel from I group.

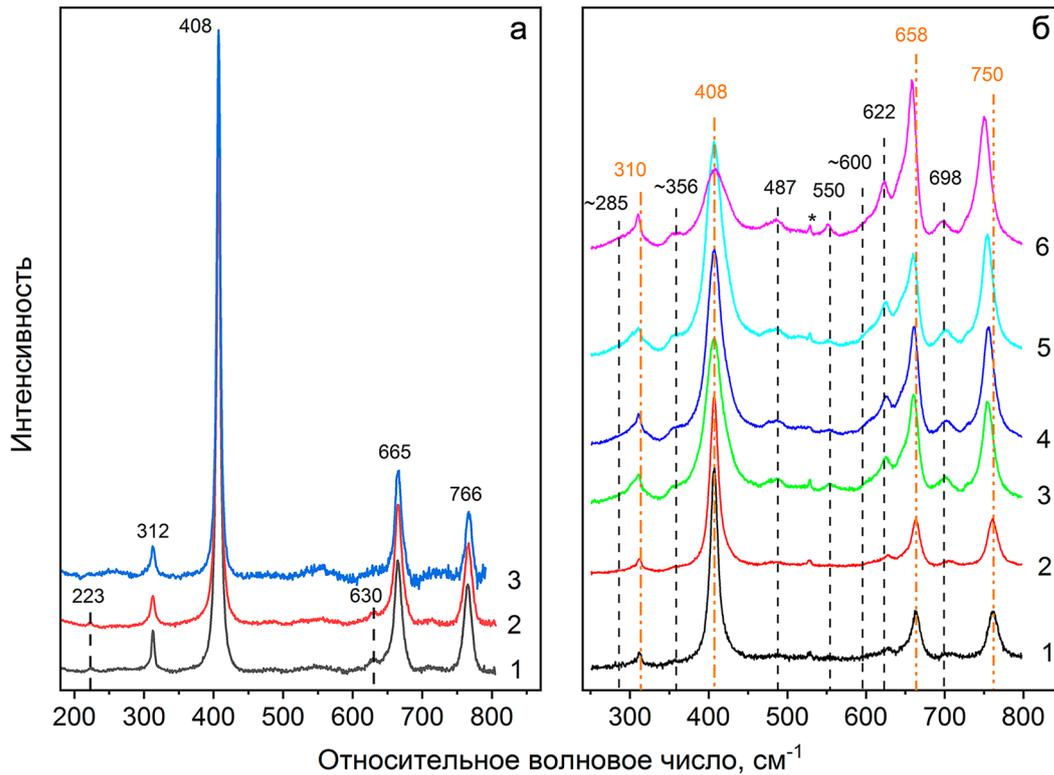
а – sample COSII (1 – without polarization analysis; 2 – VV; 3 – VH polarization); б – KHL2 (1 – in the initial state, 2–5 after annealing for 3 hours at 700, 720, 740, 760°C, respectively) and synthetic ceramics (6). The inset shows Gauss–Lorentz approximation of the spectrum 6.

В большинстве работ мода  $F_{2g}(2)$  не фиксировалась; в (D'Ippolito et al., 2015) она соотносена с малоинтенсивной линией  $562\text{ см}^{-1}$ . Моду  $F_{2g}(1)$  при  $311\text{ см}^{-1}$  интерпретируют как решеточные колебания  $T(\text{Mg})$ , в которых участвуют тетраэдры  $\text{MgO}_4$ ;  $E_g$  при  $408\text{ см}^{-1}$  – как деформационные колебания кислородных атомов тетраэдров  $\text{MgO}_4$ , в которые вовлечены атомы кислорода соседних октаэдрических позиций;  $F_{2g}(3)$  при  $665\text{ см}^{-1}$  – как валентные колебания кислородных атомов октаэдров  $\text{AlO}_6$  (дыхательные моды октаэдров);  $A_{1g}$  при  $770\text{ см}^{-1}$  – как симметричные валентные колебания тетраэдров  $\text{MgO}_4$  (дыхательные моды тетраэдров) (O'Horo et al., 1973; Chopelas, Hofmeister, 1991; Cynn et al., 1992; Lazzeri, Thibaudau, 2006; Caracas, Vanigan, 2009; D'Ippolito et al., 2015). В исследованных пробах шпинели ширина на половине высоты (FWHM) моды  $408\text{ см}^{-1}$  варьирует от 5 до  $9\text{ см}^{-1}$ ; причем наименьшее значение характерно для шпинели КХЛ.

В шпинели группы III, кроме указанных выше четырех мод, фиксируются дополнительные пики  $223, \sim 285$  (пл.),  $\sim 356$  (пл.),  $487, 550, \sim 600$  (пл.),  $622, 698\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 4б). Наиболее четко выраженными являются максимумы  $550, 622$  и  $698\text{ см}^{-1}$ , близкие по энергии к колебаниям магнезиохромита  $F_{2g}(2), F_{2g}(3)$  и  $A_{1g}$ , соответственно (D'Ippolito et al., 2015). При этом колебания  $E_g$  при  $\sim 450\text{ см}^{-1}$ , характерные для  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , нами не выявлены. Низкоинтенсивные широкие максимумы  $223, \sim 285$  (пл.),

$\sim 356$  (пл.),  $487, 600$  (пл.),  $\text{см}^{-1}$  (пл.) ранее были зафиксированы в синтетических твердых растворах  $\text{Mg}(\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$  (Malezieux et al., 1983; D'Ippolito, 2013) и природных хромитах с  $\#\text{Cr}=0.08\text{--}0.14$  (Lenaz, Lughì, 2017); их природа не определена. Таким образом, особенностью спектров шпинели группы III по сравнению с I и II является одновременное присутствие двух наборов колебаний  $1A_{1g} + 1E_g + 3F_{2g}$ , характерных для (1) благородной шпинели с низким содержанием хрома и (2) для шпинели состава, близкого к магнезиохромиту. Относительная интенсивность колебаний второго набора существенно ниже первого и увеличивается с ростом  $\#\text{Cr}$ . Положение дыхательных мод октаэдров  $F_{2g}(3)$  и дыхательных мод тетраэдров  $A_{1g}$  как шпинелевой, так и магнезиохромитовой природы с ростом  $\#\text{Cr}$  смещается в низкоэнергетическую область (см. рис. 4б). В то же время, положение моды  $E_g$  деформационных колебаний кислородных атомов тетраэдров  $\text{MgO}_4$  практически не изменяется в диапазоне  $\#\text{Cr} = 0.05\text{--}0.217$ , а ее ширина FWHM увеличивается от  $\sim 12$  до  $40\text{ см}^{-1}$ .

Термообработка образцов группы I при  $700\text{--}760^\circ\text{C}$  вызывает уширение и незначительный сдвиг решеточных мод  $F_{2g}(1)$  и деформационных колебаний тетраэдров  $E_g$  см. (рис. 3б). Аппроксимация спектров выявляет в них наличие низкоэнергетических пиков, относительная интенсивность и ширина которых увеличивается с ростом температуры



**Рис. 4.** Спектры КРС шпинели группы II (а, образцы ШКЧ 2 и 4, 1 – #Cr = 0.016, 2 – 0.013, 3 – 0.008) и III (б, образец ШКЧ 3, 1 – #Cr = 0.050, 2 – 0.051, 3 – 0.083, 4 – 0.100, 5 – 0.110, 6 – 0.153).

Оранжевый штрих-пунктир и черный пунктир – положение основных (шпинелеподобных) и дополнительных мод, соответственно; \* – артефакт.

**Fig. 4.** Raman spectra of spinel ShKCh2,4 from II group (а, 1 – #Cr = 0.016, 2 – 0.013, 3 – 0.008) and ShKCh1,3 from III group (б, 1 – #Cr = 0.050, 2 – 0.051, 3 – 0.083, 4 – 0.100, 5 – 0.110, 6 – 0.153).

The position of the main (spinel-like) modes is shown by an orange dotted line, the additional ones by a black dotted line; \* – is an artifact.

