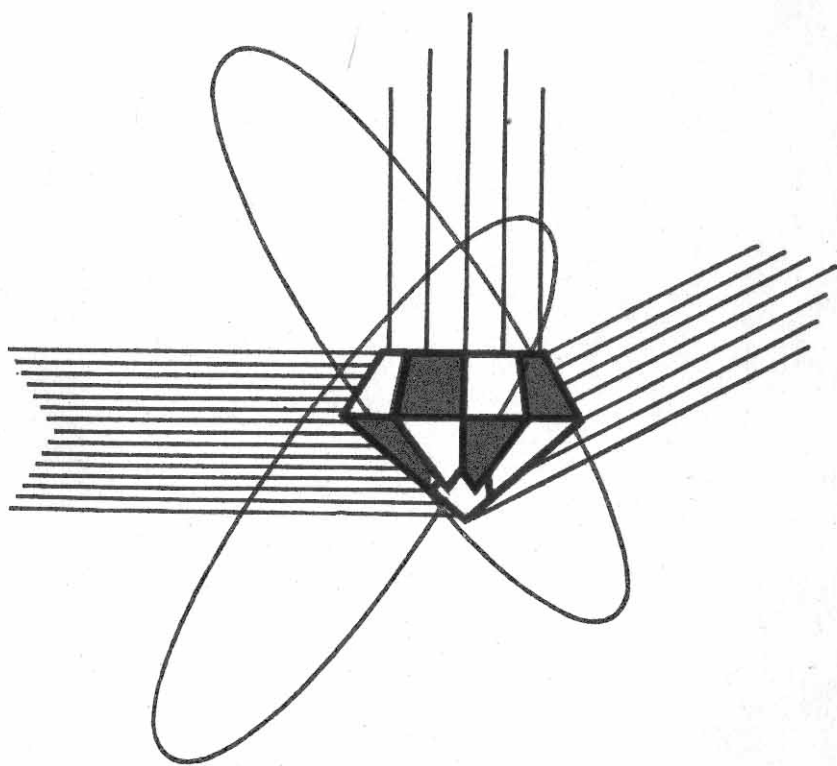


А.Н. ПЛАТОНОВ
М.Н. ТАРАН
В.С. БАЛИЦКИЙ

ПРИРОДА ОКРАСКИ САМОЦВЕТОВ



Платонов А. Н., Таран М. Н., Балицкий В. С. Природа окраски самоцветов. М., Недра, 1984, 196 с.

Приведены новые экспериментальные данные по детальному изучению природы и особенностей окраски большинства традиционных и многих новых ювелирных камней. Изложены вопросы спектрофотометрического определения самоцветов. Рассмотрены количественные колориметрические методы оценки окраски основных видов драгоценных камней (корунд, берилл, топаз, турмалин, гранаты и др.) и их разновидностей. Освещены вопросы искусственного изменения окраски самоцветов, что имеет большое практическое значение для облагораживания природных камней.

Для минералогов, геммологов, геологов и других специалистов, занимающихся изучением, обогащением и обработкой камнесамоцветного сырья. Представляет интерес для всех любителей камня.

Табл. 15, ил. 75, список лит. — 50 назв.

Рецензент — д-р геол.-минер. наук А. С. Марфуни (ИГЭМ)

Последние 10—15 лет характеризуются значительно возросшим интересом к изучению природных драгоценных и цветных камней, что выражается, в частности, в увеличении числа публикаций по этой проблеме как в СССР, так и за рубежом. Во многих зарубежных странах (США, Великобритания, ФРГ, Франция, Бельгия и др.) стали более активно функционировать специализированные геммологические лаборатории.

Разведке, добыче и изучению драгоценного и цветного камня в нашей стране с каждым годом уделяется все больше внимания. Особенно интенсивно изучается геологический аспект этой проблемы, о чем свидетельствует появление таких крупных работ, как «Драгоценные и цветные камни как полезное ископаемое» под редакцией акад. В. И. Смирнова; «Геология месторождений драгоценных камней» (Е. Я. Киевленко, Н. Н. Сенкевич и А. П. Гаврилов); «Геология месторождений поделочных камней» (Е. Я. Киевленко, Н. Н. Сенкевич), в которых детально описаны генетические типы месторождений, условия нахождения и добычи основных видов камнесамоцветного сырья. Крупные ученые занимаются вопросами синтеза высококачественных аналогов природных самоцветов; основные итоги этих работ в нашей стране освещены в монографии В. С. Балицкого и Е. Е. Лисицыной «Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней».

