

УДК 549.02

В.С. Урусов¹, Н.А. Громалова², С.В. Вяткин³, В.С. Русаков⁴, В.В. Мальцев⁵,
Н.Н. Еремин⁶

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЭПР И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ СТРУКТУРНОГО И ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ АТОМОВ ХРОМА И ЖЕЛЕЗА В ХРИЗОБЕРИЛЛЕ И АЛЕКСАНДРИТЕ

Представлены данные о структурном и валентном распределении хрома и железа в хризоберилле и его ювелирной разновидности александрите. Показано, что для природных уральских и танзанийских образцов наиболее сильной, как правило, является линия Cr^{3+} в M1-позиции, а для синтетических — в M2-позиции. При отжиге кристаллов александрита происходит переход Cr^{3+} из менее крупной M1 в более крупную M2-позицию. Исследования методом мессбауэровской спектроскопии позволили количественно определить распределение разновалентных ионов железа. Выявлено присутствие как двух-, так и трехвалентного железа в различном соотношении, изоморфно входящего в кристаллическую структуру BeAl_2O_4 в октаэдрические позиции.

Ключевые слова: хризоберилл, александрит, кристаллическая структура, позиции M1 (M2).

Structural and valent distribution data of chrome and iron in chrysoberyl and in its jeweler variety — alexandrite are presented. It is shown, that in the main, for natural Ural and Tanzania samples of the strongest line Cr^{3+} in M1 position, and for synthetic — in M2 position is. At annealing crystals of alexandrite there is transition Cr^{3+} from less large M1 in larger M2 positions. Moessbauer researches allowed to define quantitatively distribution different valent ions of iron. Presence as bivalent, and trivalent iron in the various proportion, isomorphically entering in crystal structure BeAl_2O_4 in octahedral positions is revealed.

Key words: chrysoberyl, alexandrite, crystal structure, M1 (M2) site.

Введение. Рентгеноструктурные и спектроскопические исследования хризоберилла BeAl_2O_4 , а также его хромсодержащей драгоценной разновидности александрита методом ЭПР направлены, как правило, на уточнение позиций, занимаемых в кристаллической структуре минерала ионами Cr^{3+} . В статье представлены результаты исследования разных образцов этого минерала, как полученных различными методами выращивания (из раствора в расплаве, гидротермальный, флюсовый), так и природного происхождения.

Хризоберилл кристаллизуется в ромбической сингонии (точечная группа D_{2h} , mmm , пространственная группа $Pbnm$), параметры элементарной ячейки: $a = 4,424$, $b = 9,393$, $c = 5,473$ Å. Кристаллическая структура хризоберилла подобна оливиновой, в ней, как и в последней, атомы кислорода образуют близкую к гексагональной плотнейшую упаковку. Атомы Al^{3+} находятся в несколько искаженных октаэдрических

пустотах двух типов: октаэдры M1 характеризуются симметрией C_s , октаэдры M2 — симметрией C_i . Отметим, что их объемы различны и $M2 > M1$ (среднее межатомное расстояние $\text{Al}^{M2}-\text{O} = 1,94$ Å, а $\text{Al}^{M1}-\text{O} = 1,89$ Å) [Forbes, 1983]. Ионы Cr^{3+} и Fe^{3+} занимают в структуре хризоберилла позиции Al^{3+} .

В ранних исследованиях ЭПР спектров хризоберилла [Винокуров и др., 1961] отмечено, что катионы Fe^{3+} замещают Al^{3+} в позициях M1, это обосновано большей симметричностью положения атомов Al (M1) (по сравнению с позицией Al (M2)) относительно ближайших атомов кислорода, но, по данным [Мейльман, Самойлович, 1977], такая схема ошибочна, и схема изоморфизма определяется однозначно $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ (M2). Многочисленные экспериментальные наблюдения [Weber et al., 2007; Yeom et al., 1998, 2001] указывают на крайне неравномерное распределение катионов по двум неэквивалентным октаэдрическим позициям в структуре хризоберилла.