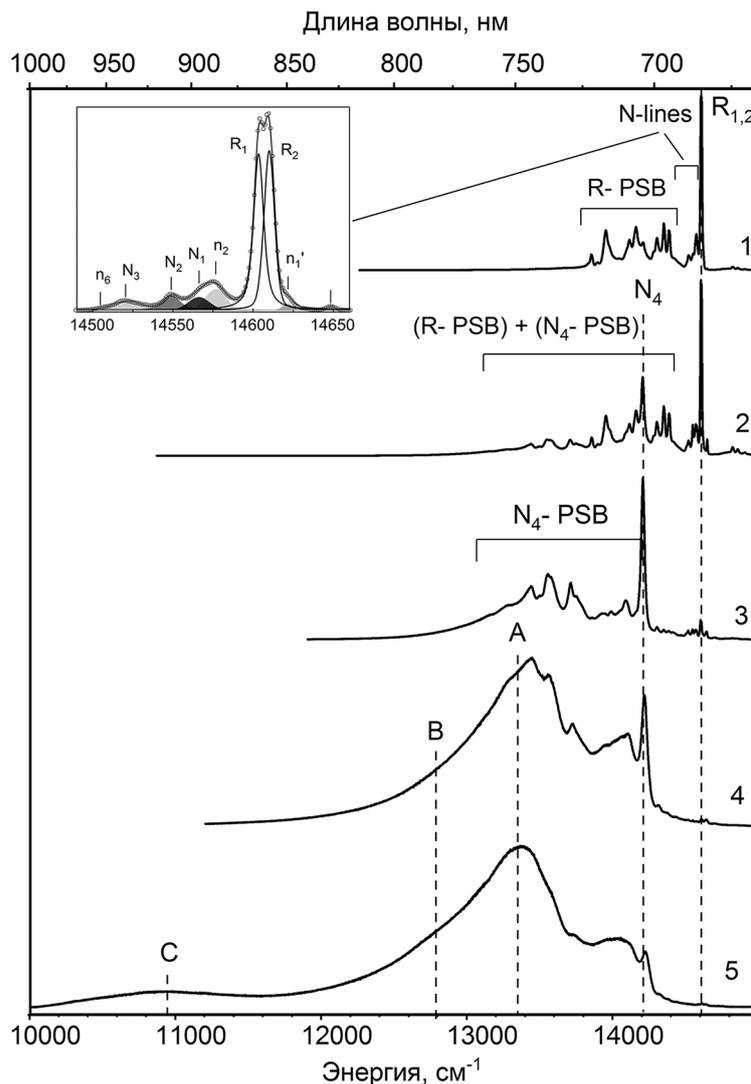
обработки. Другим ее следствием является появление в спектрах дополнительного пика  $\sim 720$   $\text{cm}^{-1}$  симметрии  $A_{1g}$  (Cynn et al., 1993), который был отнесен к валентным колебаниям (дыхательным модам) тетраэдров  $\text{AlO}_4$  (De Wijs et al., 2002; Lazzeri, Thibaudau, 2006; Widmer et al., 2015). Уширение колебательной моды  $E_g$  и появление дополнительной моды  $A_{1g}$  было интерпретировано как частичное обращение структуры шпинели – нарушение упорядоченного распределения катионов  $A^{2+}$  и  $B^{3+}$  по тетра- и октаэдрическим позициям  ${}^{IV}A^{VI}B_2O_4 \rightarrow {}^{IV}(A_{1-\delta}B_\delta) {}^{VI}(A_\delta B_{2-\delta})O_4$ , где  $\delta$  – степень обращения (O'Neill, Navrotsky, 1984; Nell et al., 1989).

3. Спектры ФЛ при возбуждении линиями 514 и 488 нм при 80 К, типичные для шпинели с различным содержанием хрома, представлены на рис. 5. Используемые линии возбуждения соответствуют высокоэнергетической части спектра поглощения  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрических позициях, имеющей вид двух широких максимумов при 18 600 и 25 000  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленных разрешенными по спину d-d пере-

ходами  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$  (Wood et al., 1968; Schmetzer et al., 1989).

Спектры проб шпинели группы I с содержанием #Cr < 0.001 (КОС-II, НАЛ, КХЛ) состоят из узкой бесфононной дублетной R-линии (684.7 и 684.5 нм) с фононными повторениями в низкоэнергетической области (R-PSB, “phonon side band”), а также набора бесфононных N-линий, среди которых наиболее четко проявлены линии  $n_2$ ,  $N_{1-3}$  и  $n_6$ , отстоящие от R-линии на 27, 37, 54, 83 и 95  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно (рис. 6, врезка). Эти линии, не имеющие антистоксовых аналогов, приписываются свечению ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрах, искаженных за счет различного катионного окружения во второй координационной сфере в частично обращенной структуре шпинели (Mikenda, 1981). Наличие слабых N-линий в спектрах шпинели группы I свидетельствует о низкой, но не нулевой степени обращения.

В спектрах проб группы II с содержанием хрома  $0.008 < \text{\#Cr} < 0.025$ , кроме указанных, фиксируется бесфононная линия  $N_4$  (703.9 нм), приписы-



**Рис. 5.** Спектры ФЛ шпинели с различным содержанием #Cr.

1 – #Cr < ~0.001 (проба КХЛ); 2 – 0.008 < #Cr < 0.05 (ШКЧ4); 3 – 0.05 < #Cr < 0.08 (ШКЧ3); 4 – 0.08 < #Cr < 0.10 (ШКЧ1); 5 – 0.10 < #Cr < 0.20 (ШКЧ1). Температура 80 К, возбуждение 488 нм. Спектры нормированы на интенсивность максимума; А, В, С – центры свечения Cr<sup>3+</sup> в шпинели с высоким содержанием #Cr. На врезке – область R и N линий с разложением спектра на компоненты.

**Fig. 5.** PL spectra of spinel with different Cr content.

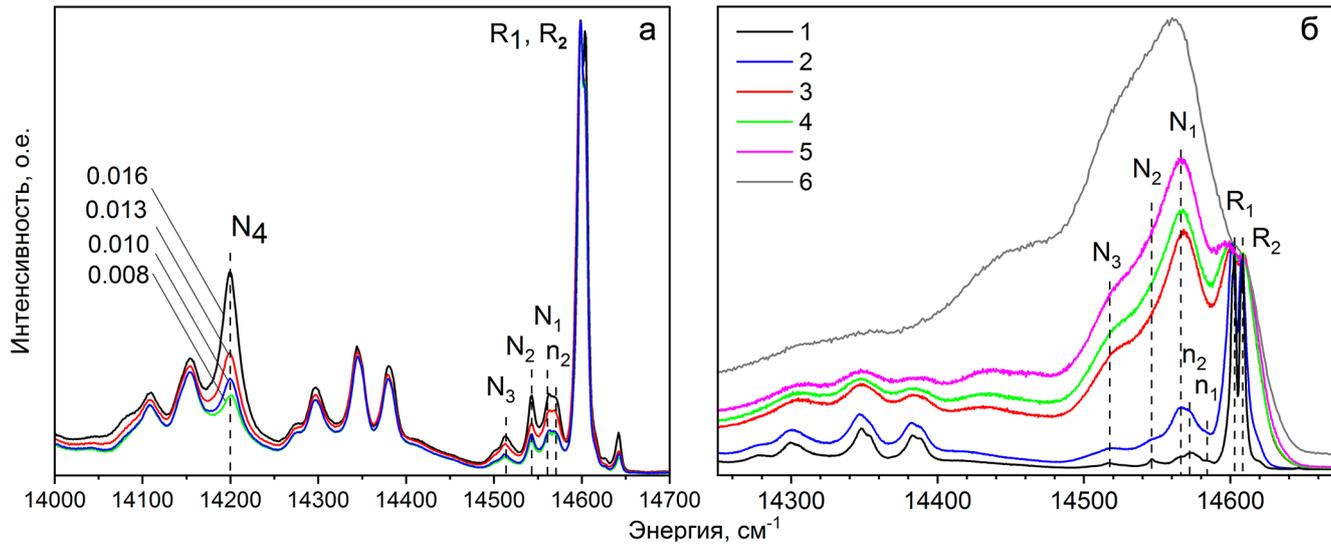
1 – Cr < ~0.001 (KHL sample); 2 – 0.008 < Cr < 0.05 (ShKCh4); 3 – 0.05 < Cr < 0.08 (ShKCh3); 4 – 0.08 < Cr < 0.10 (ShKCh1); 5 – 0.10 < #Cr < 0.20 (ShKCh1). The temperature is 80 K, the excitation is 488 nm. The spectra are normalized to the maximum intensity; A, B, and C are the Cr<sup>3+</sup> luminescence centers in spinel with a high #Cr content. The inset shows the spectrum region of R and N lines with its Lorentz approximation.

ваемая свечению ионов Cr<sup>3+</sup> в октаэдрах при взаимодействии Cr-Cr-пар. С ростом содержания хрома относительная интенсивность линии N<sub>4</sub> и набора бесфонных N-линий n<sub>2</sub>, N<sub>1-3</sub> и n<sub>6</sub> (см. рис. 6a) увеличивается.

В спектрах проб группы III с содержанием #Cr > 0.05 линия N<sub>4</sub> преобладает над R-линией; также регистрируются ее фонные повторения (N<sub>4</sub>-PSB); при содержании #Cr > 0.08 R-линия практически исчезает. Отмечается перераспределение

интенсивности бесфонных N-линий, в частности рост отношения N<sub>1</sub>/N<sub>3</sub>. При #Cr > ~0.01 в спектрах ФЛ появляются широкие полосы свечения А, В, С при ~750, ~800 и ~910 нм. Ранее (Garapon et al., 1991, 1998) предполагалась связь последних с нестехиометрией шпинели.

Термообработка проб группы I, как и рост содержания хрома, приводит к изменению спектра свечения – росту относительной интенсивности N-линий и изменению их соотношения с преоб-



**Рис. 6.** Фрагменты спектров ФЛ шпинели группы II (а, пробы ШКЧ 2, 4) с различным содержанием хрома (числа – значения #Cr) и шпинели группы I (б, проба КХЛ 2) до (1) и после (2–5) отжига при 700, 720, 740 и 760°C, соответственно, и синтетической керамики (6).

Температура 80 К, возбуждение 488 нм. Спектры нормированы на интенсивность R-линии.

**Fig. 6.** Fragments of the PL spectra of spinel from II group (a, samples ShKCh2, 4) with different chromium contents (numbers – values of #Cr) and spinel from I group (б, sample KHL 2) before (1) and after (2–5) annealing at 700, 720, 740 and 760°C, respectively, and synthetic ceramics (6).

Temperature 80 K, excitation 488 nm. The spectra are normalized to the intensity of the R-line.