Достигнутые в последние годы значительные успехи в исследовании камнесамоцветного сырья стимулируют дальнейшее развитие отечественной геммологии — науки о драгоценных камнях, имеющей в нашей стране давнюю историю и богатые традиции.

Эффективное использование камнесамоцветного сырья зависит не только от числа разведанных месторождений, но и от всесторонней изученности драгоценного камня, прежде всего тех его свойств, которые определяют красоту и ювелирные достоинства самоцвета. Важнейшее из таких свойств — окраска (цвет), особенности которой положены в основу деления драгоценных камней на ювелирные и торговые сорта. Вопросам исследования окраски самоцветов и посвящена настоящая книга.

Экспериментальное изучение природы и особенностей окраски драгоценных камней имеет первостепенное значение для объективного понимания причин, приведших к возникновению неповторимых тонов и оттенков цвета этих замечательных представителей царства минералов. Однако решение этой важной задачи стало возможным только благодаря бурному развитию самого молодого и, пожалуй, самого динамичного направления минералогической науки — физики минералов.

В исследовании окраски природного камнесамоцветного сырья

важно разработать приемы и методы ее объективного измерения и регистрации. Этот аспект приобретает особое прикладное значение: для сортировки драгоценных камней по особенностям и качеству окраски, выбора полноценных заменителей и имитаций редких драгоценных камней и т. д. Кроме того, точное знание природы окраски самоцветов необходимо для разработки технологии синтеза высококачественных искусственных аналогов, а также надежных методов диагностики природных драгоценных камней, способов распознавания природного и синтетического материалов, имитаций и подделок.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОКРАСКЕ ДРАГОЦЕННЫХ КАМНЕЙ

Краткая история изучения окраски драгоценных камней

Замечательные качества природных драгоценных камней — прозрачность, яркий блеск, высокая твердость и особенно их разнообразная неповторимая окраска — с древних времен привлекали внимание естествоиспытателей, видевших в них, как писал Плиний, величие творений природы, воплощенное в малых размерах.

Роль драгоценного и цветного камня в жизни человеческого общества огромна, а история камня тесно переплетается с общей историей науки и искусства.

Начиная от античных времен и на протяжении всего средневековья вплоть до XIV в. происхождение минералов и причины их окраски представлялись весьма смутно и обычно фантастически. Изучение самоцветов на этом этапе неизменно носило чисто описательный характер и сводилось к накоплению наблюдений над особенностями их цвета и других физических свойств. Сочинения ученых Востока и лапидарии средневековых ученых Европы обильно насыщены образными описаниями окраски драгоценных и цветных камней, их «магических» и «целебных» свойств, способов диагностики и применения.

Начавшееся в эпоху Возрождения и продолжавшееся до середины XIX в. интенсивное изучение физических свойств и морфологии минералов существенного изменения в представлениях о природе их окраски не внесло: наука о цвете природного вещества продолжала оставаться чисто описательной.

Только с началом изучения химического состава минералов (на рубеже XVIII и XIX вв.) появились предпосылки для научного понимания природы окраски минерального мира. Основой для этого явились достигнутые успехи в исследовании окраски искусственных химических соединений, позволившие выделить определенные элементы таблицы Менделеева, вызывающие ту или иную окраску. Эти вещества, к которым относили отдельные элементы, группы атомов и радикалы, О. Витт назвал хромофорами. Влияние тех или иных химических элементов на окраску драгоценных камней отражено в геммологических трудах крупнейших европейских минералогов и кристаллографов П. Грота, К. Дельтера, А. Эпплера, К. Клуге.

В России этот период совпадает с интенсивной разведкой и разработкой минеральных богатств Урала, Забайкалья, Сибири и других районов страны. Минералогическое и геологическое изучение отечественных месторождений драгоценных камней в этот пе-

риод связано с именами таких крупнейших ученых как В. М. Севергин, П. В. Еремеев, А. Н. Карножицкий, Н. И. Кокшаров, П. Л. Драверт, А. Е. Ферсман. Результаты этих наблюдений обобщены крупнейшим знатоком самоцветов акад. А. Е. Ферсманом, посвятившим описанию минеральных сокровищ нашей страны ряд фундаментальных трудов.