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, заведующий кафедрой кристаллографии и кристаллохимии, академик РАН, профессор, e-mail: urusov@geol.msu.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, аспирантка, e-mail: gromalnat@mail.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, науч. с., e-mail: vyt_box@mail.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, доцент, профессор, e-mail: rusakov@moss.phys.msu.ru

⁵ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, ст. науч. с., e-mail: maltsev@geol.msu.ru

⁶ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, доцент, e-mail: neremin@mail.ru

Ионы Cr^{3+} , концентрация которых определяет александритовый эффект окраски, занимают преимущественно позиции М2, их относительная заселенность оценена в 67% методом прецизионного рентгеновского эксперимента [Rabadanov, Dudka, 1998], 50–75% методом рентгеноструктурного анализа [Newnham et al., 1964], 65–75% методом ЭПР [Солнцев, 1977], в 65–76% для александрита, выращенного методом Чохральского, и 79–81% для природного александрита [Букин, 1980], в 60–85% методом ЭПР [Солнцев, 1981], $78 \pm 3\%$ [Forbes, 1983] и более 90% методом ЭПР [Pinheiro et al., 2000]. Изучение методом ЭПР нескольких природных и синтетических кристаллов александрита показало, что коэффициент распределения $\text{Cr}^{3+}(\text{M}2)/\text{Cr}^{3+}(\text{M}1)$ изменяется от 3:1 до 2:1 [Rager et al., 1998].

Экспериментальная часть. Нами изучено 23 образца александрита и хризоберилла. Из них методом ЭПР изучено 13 образцов: 5 образцов природного александрита с Урала (Пл.1, Пл.2, НШ-11, НШ-12, НШ-13, П1), 2 образца природного александрита из неизвестного месторождения (Пл.7, Пл.8), 2 образца природного хризоберилла из Танзании (Пл.4 и П2.2), а также 3 образца александрита, синтезированные различными методами (С1, С2 и С3.1, методы синтеза — гидротермальный, флюсовый и Чохральского соответственно). Кроме того, изучен один образец неустановленного происхождения (№Х), который, судя по характеру ЭПР-спектра и присутствию ощутимой примеси ванадия, с высокой долей вероятности является синтетическим. Некоторые образцы подвергнуты отжигу при температуре 600, 800 и 1000 °С в атмосфере воздуха и в атмосфере аргона.

Для определения структурного и валентного состояния атомов железа сняты мессбауэровские спектры 13 образцов хризоберилла и александрита: 4 из ЭПР-исследуемых образцов Пл.1 (до и после отжига, далее Пл.1а), Пл.2, НШ-12, Пл.4, а также кристаллы синтетического александрита, полученные методом раствор-расплавной кристаллизации (образцы 1803, 1804, 1805, 1729, 1730, 1731, 1783, 1844), которые были предварительно истерты в мелкий порошок и различались по валовому содержанию железа. С помощью электронно-зондового анализа в исследуемых образцах определена концентрация химических элементов с атомным номером $Z > 8$.

Регистрацию спектров парамагнитных центров проводили на ЭПР-спектрометре «Varian E-115» в X-диапазоне (~9,4 ГГц) при амплитуде модуляции 1 мТл, частоте модуляции 100 кГц и мощности СВЧ излучения 40 мВт в диапазоне 600–10 000 Гс. Спектры регистрировались при ориентировках образцов $\text{H}||a$, $\text{H}||b$ и $\text{H}||c$. Образцы александрита и хризоберилла снимали в ориентировке, которая может отличаться от $\text{H}||b$ в пределах нескольких градусов, поскольку приоритетна максимально близкая ориентировка образца до и после отжига.

Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe получены при $T = 300$ К с использованием спектрометра MS 1104Em, работающего в режиме постоянных ускорений. Источник излучения — ^{57}Co в матрице Rh — поддерживался при комнатной температуре. Все значения изомерных сдвигов приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$ при $T = 300$ К. Для обработки спектров использован метод модельной расшифровки, реализованной в программе SPECTR программного комплекса MSTools [Русаков, 2000].

Состав образцов определяли на двух установках с помощью микрорентгеноспектрального анализатора «Camebax-microbeam», исследования проводили в лаборатории микрозондовых исследований ФГУП ИМГРЭ при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 20 нА, диаметр пучка 3 мкм, а также и с помощью микрорентгеноспектрального анализатора «Cameca SX 50» в лаборатории микрозондовых исследований кафедры минералогии геологического факультета МГУ при ускоряющем напряжении 15 кВ и силе тока 40 нА, диаметр пучка 2÷3 мкм.

Содержание основных примесей (Fe_2O_3 , V_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3) во всех изученных образцах приведено в табл.1.