ладанием  $N_1$  линии (см. рис. 6б). Этот факт отражает увеличение концентрации центров люминесценции хрома с искаженной структурой за счет изменения количественного соотношения неэквивалентных структур. Широкая полоса, близкая по положению к  $N_1$ , доминирует в спектре ФЛ после отжига при 760°C; аналогичный спектр наблюдается в синтетической высокотемпературной керамике  $MgAl_2O_4$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрационные зависимости параметров КРС наиболее интенсивных “шпинелеподобных” колебательных мод  $A_{1g}$ ,  $F_{2g}(3)$ ,  $F_{2g}(1)$ ,  $E_g$  (рис. 7) имеют линейный вид:

$$\nu_{\text{шп}}(A_{1g}) = 764.2 - 88.5 \cdot (\#Cr), \quad (1)$$

$$\nu_{\text{шп}}(F_{2g}(3)) = 665.3 - 46.6 \cdot (\#Cr), \quad (2)$$

$$\nu_{\text{шп}}(F_{2g}(1)) = 313.0 - 19.4 \cdot (\#Cr), \quad (3)$$

где индекс “шп” означает соответствие мод основным колебаниям шпинели. Положение моды деформационных колебаний тетраэдров  $MgO_4$  ( $E_g$ ) при этом остается практически неизменным, а ее ширина линейно увеличивается с ростом #Cr:

$$FWHM(E_g) = 3.3 + 179.3 \cdot (\#Cr). \quad (4)$$

Аналогичное концентрационное поведение демонстрируют дополнительные моды “магнезиох-

ромитовой” природы, наблюдаемые в шпинели группы III:

$$\nu_{\text{xp}}(A_{1g}) = 706.4 - 78.3 \cdot (\#Cr), \quad (5)$$

$$\nu_{\text{xp}}(F_{2g}(3)) = 630.6 - 49.4 \cdot (\#Cr), \quad (6)$$

$$\nu_{\text{xp}}(F_{2g}(1)) = 223.8 - 21.7 \cdot (\#Cr), \quad (7)$$

где индекс “xp” означает соответствие мод дополнительным колебаниям.

Обращают на себя внимание близкие значения коэффициентов для мод одинаковой симметрии в соотношениях (1–3) и (5–7), что подтверждает их близкую природу. Сохранение двойного набора колебаний во всей области составов позволяет сделать вывод о двухмодовом поведении частот и наличии во всех твердых растворах группы III фрагментов ближнего порядка, характерных для крайних членов ряда. Отметим, что ранее в (D’Ippolito, 2013) сообщалось об одномодовом поведении колебаний за исключением  $E_g$  во всем диапазоне синтетических твердых растворов; возможно, дополнительные пики не были зафиксированы из-за эффектов обращения структуры или более низкого, чем в данной работе, спектрального разрешения.

Соотношения (1–7) свидетельствуют о том, что наиболее высокой концентрационной чувствительностью к содержанию хрома в окта-подрешетке обладают колебания тетра-подрешетки шпинели, а именно положение моды  $A_{1g}$  дыхательных

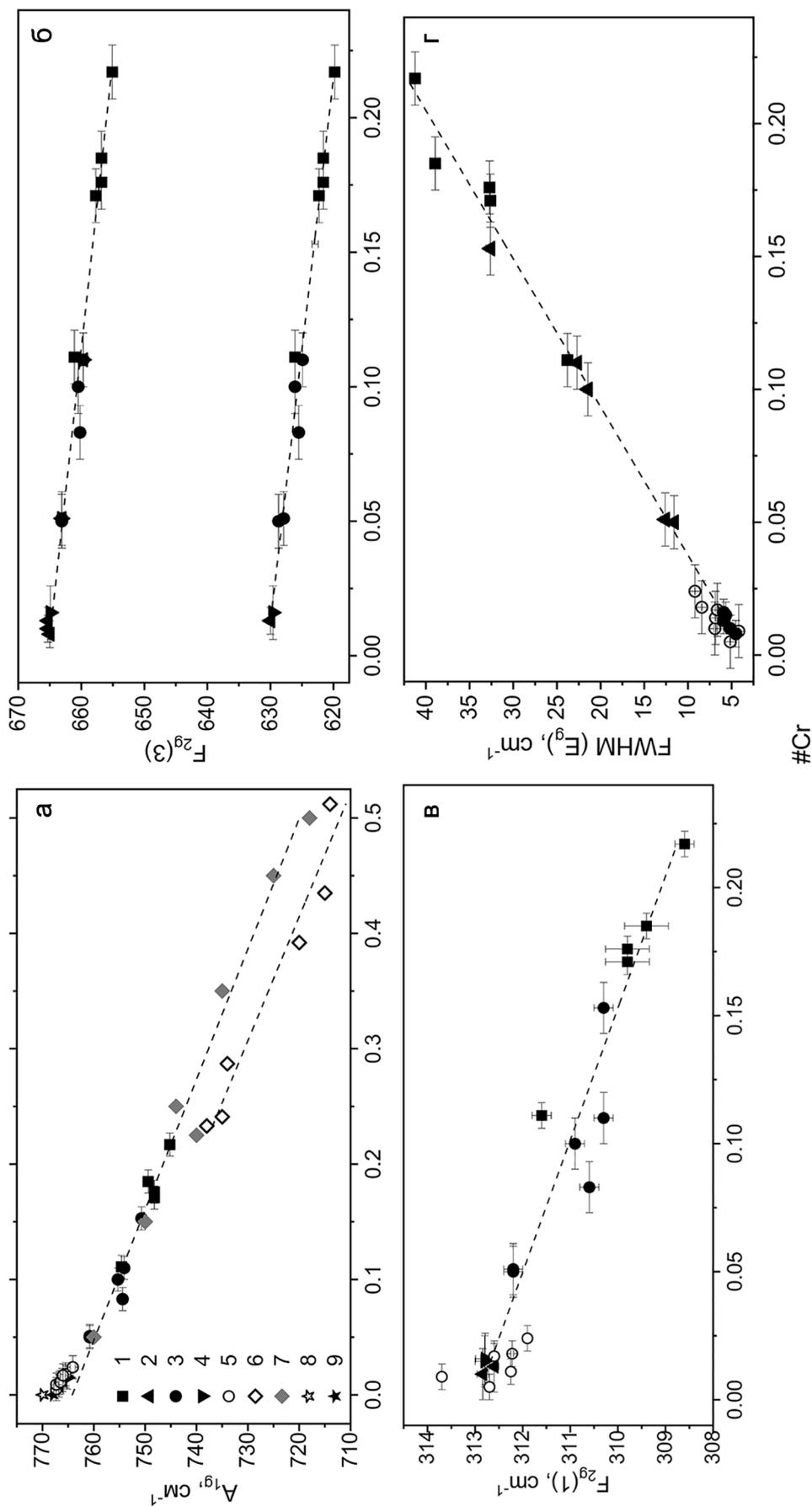


Рис. 7. Положение (а-в) и ширина (г) колебательных мод в спектрах КРС шпинели в зависимости от #Cr.

а –  $A_{1g}$ ; б –  $F_{2g}$ (3); в –  $F_{2g}$ (1); г –  $E_g$ . 1-4 – шпинель ШКЧ1-4; 5 – НАЛ2-3; 6-8 – твердые растворы  $Mg_{1-x}Cr_xO_4$  (6), хромиты (7) и природная шпинель (8) по данным (Malezieux et al., 1983); 9 – синтетическая шпинель по данным (D'Ippolito et al., 2015); пунктир – линейные аппроксимации.

Fig. 7. Position (a-v) and width (г) of Raman modes depending on #Cr.

а –  $A_{1g}$ ; б –  $F_{2g}$ (3); в –  $F_{2g}$ (1); г –  $E_g$ . 1-4 –  $ShKCh1-4$ ; 5 –  $NAL2-3$ ; 6-8 – solid solutions of  $Mg_{1-x}Cr_xO_4$  (6), chromites (7), and natural spinel (8) according to (Malezieux et al., 1983); 9 – synthetic spinel according to (D'Ippolito et al., 2015); dotted line – linear approximations.

колебаний  $MgO_4$  и ширина  $FWHM(E_g)$  моды деформационных колебаний  $MgO_4$ . Эта особенность связана со структурой ближнего порядка атомов кислорода, координированных тремя октаэдрическими  $M$  и одним тетраэдрическим  $T$  катионами  $O(IV_T, VI_M, VI_M, VI_M)$ . Энергия дыхательных колебаний групп  $MgO_4$  – движений атомов кислорода в направлениях  $(111)$  от катиона  $T$  к трем катионам  $M$  – определяется не только типом катиона  $T$ , но и электронной структурой атомов кислорода, взаимодействующих с катионами  $M$ , и межатомными расстояниями  $M-O$ , что и является причиной уменьшения энергии колебания с ростом  $\#Cr$ . Положение моды  $\nu_{\text{ши}}(A_{1g})$  ранее было предложено использовать для экспресс оценки содержания хрома методом КРС (Malezieux et al., 1983; Lenaz, Lughì, 2017). Отметим, что полученное нами соотношение (1) совпадает с трендом для синтетических твердых растворов  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$  (Malezieux et al., 1983), однако существенно отличается от такового для природных шпинелей (Malezieux et al., 1983; Lenaz, Lughì, 2017) (см. см. рис. 7). Этот факт, очевидно, обусловлен наличием значительного содержания железа в природных образцах, изученных в цитированных работах. Для уральских шпинелей предпочтительнее использовать в качестве калибровочных соотношения, полученные в настоящей работе.