Во второй половине XIX в. начали появляться первые работы по окраске минералов, основанные на исследовании оптических спектров поглощения: в 1866 г. — А. Черч, а в 1869 г. — Г. Сорби впервые описали спектры поглощения ювелирных цирконов. В 1899 г. в трудах Венской Академии Наук была опубликована работа А. Найбла о природе окраски минералов. В 1910 г. в Дрездене вышла знаменитая работа К. Дельтера «Радий и цвет», а в 1915 г. в Брауншвейге издана новая книга К. Дельтера «Цвет минералов, в частности драгоценных камней». Большое значение для развития представлений о природе окраски минералов имели пионерские спектроскопические работы О. Вейгеля, Э. Верри и особенно Г. О. Вильда, который опубликовал целую серию работ по спектроскопическому исследованию драгоценных камней.

Проблемам изучения природы окраски минералов в нашей стране особое внимание уделял А. Е. Ферсман, считавший окраску одним из замечательнейших и важнейших признаков природных соединений. Написанная им в 1936 г. монография «Цвета минералов» представляет обобщение имевшихся к тому времени данных по сопоставлению химизма и окраски минералов, а также первых работ по изучению оптических спектров природных соединений.

Следующий период в изучении природы окраски минералов в нашей стране начался в 40-х годах работами С. В. Грум-Гржимайло и Н. М. Меланхолина, в которых исследование окраски природных кристаллов основывалось на измерениях их оптико-спектроскопических характеристик. Интерпретация оптических спектров минералов на этом этапе носила полуэмпирический характер, но тем не менее позволила обобщить и выделить наиболее характерные кривые поглощения, обусловленные тем или иным ионом-хромофором [7].

Новый этап экспериментальных исследований в области окраски природных соединений характеризуется широким использованием при интерпретации их оптических спектров современных теорий электронного строения кристаллического вещества — теории кристаллического поля, теории молекулярных орбиталей и зонной теории. Достижения в этой области связаны с работами как советских (А. С. Марфунин, А. Н. Платонов, Я. М. Нюссик, О. Н. Бокша, Д. Т. Свиридов, А. И. Бахтин и др.), так и зарубежных исследователей (Р. Дж. Бернс, С. Кларк, П. Мэннинг, В. Уайт, Дж. Фей, Э. Никел, К. Нассау и др.). В результате новейших исследований был выработан общий методический подход к решению проблемы окраски минералов.

В минералогических и специальных геммологических журналах различных стран резко возросло количество публикаций, посвященных экспериментальному исследованию природы окраски традиционных драгоценных камней и новых природных ограночных материалов.

Следует подчеркнуть сугубо диагностический аспект многих работ по спектроскопическому исследованию драгоценных камней (Б. У. Андерсон, К. Дж. Пейн и др.). Сведения о характерных линиях и полосах поглощения в оптических спектрах драгоценных камней собраны в известных геммологических трудах Б. У. Андерсона, Р. Вебстера, Р. Т. Лиддикуота, К. Худобы, Э. Гюбелина, М. Вильсона, Г. Смита, Дж. Арема, Г. Банка, К. Финдлея, К. Нассау и др.

В нашей стране систематические исследования окраски драгоценных камней ведутся А. Н. Платоновым, М. Н. Тараном, М. И. Самойловичем, Л. В. Никольской, В. С. Балицким, В. П. Солнцевым, О. И. Рипиненным и рядом других исследователей.

Современные представления о природе окраски минералов

Природа окраски драгоценных камней, являющихся благородными (ювелирными) разновидностями природных минералов, вполне естественно рассматривалась и рассматривается в контексте общей проблемы цветности минеральных соединений.

Суммируя представления различных исследователей, можно констатировать, что в минералогии вообще и в геммологии в частности выделяются следующие группы окрасок минералов:

- 1) идиохроматические, обусловленные фундаментальным (собственным) поглощением минерала, наличием видообразующих ионов переходных металлов, а также электронных и дырочных центров;

- 2) аллохроматические, связанные с присутствием в минералах примесных ионов переходных металлов, примесных (свободных) неорганических радикалов и механических примесей других окрашенных минералов;

- 3) псевдохроматические, вызванные возникновением цветовых эффектов, связанных с явлениями интерференции, дифракции и рассеяния света.