В ориентировке $\text{H}||a$ пики с максимумами около 1500 и 1800 Гс, как и в предыдущих ЭПР-исследованиях [Forbes, 1983; Pinheiro et al., 2000; Rager et al., 1998], диагностировали как Cr^{3+} в М1 позиции,

Таблица 1

Химический состав основных примесей в кристаллах александрита и хризоберилла, мас.%

Номер образца	Число точек анализа	TiO_2	V_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3
1729	3	до 0,35	до 0,02	0,02–0,59	0,09–2,28
1730	3	до 0,01	до 0,04	0,02–1,73	0,01–4,26
1731	2	0,03–0,16	0,06	0,18–0,40	0,17–5,57
1783	3	0,01–0,06	до 0,01	0,10–0,62	0,49–6,34
1873	10	до 0,47	до 0,05	0,04–5,45	0,17–9,14
1805	3	до 0,03	до 0,07	0,69–1,64	0,20–9,39
1804	2	0,01–0,06	до 0,07	2,19–2,33	0,11–0,27
1803	3	0,01–0,83	до 0,03	0,29–0,84	0,42–12,11
1844	10	до 0,97	до 0,26	до 9,35	0,01–0,94
Пл.1	7	до 0,07	–	1,52–3,68	0,12–0,76
П1	3	0,29–0,41	нпо	0,49–0,70	0,07–0,11
Пл.2	7	0,09–1,17	–	0,32–0,45	0,06–0,29
Пл.4	4	0,34–0,37	до 0,05	1,36–1,52	0,02–0,05
П2.2	3	0,04–0,05	нпо	1,10–1,14	0,01–0,09
Пл.7	7	0,07–0,16	до 0,03	0,40–0,68	0,04–0,18
Пл.8	7	до 0,18	до 0,03	0,37–0,55	0,07–0,37
С1	3	до 0,01	до 0,04	0,94–1,04	0,10–0,23
С2	3	до 0,03	до 0,06	0,07	0,31–0,38
С3.1	3	до 0,03	0,10–0,23	до 0,04	0,48–0,70
Х	3	0,01	0,02–0,14	нпо	0,09–0,11

Примечание. Нпо — ниже предела обнаружения; прочерк — состав не определяли.

пики с максимумами около 2600 и 4000 Гс — как Cr^{3+} в позиции М2. При ориентировке $\text{H} \parallel b$ основная линия позиции М1 — 5700 и 9200 Гс, позиции М2 — 1400 и 7800 Гс. Наконец, при ориентировке $\text{H} \parallel c$ позиции М1 соответствовал пик около 2300 Гс, а позиции М2 — 8650 Гс.

Обсуждение результатов. Анализ полученных спектров ЭПР согласуется с исследованиями [Forbes, 1983; Pinheiro et al., 2000] лишь частично. Распределение Cr^{3+} преимущественно в позициях М2 подтверждено экспериментально для синтетических образцов (рис. 1, а) и двух образцов природного генезиса (НШ-11, НШ-13). В большинстве природных образцов хризоберилла и александрита из месторождений Урала, Танзании и неизвестного месторождения заселенность ионами Cr^{3+} позиции М1 не меньше, чем позиции М2 (рис. 1, б).

Для выяснения возможных причин таких расхождений проведены отжиги образцов александрита (Пл.1, НШ-12, Пл.7, НШ-11, Пл.2) с регистрацией ЭПР-спектров до и после отжига в ориентировке $\text{H} \parallel b$.

Отжиг исследуемых образцов проведен в изотермической печи при $T = 600^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха в течение 6 ч. (для Пл.2, Пл.7, НШ-11, НШ-12); при $T = 600^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона в течение 9 ч. (отжиг 1 — для Пл.1); при $T = 600^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона в течение 10 ч. (отжиг 2 — для Пл.1), при $T = 600, 800, 1000^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха в течение 1 ч. (отжиг 3 — для Пл.1).

В результате этих экспериментов для некоторых образцов установлено изменение в соотношениях интенсивности линий Cr^{3+} , отвечающих позициям М1 и М2 в кристаллической структуре. Наиболее сильные

изменения отмечены в образце Пл.1. Наиболее интенсивной линией ЭПР спектра Cr^{3+} в ориентировке $\text{H} \parallel b$ до термической обработки была линия 5800 Гс (позиция М1) (рис. 2, а). После отжига при $T = 600^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона в течение 9 ч. появилась линия 7798 Гс, отвечающая позиции М2. При дальнейшем отжиге в течение 10 ч. ($T = 600^\circ\text{C}$, атмосфера аргона) линия на 5800 Гс практически исчезла (рис. 2, б). При дальнейших отжигах при температуре 600, 800, 1000 $^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. в атмосфере воздуха заметные изменения в конфигурации и соотношении интенсивности линий Cr^{3+} на ЭПР-спектрах не выявлены.