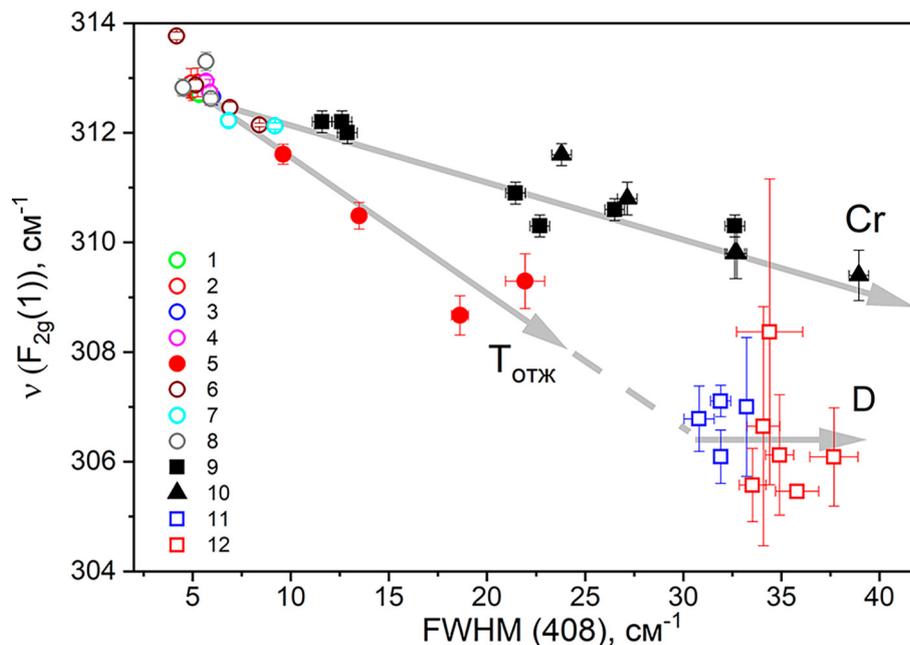
Вариации ширины моды  $FWHM(E_g)$  в зависимости от концентрации хрома ранее не анализировались. Указанная зависимость является экстремально значимой: при увеличении  $\#Cr$  на  $\sim 0.2$  значение  $FWHM(E_g)$  возрастает на  $\sim 35 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 7г). В силу геометрии атомных движений, энергия деформационных колебаний тетраэдров менее чувствительна к межатомным расстояниям; положение пика  $E_g$  практически неизменно при  $\#Cr < 0.2$ . Однако деформационные колебания приводят к смещениям кислородных атомов соседних октаэдров, зависящим от типа октаэдрического катиона. Уширение моды  $E_g$  с ростом  $\#Cr$  при сохранении ее положения указывает на растущий разброс значений энергии колебаний при сохранении среднего значения энергии, что является признаком разнообразия конфигураций катионов  $VI_M$  в ближайшем окружении тетраэдров, т. е. катионного разупорядочения.

Влияние примеси хрома на динамику окта-подрешетки проявляется в снижении с ростом  $\#Cr$  энергии дыхательных мод  $F_{2g}(3)$  октаэдров  $AlO_6$ . С учетом большой разницы масс  $Al$  и  $Cr$  и межатомных расстояний  $Al-O$  и  $Cr-O$  эти два фактора можно считать доминирующими. Появление дополнительной моды дыхательных колебаний тетраэдров  $626 \text{ см}^{-1}$  в спектрах при низкой концентрации  $\#Cr \sim 0.015$ , не достаточной для образования регулярных фрагментов  $O(Mg, Cr, Cr, Al)$ , позволяет сделать предположение о нестатистическом распределении атомов хрома в шпинели.

Концентрационная зависимость энергии решеточных  $T(Mg)$  колебаний  $F_{2g}(1)$  (см. рис. 4б) подтверждает изменение кристаллохимических характеристик тетра-подрешетки: в шпинели группы III мода смещается в низэнергетическую область с ростом  $\#Cr$ , и у нее появляется дополнительное плечо со стороны низких энергий. Примечательно, что аналогичные изменения решеточных колебаний фиксируются в низкохромистой шпинели группы I при отжиге и частичном обращении структуры, а также в синтетической высокотемпературной керамике  $MgAl_2O_4$  (см. рис. 3б). На основании этого можно заключить, что реакция тетра-подрешетки шпинели на нарушение идеальной структуры в общих чертах одинакова для различных типов катионного разупорядочения. Этот факт иллюстрирует рис. 8, на котором представлена диаграмма, связывающая положение решеточной моды  $F_{2g}(1)$  и ширину моды  $E_g$  дыхательных колебаний тетраэдров  $MgO_4$ . Тренд 1 на диаграмме отражает изомеризм  $VI_{Cr^{3+}} \rightarrow VI_{Al^{3+}}$  ( $\#Cr < 0.2$ ); тренд 2 – обращение структуры  $IV_{Mg^{2+}} \rightarrow VI_{Al^{3+}}$  и  $VI_{Al^{3+}} \rightarrow IV_{Mg^{2+}}$ , в частности, при отжиге шпинели с закалкой в воду; тренд 3 – радиационное дефектообразование, в том числе при облучении синтетической керамики  $MgAl_2O_4$  ионами меди (Zatsepin et al., 2020).

Важную роль в катионном разупорядочении высокохромистых образцов, очевидно, играет обнаруженная нестехиометрия  $\eta \approx 2.03-2.06$ . Отклонения от стехиометрического состава с избытком  $Al_2O_3$  относительно  $MgO$  вообще свойственны шпинели (Ball et al., 2008; Murphy et al., 2010). Ключевую роль в компенсации заряда нестехиометрической шпинели играют антисайт-дефекты  $IV_{Mg^{2+}} \rightarrow VI_{Al^{3+}}$  и  $VI_{Al^{3+}} \rightarrow IV_{Mg^{2+}}$  (обращение структуры), образование которых в структуре энергетически более выгодно, чем каких-либо других дефектов (Ball et al., 2008). Локальный электрический заряд антисайт-дефектов связан с несоответствием зарядов катиона и атомов кислорода ближайшего окружения. Согласно (Kroger, 1974), реакция их образования имеет вид  $Mg_{Mg}^x + Al_{Al}^x \leftrightarrow Al_{Mg}^{\cdot} + Mg_{Al}^{\cdot}$ , где символ точка обозначает избыток положительного, а штрих – отрицательного заряда. Эти дефекты компенсируются другими дефектами противоположного заряда. Показано (Sickafus et al., 1996; Hinklin, Laine, 2008), что для шпинели с избытком  $Al_2O_3$  характерно присутствие дефектов  $Al_{Mg}^{\cdot}$ ; междоузельных атомов кислорода и вакансий ионов кислорода, магния или алюминия. Можно предполагать, что повышенные концентрации  $Cr^{3+}$ , обладающего высокой энергией предпочтения октаэдрической позиции, являются дополнительным фактором, способствующим вытеснению катионов  $Al^{3+}$  в тетраэдры и обращению структуры.

Таким образом, особенности структуры уральской шпинели группы III определяются следующими четырьмя взаимосвязанными факторами:



**Рис. 8.** Диаграмма  $\nu(F_{2g}(1))$  vs FWHM ( $E_g$ ) для шпинели с различным содержанием #Cr (тренд 1), после отжига при различных температурах  $T_{отж}$  (тренд 2) и после облучения ионами Cu в диапазоне доз  $D \sim 10^{15} - 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (тренд 3).

1 – KХЛ2 в исходном состоянии; 2 – GH; 3 – КОСII; 4 – KХЛ3; 5 – KХЛ2 после отжига при 700–760°C; 6 – НАЛ2; 7 – НАЛ3; 8 – ШКЧ2,4; 9 – ШКЧ3; 10 – ШКЧ1; 11–12 – синтетическая керамика в исходном состоянии и после облучения.

**Fig. 8.** Diagram  $\nu(F_{2g}(1))$  vs FWHM( $E_g$ ) for spinel with different #Cr content (trend 1), after annealing at different temperatures  $T_{ann}$  (trend 2) and after irradiation with Cu ions in the dose range  $D \sim 10^{15} - 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> (trend 3).