Не акцентируя внимания на условности определений «видообразующие» и «примесные» элементы положенных в основу «распределения» минералов, идентичных по типам оптического поглощения, по группам идиохроматических и аллохроматических окрасок, подчеркнем, во-первых, принципиальную важность выяснения в каждом конкретном случае типа оптического поглощения (природу полос поглощения в оптических спектрах минералов) как причину происхождения цвета исследуемого минерала. Сказать,

что окраска данного минерала связана, например, с «видообразующими» или «примесными» ионами железа или титана, значит, ничего не сказать, так как влияние каждого из этих элементов на формирование цвета минерала будет зависеть от типа оптического поглощения (полосы переноса заряда, полосы $d-d$ — d -переходов, полосы обменно-связанных пар, «титан-эффект» и т. д.).

С другой стороны, отличаясь сложным химическим составом, в том числе присутствием различных изоморфных примесей, и сложной генетической историей, природные минералы обычно характеризуются сложной, комбинированной окраской: в их оптических спектрах наряду с полосами поглощения «видообразующих» ионов переходных металлов присутствуют полосы «примесных» ионов (см. например, альмандин, демантоид или хризолит), электронных и дырочных центров, обменно-связанных пар и т. д. Поэтому отнесение окраски такого кристалла к идиохроматической или аллохроматической будет весьма и весьма условным.

Таким образом, окраску драгоценных камней, как и окраску минералов вообще, целесообразней квалифицировать по типам оптического поглощения.

Для собственно драгоценных камней (см. раздел «Классификация драгоценных камней» настоящей книги) в соответствии с классификациями А. С. Марфунина [13] и А. Н. Платонова [21] можно выделить следующие типы окрасок.

1. Окраска, обусловленная процессами переноса заряда типов лиганд — металл ($L \rightarrow M$) и металл — металл ($M \rightarrow M$) (спектры переноса заряда).

2. Окраска, связанная с хромоформными свойствами ионов переходных металлов, лантанидов и актинидов и обусловленная электронными переходами между расщепленными кристаллическим полем d - или f -уровнями ионов металлов (спектры кристаллического поля).

3. «Радиационная» окраска, связанная с образованием под действием ионизирующей радиации или процессов диффузии электронных и дырочных центров окраски, возникающих в реальных кристаллах с различными структурными и примесными дефектами.

В основе современной интерпретации оптических спектров природных соединений лежат выводы теорий электронного строения твердого тела — теории кристаллического поля, теории молекулярных орбиталей и зонной теории [13, 21], причем первые две являются наиболее важными для объяснения самых распространенных в оптических спектрах типов полос поглощения — полос кристаллического поля и полос переноса заряда.

Спектры (полосы) кристаллического поля, обусловленные электронными переходами внутри незаполненных d - или f -оболочек ионов переходных металлов, лантаноидов и актиноидов, находят свое объяснение в рамках теории кристаллического поля. Данная теория рассматривает хромический комплекс (центральный комплексообразующий ион переходного металла и

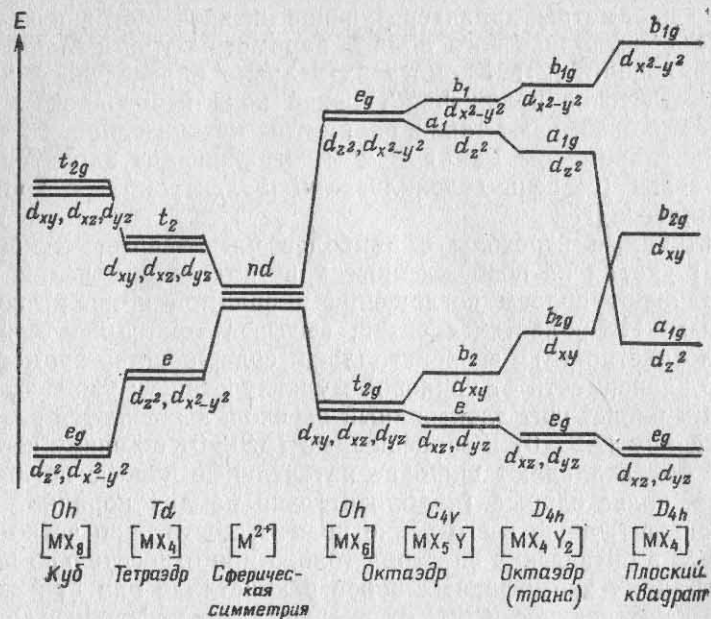


Рис. 1. Схема расщепления энергетических уровней d -электрона в кристаллических полях различной симметрии