Изменения, произошедшие в исследованных образцах александрита, можно объяснить термической диффузией Cr^{3+} между позициями М1 и М2. В соответствии с данными компьютерного моделирования позиция М2 имеет большее энергетическое предпочтение к ионам Cr^{3+} по сравнению с М1 позицией [Громалова и др., 2010].

Таким образом, показано, что соотношение заселенности Cr^{3+} в позициях М1 и М2 зависит от температуры кристаллизации александрита, которая для синтетических образцов составляет более 1000 $^\circ\text{C}$, в то время как исследованные природные образцы в соответствии с данными термобарогеохимии [Громалова, 2010] кристаллизовались в неравновесных условиях при участии среднетемпературных флюидов.

Поскольку работу проводили на синтетических образцах [Forbes, 1983], то ее результаты не противоречат полученным данным. В то же время наличие

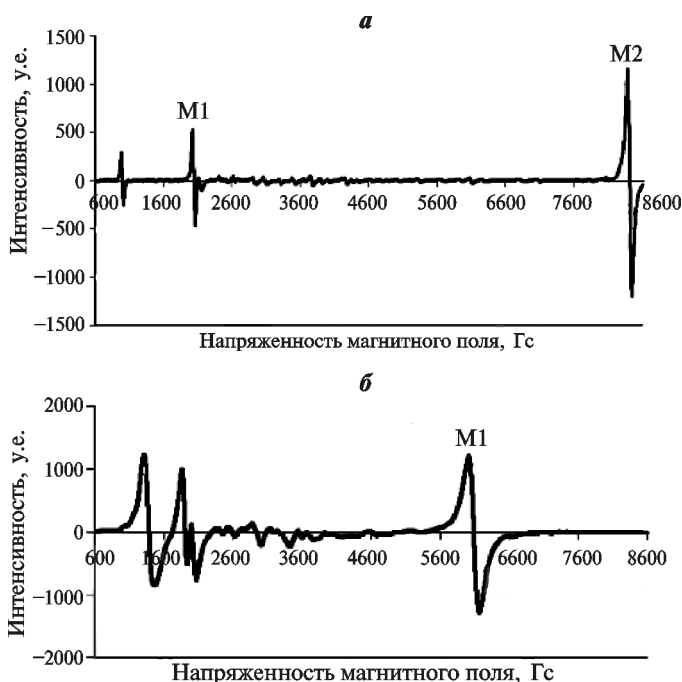


Рис. 1. ЭПР-спектры для образцов: а — синтетического александрита (№ 3.1), $\text{H} \parallel c$; б — хризоберилла из Танзании, $\text{H} \parallel b$

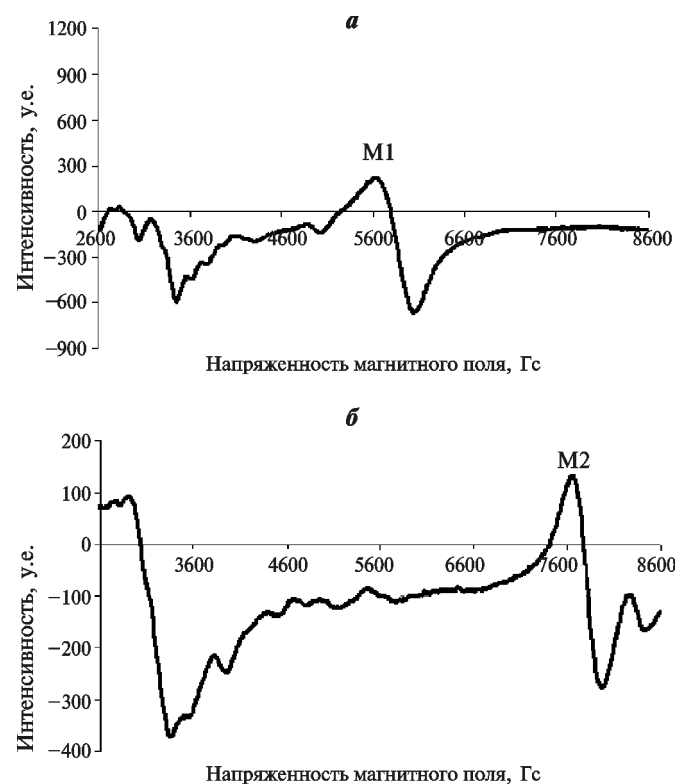


Рис. 2. ЭПР-спектр александрита с Урала (№ Пл.1): а — до отжига; б — после отжига в течение 10 ч., $T = 600^\circ\text{C}$, среда — аргон, $\text{H} \parallel b$