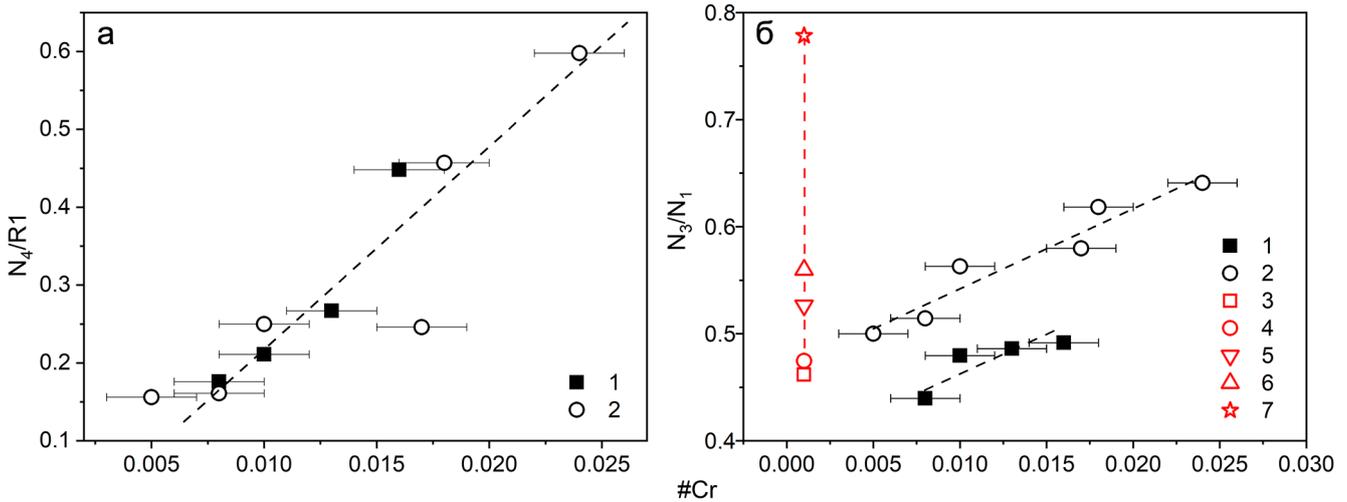
1 – KHL2 in the initial state; 2 – GH; 3 – COSII; 4 – KHL3; 5 – KHL2 after annealing at 700–760°C; 6 – NAL2; 7 – NAL3; 8 – ShKCh2,4; 9 – ShKCh3; 10 – ShKCh1; 11–12 – synthetic ceramics in the initial state and after irradiation.

(1) примесным составом (#Cr); (2) нестехиометрией; (3) обращением структуры; (4) вакансионным дефектообразованием. В качестве типоморфных признаков шпинели, образованной на прогрессивном этапе регионального метаморфизма в условиях роста температуры и давления, перспективными представляются следующие: (1) высокое (до #Cr ~ 0.2) содержание хрома при низком содержании железа и нестехиометрия ( $\eta \approx 2.03 - 2.06$ ); (2) обращение структуры и нестатистическое распределение ионов хрома.

**Фотолюминесценция хрома.** Люминесценция ионов  $Cr^{3+}$  в шпинели детально исследована; спектр свечения формируется за счет запрещенных по спину излучательных переходов  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  и состоит из узкой дублетной R-линии ( $R_1 = 684.7$  и  $R_2 = 684.5$  нм) и ее фонных повторений. Люминесценция применялась ранее для изучения структурных особенностей шпинели (Lenaz, Lughì, 2013, 2017; D'Ippolito et al., 2015; Widmer et al., 2015; Kharbish, 2017; Malíčková et al., 2021); в природных образцах интенсивность свечения ионов  $Cr^{3+}$  в значительной степени контролируется содержанием примесных ионов-тушителей, в частности,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  (Gaft et al., 2015). В геммологии на ка-

чественном уровне используется люминесцентная диагностика термообработки природных ювелирных разностей, дискриминация природного или синтетического генезиса образца по спектрам  $Cr^{3+}$  (Smith, 2012). Влияние состава и степени обращения структуры на спектры ФЛ  $Cr^{3+}$  детально исследовано для синтетических и природных образцов с низким содержанием хрома ( $Cr_2O_3 < 0.5$  мас. %) (Mikenda, 1981; Deren et al., 1996; Widmer et al., 2015; Wang et al., 2020). Однако люминесценция образцов с типичным для уральских шпинелей содержанием  $0.5 < Cr_2O_3 < 5 \div 10$  ат. % ранее в литературе не описана.

Спектры ФЛ проб группы I – типичные для благородной шпинели со следовым содержанием хрома; они свидетельствуют о низкой, но не нулевой степени обращения структуры минерала. В спектрах проб группы II с содержанием #Cr > 0.008 фиксируется бесфонная линия  $N_4$  (703.9 нм), связанная со свечением ионов  $Cr^{3+}$  в октаэдрах, возникающая при взаимодействии пар ионов Cr-Cr. Концентрационная зависимость относительной интенсивности  $N_4$ -линии в шпинели группы II представлена на рис. 9а. Наблюдение свечения пар Cr-Cr в спектрах проб группы II с достаточно низким содержа-



**Рис. 9.** Соотношение интенсивностей линий ФЛ  $N_4/R_1$  (а) и  $N_3/N_1$  (б) в зависимости от #Cr в шпинели групп I и II.

1 – ШКЧ2,4; 2 – НАЛ2,3; 3 – КХЛ2 до отжига; 4–6 – после отжига при 720, 740, 760°C; 7 – синтетическая керамика.

**Fig. 9.**  $N_4/R_1$  (a) and  $N_3/N_1$  (б) ratios vs. #Cr in the spinels of II group.

1 – ShKCh2,4; 2 – NAL2,3; 3 – KHL2 before annealing; 4–6 – KHL2 after annealing at 720, 740, 760°C; 7 – synthetic ceramics.

нием #Cr ~ 0.008 согласуется с выводом о нестатистическом распределении хрома по данным КРС.

Термообработка шпинели групп I и II вызывает рост N-линий, связанных с обращением структуры, относительно R-линии. Установлено преобладание сильно уширенной полосы  $N_1$  в спектрах обращенной шпинели и синтетической керамики. Согласно (Mikenda, 1981) этот факт отражает высокую относительную концентрацию центров свечения с искаженной структурой за счет разупорядочения катионов в ближайшем окружении  $Cr^{3+}$ , что согласуется и с полученными данными спектроскопии КРС. Перераспределение относительных интенсивностей N-линий и рост соотношения  $N_3/N_1$  наблюдаются как в процессе термообработки, так и в ряду проб при увеличении содержания хрома (рис. 9б). Тренд роста степени обращения структуры шпинели с увеличением #Cr, выявленный по данным ФЛ, согласуется с таковым и по данным спектроскопии КРС. Небольшая систематическая разница значений  $N_3/N_1$  в шпинели из Кучинского и Алабашского проявлений при одинаковой концентрации хрома (см. рис. 9б), по-видимому, обусловлены их различной термической историей.

Широкие полосы свечения ~750 и ~910 нм, обнаруженные в спектрах ФЛ шпинели группы III, традиционно связываются с наличием катионных вакансий в ближайшем окружении октаэдров  $Cr^{3+}O_6$  (Garapon et al., 1991, 1998). Присутствие таких вакансий соответствует интерпретации структуры высокохромистых шпинелей как частично

обращенных. По спектрам ФЛ можно определить концентрационную границу начала вытеснения избыточного  $Al^{3+}$  хромом из октаэдрических позиций: она находится в области #Cr ~ 0.08. Эмиссионные полосы ФЛ ~750 и ~910 нм могут использоваться в качестве типоморфного признака высокохромистой шпинели, образованной на прогрессивном этапе регионального метаморфизма в условиях роста температуры и давления.

Таким образом, результаты ФЛ подтверждают влияние примесного состава (#Cr), нестехиометрии, обращения структуры и вакансионного дефектообразования на структуру высокохромистых уральских шпинелей. ФЛ спектроскопия является существенно более концентрационно чувствительным методом определения катионного ближнего порядка. Выполненные в настоящей работе оценки чувствительности параметров спектров ФЛ к вариациям содержания #Cr и степени обращения  $\delta$  структуры шпинели состава  $IV(Mg_{1-\delta}, Al_{\delta}) VI(Mg_{\delta}, Al_{2-\delta})O_4:Cr$  (#Cr = 0.0001–0.10) позволяют использовать люминесцентные характеристики шпинели в качестве структурного зонда для решения минералогических задач. В частности, предложен способ определения геммологической ценности ювелирной благородной шпинели на основе полуколичественного определения содержания  $Cr^{3+}$  и степени обращения  $\delta$  структуры шпинели методом спектроскопии ФЛ для диагностики факта облагораживающего отжига камня (Щапова и др., 2023).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены локальные исследования примесного состава, колебательных и люминесцентных характеристик благородной шпинели из мраморов восточного склона Южного и Среднего Урала – Кучинского и Алабашского проявлений, Кочкарский и Мурзинско-Адуйский антиклинорий; установлены закономерности влияния содержания хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.1\text{--}10$  мас. %) на структуру и люминесцентные свойства; выполнено сопоставление с данными для благородной шпинели из месторождений Горон и Кух-и-Лал (Юго-Западный Памир) и синтетической керамики состава  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Установлено, что для уральских шпинелей характерно высокое содержание хрома при низком содержании железа, а также отклонение соотношения двух- и трехвалентных катионов от стехиометрического. В наибольшей степени эти эффекты проявлены в шпинели Кучинского проявления, образованной на прогрессивном этапе регионального метаморфизма в условиях роста температуры и давления. На основе анализа зависимостей параметров колебательных мод в спектрах КРС от содержания  $\#Cr = Cr/(Cr + Al)$  показано двухмодовое поведение частот во всей области составов шпинели, отвечающих твердым растворам шпинель-магнезиохромит, что интерпретировано наличием в структуре высокохромистых шпинелей фрагментов ближнего порядка, характерных для крайних членов ряда. Наиболее высокой концентрационной чувствительностью к содержанию хрома, входящего в октаэдрическую подрешетку, обладают колебания тетраэдрической подрешетки шпинели – значения энергии моды дыхательных и ширины моды деформационных колебаний групп  $\text{MgO}_4$ . Эта особенность связана со структурой ближнего порядка атомов кислорода, координированных тремя октаэдрическими М и одним тетраэдрическим Т катионами  $O^{(IVT, VI M, VI M, VI M)}$ . Показано, что реакция тетра-подрешетки шпинели в общих чертах одинакова при различных типах катионного разупорядочения – при изоморфизме хрома  ${}^{VI}\text{Cr}^{3+} \rightarrow {}^{VI}\text{Al}^{3+}$  и его нестатистическом распределении по позициям, а также при радиационном дефектообразовании и при обращении структуры вследствие замещений  ${}^{IV}\text{Mg}^{2+} \rightarrow {}^{VI}\text{Al}^{3+}$  и  ${}^{VI}\text{Al}^{3+} \rightarrow {}^{IV}\text{Mg}^{2+}$  при термообработках. Для анализа вклада перечисленных типов разупорядочения предложена дискриминационная диаграмма “ширина моды деформационных колебаний  $\text{MgO}_4$  vs. энергия решеточной моды  $T(\text{Mg})$ ”. Выполнен анализ влияния на спектры ФЛ шпинели содержания хрома и температуры термообработки; показано, что особенности спектра свечения хрома определяются рядом взаимосвязанных факторов – примесным составом, нестехиометрией, обращением структуры и вакансионным дефектообразованием. Положение и относительная интенсивность