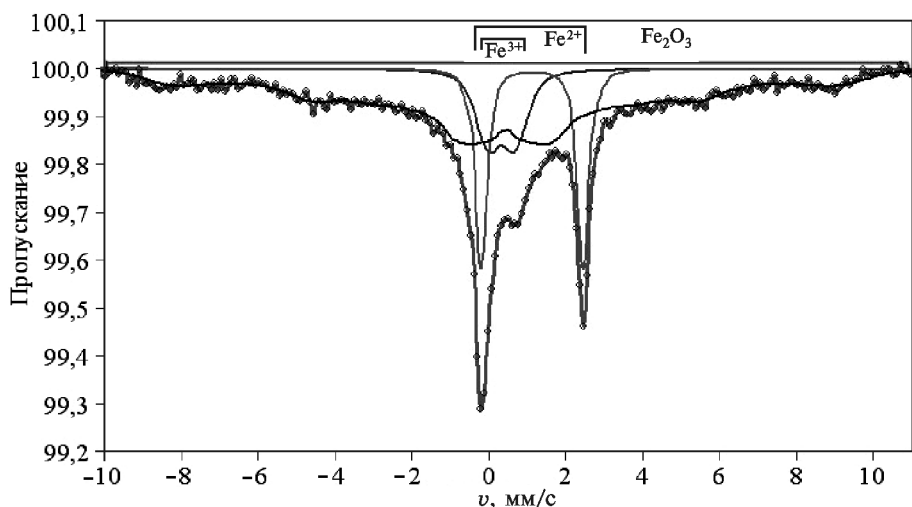


Рис. 3. Характерный мессбауэровский спектр образца хризоберилла. Показано положение дублетов Fe^{2+} и Fe^{3+} (№ Пл. 4)

среди природных исследованных образцов двух образцов александрита (Урал), а также литературные данные [Pinheiro et al., 2000] об александрите из месторождения Малакахета, Минас Жейрас (Бразилия) с заполнением преимущественно М2-позиции, свидетельствует о том, что температура кристаллизации — не единственный фактор, определяющий распределение ионов Cr^{3+} по позициям М1 и М2 в кристаллической структуре александрита.

Таблица 2

Параметры мессбауэровских спектров

Номер образца	Доля Fe в парамагнитных фазах, %		Доля Fe^{3+} , % в магнитоупорядоченных фазах	Параметры дублета Fe^{2+}		Параметры дублета Fe^{3+}	
	Fe^{2+}	Fe^{3+}		изомерный сдвиг δ , мм/с	квадрупольное смещение ϵ , мм/с	изомерный сдвиг δ , мм/с	квадрупольное смещение ϵ , мм/с
Пл.1	11,1	28,0	60,9	1,12	1,33	0,30	0,22
Пл.1а	11,6	30,3	58,1	1,12	1,32	0,30	0,21
Пл.2	31,2	15,3	53,5	1,14	1,29	0,33	0,49
НШ-12	9,3	16,8	73,9	1,09	1,31	0,31	0,21
Пл.4	19,9	14,3	65,8	1,13	1,33	0,34	0,36
1729	22,4	16,9	60,7	1,13	1,31	0,32	0,34
1730	43,6	56,4	—	1,13	1,32	0,40 0,34	0,55 0,30
1731	26,7	25,9	47,4	1,13	1,32	0,33	0,41
1783	36,7	63,3	—	1,13	1,33	0,44 0,34	0,56 0,24
1873	—	28,7	71,3	0,00	0,00	0,35 0,35	0,20 0,61
1803	7,0	38,4	54,6	1,13	1,34	0,33	0,26
1804	7,4	30,1	62,5	1,15	1,35	0,33	0,24
1805	—	21,0	79,0	0,00	0,00	0,31	0,26
1844	9,0	91,0	—	0,98	1,46	0,33	0,22

Примечание. Прочерк — катион Fe отсутствует.