бесфононных N-линий, возникающих при искажениях центра свечения хрома, могут быть использованы в качестве высокочувствительных структурных зондов при решении минералогических, геммологических и петрогенетических задач. Выявлены особенности состава, структуры и люминесцентных свойств шпинели Кучинского проявления, образованных на прогрессивном этапе регионального метаморфизма в условиях роста температуры и давления.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кисин А.Ю. (1991) Месторождения рубинов в мраморах (на примере Урала). Свердловск: Изд-во УрО АН СССР, 130 с.
- Кисин А.Ю., Поленов Ю.А., Огородников В.Н., Томила А.В. (2015) Первая находка благородной шпинели на Светлинском месторождении горного хрусталя (Южный Урал). *Изв. Урал. государственного горного ун-та*, **3**(39), 21-27.
- Кисин А.Ю., Мурзин В.В., Томила А.В., Притчин М.Е. (2016) Рубин-сапфир-шпинелевая минерализация в мраморах Среднего и Южного Урала: геология, минералогия, генезис. *Геология руд. месторождений*, **58**(4), 385-402.
- Кисин А.Ю., Мурзин В.В., Томила А.В., Смирнов В.Н., Притчин М.Е. (2020) Рубиновая минерализация в Мурзинско-Адуйском метаморфическом комплексе (Средний Урал). *Геология руд. месторождений*, **62**(4), 369-388. <https://doi.org/10.31857/S0016777020040048>
- Колесникова Т.А. (1980) Благородная шпинель, клиногумит и манассеит месторождения Кухилал (Памир). *Драгоценные и цветные камни*. М.: Наука, 181-199.
- Литвиненко А.К. (2003) Генетическая позиция благородной шпинели в магнезиальных скарнах Юго-Западного Памира. *Зан. РМО, СХХХII*(1), 76-82.
- Муромцева А.В., Пономарева Н.И., Бочаров В.Н., Жиличева О.М. (2019) Сростания корунда и шпинели из месторождения Турейн-Таунг (Мьянма). *Зан. РМО*, (2), 100-114. <https://doi.org/10.30695/zrmo/2019.1482.07>
- Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Кисин А.Ю. (2022) Способ оценки геммологической ценности магний-алюминиевой шпинели. Патент на изобретение № 2779143 от 02.09. (приоритет 23.11. 2021). Правообладатель ИГГ УрО РАН.
- Ball J.A., Murphy S.T., Grimes R.W., Bacorisen D., Smith R., Uberuaga B.P., Sickafus K.E. (2008) Defect processes in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . *Solid State Sci.*, **10**, 717. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.005>
- Caracas R., Banigan E.J. (2009) Elasticity and Raman and infrared spectra of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel from density functional perturbation theory. *Phys. Earth Planet. Int.*, **174**(1-4), 113-121. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2009.01.001>
- Chopelas A., Hofmeister A.M. (1991) Vibrational spectroscopy of aluminate spinels at 1 atm and of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  to over 200 kbar. *Phys. Chem. Miner.*, **18**(5), 279-293. <https://doi.org/10.1007/BF00200186>
- Coll M., Fontcuberta J., Althammer M., Bibes M., Boschker H. et al. (2019) Towards Oxide Electronics: a

- Roadmap. *Appl. Surf. Sci.*, 482, 1-93. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.312>
- Cynn H., Anderson O.L., Nicol M. (1993) Effects of cation disordering in a natural  $MgAl_2O_4$  spinel observed by rectangular parallelepiped ultrasonic resonance and Raman measurements. *Pure Appl. Geophys.*, **141**(2-4), 415-444. [https://doi.org/10.1007/978-3-0348-5108-4\\_11](https://doi.org/10.1007/978-3-0348-5108-4_11)
- Cynn H., Harma S.K., Cooney T.F., Nicol M. (1992) High-temperature Raman investigation of order-disorder behavior in the  $MgAl_2O_4$  spinel. *Phys. Rev. B.*, **45**(1), 500. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.500>
- D'Ippolito V. (2013) Linking crystal chemistry and physical properties of natural and synthetic spinels: An UV-VIS-NIR and Raman study. PhD Thesis. The Sapienza University of Rome, Italy, 237 p.
- D'Ippolito V., Andreozzi G.B., Bersani D., Lottici P.P. (2015) Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels. *J. Raman Spectroscopy*, **46**(12), 1255-1264. <https://doi.org/10.1002/jrs.4764>
- De Souza S.S., Ayres F., Blak A.R. (2001) Simulation models of defects in  $MgAl_2O_4:Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  spinels. *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*, **156**(1-4), 311-316. <https://doi.org/10.1080/10420150108216911>
- De Wijs G.A., Fang C.M., Kresse G. (2002) First-principles calculation of the phonon spectrum of  $MgAl_2O_4$  spinel. *Phys. Rev. B.*, **65**(9), 094305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.094305>
- Dereń P.J., Malinowski M., Stręk W. (1996) Site selection spectroscopy of  $Cr^{3+}$  in  $MgAl_2O_4$  green spinel. *J. Luminescence*, **68**(2-4), 91-103. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(96\)00020-8](https://doi.org/10.1016/0022-2313(96)00020-8)
- Erukhimovitch V., Mordekovich Y., Hayun S. (2015). Spectroscopic study of ordering in non-stoichiometric magnesium aluminate spinel. *Amer. Mineral.*, **100**(8-9), 1744-1751. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5266>
- Fraas L.M., Moore J.E., Salzberg J.B. (1973) Raman characterization studies of synthetic and natural  $MgAl_2O_4$  crystals. *J. Chem. Phys.*, **58**(9), 3585-3592. <https://doi.org/10.1063/1.1679704>
- Gaft M., Reissfeld R., Panczer G. (2015) Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials. Springer International Publishing, Switzerland, 606 p. ISSN 2366-1585. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-24765-6>
- Garapon C., Brenier A., Moncorge R. (1998) Site-selective optical spectroscopy of  $Cr^{3+}$  doped non-stoichiometric green spinel  $MgO-2.6Al_2O_3$ . *Optical Mater.*, **10**(3), 177-189. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(98\)00011-1](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(98)00011-1)
- Garapon C., Manaa H., Moncorge R. (1991) Absorption and Fluorescence Properties of  $Cr^{3+}$  Doped Nonstoichiometric Green Spinel. *J. Chem. Phys.*, **95**, 5501. <https://doi.org/10.1002/chin.199206009>
- Garnier V., Giuliani G., Ohnenstetter D. et al. (2008) Marble-hosted ruby deposits from Central and Southeast Asia: Towards a new genetic model. *Ore Geol. Rev.*, **34**, 169-191. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2008.03.003>
- Hinklin T.R., Laine R.M. (2008) Synthesis of Metastable Phases in the Magnesium Spinel-Alumina System. *Chem. Mater.*, **20**, 553. <https://doi.org/10.1021/cm702388g>
- Kharbush S. (2018) Raman spectroscopic features of Al- $Fe^{3+}$ -poor magnesiochromite and  $Fe^{2+}$ - $Fe^{3+}$ -rich ferrian chromite solid solutions. *Miner. Petrol.*, **112**(2), 245-256. <https://doi.org/10.1007/s00710-017-0531-1>
- Kroger F. (1974) The Chemistry of Imperfect Crystals, 2nd ed., Vol. 2, North-Holland, Amsterdam.
- Lazzeri M., Thibaudau P. (2006) Ab initio Raman spectrum of the normal and disordered  $MgAl_2O_4$  spinel. *Phys. Rev. B.*, **74**(14), 140301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.140301>
- Lenaz D., Lughì V. (2013) Raman study of  $MgCr_2O_4-Fe_2+Cr_2O_4$  and  $MgCr_2O_4-MgFe_{23}+O_4$  synthetic series: the effects of  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  on Raman shifts. *Phys. Chem. Miner.*, **40**(6), 491-498. <https://doi.org/10.1007/s00269-013-0586-4>
- Lenaz D., Lughì V. (2017) Raman spectroscopy and the inversion degree of natural Cr-bearing spinels. *Amer. Mineral.*, **102**, 327-332. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5814>
- Liu Y., Qi L., Schwarz D., Zhou Z. (2022) Color mechanism and spectroscopic thermal variation of pink spinel reportedly from Kuh-I-Lal, Tajikistan. *Gems Gemol.*, **58**(3), 338-353. <https://doi.org/10.5741/GEMS.58.3.338>
- Malézieux J.M., Barbillat J., Cerville B., Coutures J.P., Couzi M., Piriou B. (1983) Étude de spinelles de synthèse de la série  $Mg(CrxAl_{2-x})O_4$  et de chromites naturelles par microsonde Raman-Laser. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, **32**(2-3), 171-185. <https://doi.org/10.1007/BF01081108>
- Malézieux J.M., Piriou B. (1988) Relation entre la composition chimique et le comportement vibrationnel de spinelles de synthèse et de chromites naturelles en microspectrométrie Raman. *Bull. Minéralogie*, **111**, 649-669. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5814>
- Malíčková I., Bačík P., Fridrichová J., Hanus R., Illášová L., Štubňa J., Furka D., Furka S., Škoda R. (2021) Optical and Luminescence Spectroscopy of Varicolored Gem Spinel from Mogok, Myanmar and Lục Yên, Vietnam. *Minerals*, **11**, 169. <https://doi.org/10.3390/min11020169>
- Malsy A., Karampelas S., Schwarz D., Klemm L., Armbruster T., Tuan D.A. (2012) Orange-red to orange-pink gem spinels from a new deposit at Lang Chap (Tan Huong-Truc Lau), Vietnam. *J. Gemmology*, **33**, 19-27. <https://doi.org/10.15506/JoG.2012.33.1.19>
- Mikenda W., Preisinger A. (1981) N-lines in the luminescence spectra of  $Cr^{3+}$ -doped spinels. II-Origins of N-lines. *J. Luminescence*, **26**(1-2), 67-83. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(81\)90170-8](https://doi.org/10.1016/0022-2313(81)90170-8)
- Murphy S.T., Gilbert C.A., Smith R., Mitchell T.E., Grimes R.W. (2010) Non-stoichiometry in  $MgAl_2O_4$  spinel. *Philosoph. Magaz.*, **90**(10), 1297-1305. <https://doi.org/10.1080/14786430903341402>
- Nell J., Wood B.J. (1989) Thermodynamic properties in a multicomponent solid solution involving cation disorder;  $Fe_3O_4$ - $MgFe_2O_4$ - $FeAl_2O_4$ - $MgAl_2O_4$  spinels. *Amer. Mineral.*, **74**(9-10), 1000-1015.
- O'Horo M.P., Frisillo A.L., White W.B. (1973) Lattice vibrations of  $MgAl_2O_4$  spinel. *J. Phys. Chem. Sol.*, **34**(1), 23-28. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(73\)90058-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(73)90058-9)
- O'Neil H.S.C., Navrotsky A. (1984) Cation distributions and thermodynamic properties of binary spinel solid solutions. *Amer. Mineral.*, **69**(7-8), 733-753.
- Pluthametwisute T., Wanthanachaisaeng B., Saiyasombat C., Suthirat C. (2022) Minor Elements and Color Causing Role in Spinel: Multi-Analytical Approaches. *Minerals*, **12**, 928. <https://doi.org/10.3390/min12080928>
- Schmetzer K., Haxel C., Amthauer G. (1989) Colour of natural spinels, gahnospinel and gahnites. *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen*, **2**, 159-180.
- Sickafus K.E., Yu N., Nastasi M. (1996) Radiation resistance of the oxide spinel: The role of stoichiome-