Для более детального обоснования этих выводов необходимы дальнейшие эксперименты с длительными отжигами. Такие исследования могут быть интересны и в геммологическом аспекте, поскольку ионы Cr^{3+} и их распределение по позициям в структуре александрита определяют его окраску и ее изменение при освещении кристаллов светом разного спектрального состава [Соломонов и др., 2002].

В результате обработки и анализа экспериментальных мессбауэровских спектров хризоберилла и александрита установлено, что в общем случае они состоят из двух квадрупольных дублетов с различной относительной интенсивностью,

а также характеризуются присутствием секстета. На рис. 3 приведен типичный мессбауэровский спектр, полученный для исследованного образца с различным относительным содержанием трех- и двухвалентных ионов железа, а также характеризующийся наличием Fe^{3+} в магнитоупорядоченной фазе. Характерные значения параметров каждого квадрупольного дублета, полученные при расшифровке спектров всех исследованных образцов, приведены в табл. 2.

Заключение. Исследования мессбауэровским методом позволили количественно определить распределение разновалентных ионов железа (табл. 3). По результатам исследования выявлено присутствие в

Таблица 3

Катионы Fe^{3+} и Fe^{2+} в образцах хризоберилла и александрита по данным мессбауэровской спектроскопии

Номер образца	Заполнение октаэдрических позиций	Отношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$		Формульные коэффициенты	
		Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
Пл.1	$\text{Al}_{1,95}\text{Fe}_{0,04}\text{Cr}_{0,01}$	0,28	0,72	0,01	0,03
Пл.2	$\text{Al}_{1,98}\text{Fe}_{0,01}\text{Ti}_{0,01}$	0,67	0,33	0,01	—
НШ-12	$\text{Al}_{1,96}\text{Fe}_{0,02}\text{Cr}_{0,01}\text{Ti}_{0,01}$	0,36	0,64	0,01	0,01
Пл.4	$\text{Al}_{1,97}\text{Fe}_{0,02}\text{Ti}_{0,01}$	0,58	0,42	0,01	0,01
1729	$\text{Al}_{1,97}\text{Fe}_{0,01}\text{Cr}_{0,02}$	0,57	0,43	0,01	—
1730	$\text{Al}_{1,96}\text{Fe}_{0,02}\text{Cr}_{0,02}$	0,44	0,56	0,01	0,01
1731	$\text{Al}_{1,94}\text{Fe}_{0,01}\text{Cr}_{0,05}$	0,51	0,49	0,01	—
1783	$\text{Al}_{1,92}\text{Fe}_{0,01}\text{Cr}_{0,07}$	0,37	0,63	—	0,01
1873	$\text{Al}_{1,91}\text{Fe}_{0,01}\text{Cr}_{0,07}\text{Ti}_{0,01}$	0,00	1,00	—	0,01
1803	$\text{Al}_{1,90}\text{Fe}_{0,01}\text{Cr}_{0,08}\text{Ti}_{0,01}$	0,15	0,85	—	0,01
1804	$\text{Al}_{1,96}\text{Fe}_{0,04}$	0,20	0,80	0,01	0,03
1805	$\text{Al}_{1,93}\text{Fe}_{0,02}\text{Cr}_{0,05}$	0,00	1,00	—	0,02
1844	$\text{Al}_{1,93}\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,01}\text{Ti}_{0,01}$	0,09	0,91	—	0,05

Примечание. Прочерк — при пересчете на формульные коэффициенты содержание элемента $<0,005$.

образцах хризоберилла и александрита как двух-, так и трехвалентного железа в различном соотношении, изоморфно входящих в кристаллическую структуру BeAl_2O_4 в октаэдрические позиции. При этом Fe^{2+} входит в структуру хризоберилла, а Fe^{3+} присутствует как в структуре хризоберилла ($\delta = 0,30 \pm 0,35$ мм/с; $\epsilon = 0,21 \pm 0,36$ мм/с), так и, возможно, в других парамагнитных фазах (более широкие линии). Практически во всех образцах присутствует Fe^{3+} в фазе Fe_2O_3 , в виде набора малых частиц различного размера, представленной в спектре секстетом релаксационного типа.

Различное отношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в природных образцах указывает на то, что они образовались в разных окислительно-восстановительных условиях — от относительно высокого (образцы НШ-12, Пл.1) до

относительно низкого окислительного потенциала (образцы Пл.2, Пл.4). В большинстве синтетических образцов хризоберилла и александрита катионы Fe^{3+} преобладают над Fe^{2+} (исключение — образцы 1729, 1731). Во всех природных образцах катионы Fe^{2+} присутствуют, в то время как в некоторых из синтетических образцов катионы Fe^{2+} отсутствуют (образцы 1873, 1805). Катионы Fe^{3+} в магнитоупорядоченных фазах присутствуют во всех природных образцах, а в синтетических наблюдается их отсутствие для трех образцов (1730, 1783, 1844).

Авторы выражают благодарность доктору геолого-минералогических наук А.А. Кременецкому, И.М. Куликовой, О.А. Набелкину, И.А. Брызгалову за проведение электронно-зондового анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Букин Г.В., Елисеев А.В., Матросов В.Н. и др. Выращивание и исследование оптических свойства александритов // Тез. докл. IX съезда Междунар. минералогической ассоциации. Новосибирск; 1978. Т. 3. Л.: Наука, 1980. С. 1–162.

Винокуров В.М., Заринов М.М., Степанов В.Г. и др. Электронно-парамагнитный резонанс в естественном хризоберилле // Физика твердого тела. 1961. Т. 3, вып. 8. С. 2475–2479.

Громалова Н.А. Изучение газовой-жидких включений в александрите (Изумрудные копи Урала) методом микро-термометрии // Мат-лы докл. XVI Междунар. конфер. студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». М.: Изд-во МГУ, СП Мысль, 2010.

Громалова Н.А., Еремин Н.Н., Урусов В.С. Атомистическое моделирование свойств смешения и локальной структуры твердых растворов $\text{Be}(\text{Al}_x\text{Cr}_y\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_4$ // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37, №2.

Мейльман М.Л., Самойлович М.И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. М.: Атомиздат, 1977. 269 с.

Рабаданов М.Х., Дудка А.П. К вопросу о локализации примесных ионов хрома в александрите // Кристаллография. 1998. Т. 43, № 6. С. 1049–1052.

Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алма-ата: Изд-во ИЯФ НЯЦ РК, 2000. 431с.

Солнцев В.П. Природа центров окраски и ЭПР в берилле и хризоберилле // Проблемы теоретической и генетической минералогии / Под ред. А.А. Годовикова. Новосибирск: Наука, 1981. С. 92.

Солнцев В.П., Харченко Е.И., Матросов В.Н., Булкин Г.В. Распределение ионов хрома в структуре хризоберилла // Вопр. изоморфизма и генезиса. Элиста: КГУ, 1977. С. 52–59.

Соломонов В.И., Михайлов С.Г., Липчак А.И., Козлов Ю.С. Примесная люминесценция кристаллов александрита // Журн. прикладной спектроскопии. 2002. Вып. 69, № 3. С. 366–370.

Forbes C.E. Analysis of the spin-Hamiltonian parameters for Cr^{3+} in mirror and inversion symmetry sites of alexandrite ($\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{BeO}_4$). Determination of the relative site occupancy by EPR // J. of Chem. Physics. 1983. Vol. 79 (6), N 15. P. 2590–2599.

Newnham R., Santoro R., Pearson J. et al. Ordering of Fe and Cr in Chrysoberyl // Amer. Miner. 1964. Vol. 49. P. 427–430.

Pinheiro M.V.B., Basilio M.S. The cause of colour of the blue alexandrites from Malacacheta. Minas Gerais. Brazil // J. Gemmology, 2000. Vol. 27, N 3. P. 161–170.

Rager H., Bakhshandeh-Khiri A., Schmetzer K. Investigation of the intracrystalline Cr^{3+} distribution in natural and synthetic alexandrites // N. Jb. Miner. Mh. Vol. 12. 1998. S. 545–557.

Weber S.-U., Grodzicki M., Lottermoser W. et al. ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy. X-ray single-crystal diffractometry, and electronic structure calculations on natural alexandrite // Phys. Chem. Miner. 2007. Vol. 34. P. 507–515.

Yeom T.H., Choh S.H. Cr^{3+} (I) and Cr^{3+} (II) centers in alexandrite single crystal // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90. P. 5946–5950.

Yeom T.H., Choh S.H., Honhg K.S. et al. Nuclear quadrupole interactions of ^{27}Al in alexandrite single crystal // Z. Naturforsch A: J. Phys. Sci. A53. 1998. S. 568–572.

Поступила в редакцию
19.10.2010