- try on damage response. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **116**(1-4), 85-91. [https://doi.org/10.1016/0168-583x\(96\)00015-8](https://doi.org/10.1016/0168-583x(96)00015-8)
- Slotznick S.P., Shim S.H. (2008) In situ Raman spectroscopy measurements of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel up to 1400 C. *Amer. Mineral.*, **93**(2-3), 470-476. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2687>
- Smith C. (2012) Spinel and its Treatments: A Current Status Report. *Gemology*, 50-54.
- Wang C., Shen A.H., Liu Y. (2020) Characterization of order-disorder transition in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> spinel using photoluminescence. *J. Luminescence*, 117552. <https://doi.org/10.1016/j.jlum.2020.117552>
- White W.B., DeAngelis B.A. (1967) Interpretation of the vibrational spectra of spinels. *Spectrochim. Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **23**(4), 985-995. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80023-0](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80023-0)
- Widmer R., Malsy A.K., Armbruster T. (2015) Effects of heat treatment on red gemstone spinel: Single-crystal X-ray, Raman, and photoluminescence study. *Phys. Chem. Miner.*, **42**(4), 251-260. <https://doi.org/10.1007/s00269-014-0716-7>
- Wood D.L., Imbusch G.F., Macfarlane R.M., Kisliuk P., Larkin D.M. (1968) Optical spectrum of Cr<sup>3+</sup> ions in spinels. *J. Chem. Phys.*, **48**(11), 5255-5263. <https://doi.org/10.1063/1.1668202>
- Wu J., Sun X., Ma H., Ning P., Tang N., Ding T., Li H., Zhang T., Ma Y. (2023) Purple-Violet Gem Spinel from Tanzania and Myanmar: Inclusion, Spectroscopy, Chemistry, and Color. *Minerals*, **13**, 226. <https://doi.org/10.3390/min13020226>
- Zatsepin A.F., Kiryakov A.N., Zatsepin D.A., Shchapova Y., Gavrilov N. (2020) Structural and electron-optical properties of transparent nanocrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel implanted with copper ions. *J. Alloys Compounds*, 154993. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154993>
- D'Ippolito V. (2013) Linking crystal chemistry and physical properties of natural and synthetic spinels: An UV-VIS-NIR and Raman study. PhD Thesis. The Sapienza University of Rome, Italy, 237 p.
- D'Ippolito V., Andreozzi G.B., Bersani D., Lottici P.P. (2015) Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels. *J. Raman Spectroscopy*, **46**(12), 1255-1264. <https://doi.org/10.1002/jrs.4764>
- De Souza S.S., Ayres F., Blak A.R. (2001) Simulation models of defects in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> spinels. *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*, **156**(1-4), 311-316. <https://doi.org/10.1080/10420150108216911>
- De Wijs G.A., Fang C.M., Kresse G. (2002) First-principles calculation of the phonon spectrum of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. *Phys. Rev. B.*, **65**(9), 094305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.094305>
- Dereń P.J., Malinowski M., Stręk W. (1996) Site selection spectroscopy of Cr<sup>3+</sup> in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> green spinel. *J. Luminescence*, **68**(2-4), 91-103. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(96\)00020-8](https://doi.org/10.1016/0022-2313(96)00020-8)
- Erukhimovitch V., Mordekoviz Y., Hayun S. (2015). Spectroscopic study of ordering in non-stoichiometric magnesium aluminate spinel. *Amer. Mineral.*, **100**(8-9), 1744-1751. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5266>
- Fraas L.M., Moore J.E., Salzberg J.B. (1973) Raman characterization studies of synthetic and natural MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals. *J. Chem. Phys.*, **58**(9), 3585-3592. <https://doi.org/10.1063/1.1679704>
- Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. (2015) Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials. Springer International Publishing, Switzerland, 606 p. ISSN 2366-1585. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-24765-6>
- Garapon C., Brenier A., Moncorgé R. (1998) Site-selective optical spectroscopy of Cr<sup>3+</sup> doped non-stoichiometric green spinel MgO-2.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Optical Mater.*, **10**(3), 177-189. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(98\)00011-1](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(98)00011-1)
- Garapon C., Manaa H., Moncorgé R. (1991) Absorption and Fluorescence Properties of Cr<sup>3+</sup> Doped Nonstoichiometric Green Spinel. *J. Chem. Phys.*, **95**, 5501. <https://doi.org/10.1002/chin.199206009>
- Garnier V., Giuliani G., Ohnenstetter D. et al. (2008) Marble-hosted ruby deposits from Central and Southeast Asia: Towards a new genetic model. *Ore Geol. Rev.*, **34**, 169-191. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2008.03.003>
- Hinklin T.R., Laine R.M. (2008) Synthesis of Metastable Phases in the Magnesium Spinel-Alumina System. *Chem. Mater.*, **20**, 553. <https://doi.org/10.1021/cm702388g>
- Kharbush S. (2018) Raman spectroscopic features of Al-Fe<sup>3+</sup>-poor magnesiochromite and Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup>-rich ferrian chromite solid solutions. *Miner. Petrol.*, **112**(2), 245-256. <https://doi.org/10.1007/s00710-017-0531-1>
- Kisin A.Y. (1991) Deposits of rubies in marbles (on the example of the Urals). Sverdlovsk, Ed. Ural Branch OF THE USSR Academy of Sciences, 130 p. (In Russ.)
- Kisin A.Yu., Polenov Yu.A., Ogorodnikov V.N., Tomilina A.V. (2015) The first discovery of noble spinel at the Svetlinsky deposit of rock crystal (Southern Urals). *Proceedings of the Ural State Mining University*, **3**(39), 21-27. (In Russ.)
- Kisin A.Yu., Murzin V.V., Tomilina A.V., Pritchkin M.E. (2016) Ruby-sapphire-spinel mineralization in the marbles of the Middle and Southern Urals: geology, mineralogy, genesis. *Geol. Depos.*, **58**(4), 385-402. (In Russ.)
- Kisin A.Yu., Murzin V.V., Tomilina A.V., Smirnov V.N.,

## REFERENCES

- Ball J.A., Murphy S.T., Grimes R.W., Bacorisen D., Smith R., Uberuaga B.P., Sickafus K.E. (2008) Defect processes in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Solid State Sci.*, **10**, 717. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.005>
- Caracas R., Banigan E.J. (2009) Elasticity and Raman and infrared spectra of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel from density functional perturbation theory. *Phys. Earth Planet. Int.*, **174**(1-4), 113-121. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2009.01.001>
- Chopelas A., Hofmeister A.M. (1991) Vibrational spectroscopy of aluminate spinels at 1 atm and of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> to over 200 kbar. *Phys. Chem. Miner.*, **18**(5), 279-293. <https://doi.org/10.1007/BF00200186>
- Coll M., Fontcuberta J., Althammer M., Bibes M., Boscher H. et al. (2019) Towards Oxide Electronics: a Roadmap. *Appl. Surf. Sci.*, 482, 1-93. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.312>
- Cynn H., Anderson O.L., Nicol M. (1993) Effects of cation disordering in a natural MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel observed by rectangular parallelepiped ultrasonic resonance and Raman measurements. *Pure Appl. Geophys.*, **141**(2-4), 415-444. [https://doi.org/10.1007/978-3-0348-5108-4\\_11](https://doi.org/10.1007/978-3-0348-5108-4_11)
- Cynn H., Harma S.K., Cooney T.F., Nicol M. (1992) High-temperature Raman investigation of order-disorder behavior in the MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. *Phys. Rev. B.*, **45**(1), 500. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.500>

- Pritchett M.E. (2020) Ruby mineralization in the Murzinsky-Aduysky metamorphic complex (Middle Urals). *Geol. Depos.*, **62**(4), 369-388. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0016777020040048>
- Kolesnikova T.A. (1980) Noble spinel, clinohumite and manasseite from the Kuhilal deposit (Pamir). *Precious and colored stones*. Moscow, Nauka Publ., 181-199. (In Russ.)
- Kroger F. (1974) *The Chemistry of Imperfect Crystals*, 2nd ed., Vol. 2, North-Holland, Amsterdam.
- Lazzeri M., Thibaudeau P. (2006) Ab initio Raman spectrum of the normal and disordered  $MgAl_2O_4$  spinel. *Phys. Rev. B.*, **74**(14), 140301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.140301>
- Lenaz D., Lughì V. (2013) Raman study of  $MgCr_2O_4-Fe_2+Cr_2O_4$  and  $MgCr_2O_4-MgFe_{23}+O_4$  synthetic series: the effects of  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  on Raman shifts. *Phys. Chem. Miner.*, **40**(6), 491-498. <https://doi.org/10.1007/s00269-013-0586-4>
- Lenaz D., Lughì V. (2017) Raman spectroscopy and the inversion degree of natural Cr-bearing spinels. *Amer. Miner.*, **102**, 327-332. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5814>
- Liu Y., Qi L., Schwarz D., Zhou Z. (2022) Color mechanism and spectroscopic thermal variation of pink spinel reportedly from Kuh-I-Lal, Tajikistan. *Gems Gemol.*, **58**(3), 338-353. <https://doi.org/10.5741/GEMS.58.3.338>
- Litvinenko A.K. (2003) The genetic position of noble spinel in magnesian rocks of the Southwestern Pamirs. *Zap. RMO*, **CXXXII**(1), 76-82. (In Russ.)
- Malézieux J.M., Barbillat J., Cervelle B., Coutures J.P., Couzi M., Piriou B. (1983) Étude de spinelles de synthèse de la série  $Mg(Cr_xAl_{2-x})O_4$  et de chromites naturelles par microsonde Raman-Laser. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, **32**(2-3), 171-185. <https://doi.org/10.1007/BF01081108>
- Malézieux J.M., Piriou B. (1988) Relation entre la composition chimique et le comportement vibrationnel de spinelles de synthèse et de chromites naturelles en microspectrométrie Raman. *Bull. Minéralogie*, **111**, 649-669. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5814>
- Malíčková I., Bačík P., Fridrichová J., Hanus R., Illášová L., Štubňa J., Furka D., Furka S., Škoda R. (2021) Optical and Luminescence Spectroscopy of Varicolored Gem Spinel from Mogok, Myanmar and Lục Yên, Vietnam. *Minerals*, **11**, 169. <https://doi.org/10.3390/min11020169>
- Malsy A., Karampelas S., Schwarz D., Klemm L., Armbruster T., Tuan D.A. (2012) Orange-red to orange pink gem spinels from a new deposit at Lang Chap (Tan Huong-Truc Lau), Vietnam. *J. Gemmology*, **33**, 19-27. <https://doi.org/10.15506/JoG.2012.33.1.19>
- Mikenda W., Preisinger A. (1981) N-lines in the luminescence spectra of  $Cr^{3+}$ -doped spinels. II-Origins of N-lines. *J. Luminescence*, **26**(1-2), 67-83. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(81\)90170-8](https://doi.org/10.1016/0022-2313(81)90170-8)
- Muromtseva A.V., Ponomareva N.I., Bocharov V.N., Zhilicheva O.M. (2019) Coalescence of corundum and spinel from the Turain-Taung deposit (Myanmar). *Zap. RMO*, (2), 100-114. (In Russ.) <https://doi.org/10.30695/zrmo/2019.1482.07>
- Murphy S.T., Gilbert C.A., Smith R., Mitchell T.E., Grimes R.W. (2010) Non-stoichiometry in  $MgAl_2O_4$  spinel. *Philosoph. Magaz.*, **90**(10), 1297-1305. <https://doi.org/10.1080/14786430903341402>
- Nell J., Wood B.J. (1989) Thermodynamic properties in a multicomponent solid solution involving cation disorder;  $Fe_3O_4-MgFe_2O_4-FeAl_2O_4-MgAl_2O_4$  spinels. *Amer. Mineral.*, **74**(9-10), 1000-1015.
- O'Horo M.P., Frisillo A.L., White W.B. (1973) Lattice vibrations of  $MgAl_2O_4$  spinel. *J. Phys. Chem. Sol.*, **34**(1), 23-28. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(73\)90058-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(73)90058-9)
- O'Neil H.S.C., Navrotsky A. (1984) Cation distributions and thermodynamic properties of binary spinel solid solutions. *Amer. Mineral.*, **69**(7-8), 733-753.
- Pluthamtwisute T., Wanthanachaisaeng B., Saiyasombat C., Sutthirat C. (2022) Minor Elements and Color Causing Role in Spinel: Multi-Analytical Approaches. *Minerals*, **12**, 928. <https://doi.org/10.3390/min12080928>
- Schmetzer K., Haxel C., Amthauer G. (1989) Colour of natural spinels, gahnospinel and gahnites. *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen*, **2**, 159-180.
- Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Kisim A.Yu. (2022) A method for assessing the gemological value of magnesium-aluminum spinel. Patent for invention No. 2779143 dated 02.09. (priority 23.11. 2021). Copyright holder of IGG Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. (In Russ.)
- Sickafus K.E., Yu N., Nastasi M. (1996) Radiation resistance of the oxide spinel: The role of stoichiometry on damage response. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **116**(1-4), 85-91. [https://doi.org/10.1016/0168-583x\(96\)00015-8](https://doi.org/10.1016/0168-583x(96)00015-8)
- Slotznick S.P., Shim S.H. (2008) In situ Raman spectroscopy measurements of  $MgAl_2O_4$  spinel up to 1400 C. *Amer. Mineral.*, **93**(2-3), 470-476. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2687>
- Smith C. (2012) Spinel and its Treatments: A Current Status Report. *Gemology*, 50-54.
- Wang C., Shen A.H., Liu Y. (2020) Characterization of order-disorder transition in  $MgAl_2O_4:Cr^{3+}$  spinel using photoluminescence. *J. Luminesc.*, 117552. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117552>
- White W.B., DeAngelis B.A. (1967) Interpretation of the vibrational spectra of spinels. *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Spectrosc.*, **23**(4), 985-995. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80023-0](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80023-0)
- Widmer R., Malsy A.K., Armbruster T. (2015) Effects of heat treatment on red gemstone spinel: Single-crystal X-ray, Raman, and photoluminescence study. *Phys. Chem. Miner.*, **42**(4), 251-260. <https://doi.org/10.1007/s00269-014-0716-7>
- Wood D.L., Imbusch G.F., Macfarlane R.M., Kisliuk P., Larkin D.M. (1968) Optical spectrum of  $Cr^{3+}$  ions in spinels. *J. Chem. Phys.*, **48**(11), 5255-5263. <https://doi.org/10.1063/1.1668202>
- Wu J., Sun X., Ma H., Ning P., Tang N., Ding T., Li H., Zhang T., Ma Y. (2023) Purple-Violet Gem Spinel from Tanzania and Myanmar: Inclusion, Spectroscopy, Chemistry, and Color. *Minerals*, **13**, 226. <https://doi.org/10.3390/min13020226>
- Zatsepin A.F., Kiryakov A.N., Zatsepin D.A., Shchapova Y., Gavrilov N. (2020) Structural and electron-optical properties of transparent nanocrystalline  $MgAl_2O_4$  spinel implanted with copper ions. *J. Alloys Compounds*, 154993. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154993>