ближайшие окружающие его лиганды) как устойчивую многоатомную систему, в которой влияние отрицательно заряженных лигандов на электронное строение центрального атома является чисто электростатическим, т. е. сводится к созданию вокруг центрального иона электростатического поля определенной симметрии и напряженности. При этом теория кристаллического поля не учитывает электронное строение лигандов, а представляет их в виде точечных зарядов или диполей.

Основной эффект влияния поля лигандов на центральный ион — это расщепление электронных термов последнего вследствие частичного или полного снятия орбитального вырождения при понижении симметрии окружения от сферической для иона в свободном состоянии до кубической или более низкой для иона в кристаллической решетке (рис. 1). Понятно, что такому расщеплению подвергаются только термы незаполненных d - или f -оболочек, поскольку полностью заполненные s -, p - или d -оболочки ионов переходных металлов (в нормальном валентном состоянии) не имеют орбитального вырождения.

Величина и порядок расщепления уровней кристаллического поля определяются (в кубическом поле) величиной и знаком силы кристаллического поля Dq , зависящей от природы лигандов, их заряда, координационного числа и межионных расстояний. В полях более низкой симметрии для учета дополнительного расщепления

вводятся параметры, характеризующие низкосимметричную составляющую кристаллического поля — параметры тригональности или тетрагональности [24]. Кроме этих величин определенное влияние на энергетическое положение уровней иона переходного металла в кристалле оказывают также параметры межэлектронного взаимодействия (параметры Рака) B и C , отражающие характер химической связи (степень делокализации d -электронов) в хромоформном комплексе [13].

Электронные переходы с наиболее низкоэнергетического (основного) уровня на возбужденные кристаллическим полем уровни обуславливают полосы поглощения в видимой и прилегающих к ней УФ- и ИК-областях спектра, вызывая тем самым появление окраски (цветности) в кристаллах, содержащих хромоформные ионы. В зависимости от спиновой мультиплетности уровней, между которыми происходит электронный переход, выделяются разрешенные по спину ($\Delta S=0$) и запрещенные ($\Delta S \neq 0$) по спину переходы. Первые обуславливают широкие интенсивные полосы поглощения, вторые — более слабые (приблизительно на два порядка слабее разрешенных), чаще всего узкие полосы, достаточно четко проявляющиеся в оптических спектрах только при относительно высоких концентрациях хромоформных ионов в кристалле или при «заимствовании» интенсивности [21] от разрешенных переходов. Основное влияние на окраску кристаллов оказывают, естественно, полосы, обусловленные спин-разрешенными $d-d$ -переходами, хотя в некоторых случаях определенное и даже существенное влияние на окраску драгоценных камней (алмандинов, хризолитов, демантоидов, гроссуляров и др.) оказывают и полосы, обусловленные запрещенными по спину переходами.

Следует отметить, что несмотря на значительные успехи теории кристаллического поля в объяснении цветности, магнитных, электрических и других свойств кристаллов, содержащих ионы-хромофоры, в силу исходных ограничений эта теория не в состоянии объяснить некоторые оптико-спектроскопические особенности, связанные с электронным строением целых ионных комплексов в таких кристаллах. Так, в оптических спектрах многих природных соединений, содержащих ионы переходных металлов, часто проявляются интенсивные полосы поглощения, необъяснимые с позиций теории кристаллического поля. Эти полосы, оказывающие весьма существенное, а порой и решающее влияние на характер окраски и плеохроизма кристаллов, объясняются процессами переноса заряда между лигандами и центральным ионом металла (перенос заряда типа $L \rightarrow M$) или между разновалентными ионами переходных металлов (перенос заряда типа $M \rightarrow M$).

Полосы переноса заряда типа $L \rightarrow M$. В природных кислородных соединениях, к которым относится подавляющее большинство самоцветов, окраску, связанную с полосами переноса заряда такого типа, чаще всего обуславливают ионы Fe^{3+} (перенос заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$), вызывающие появление в Fe^{3+} -содержащих кри-

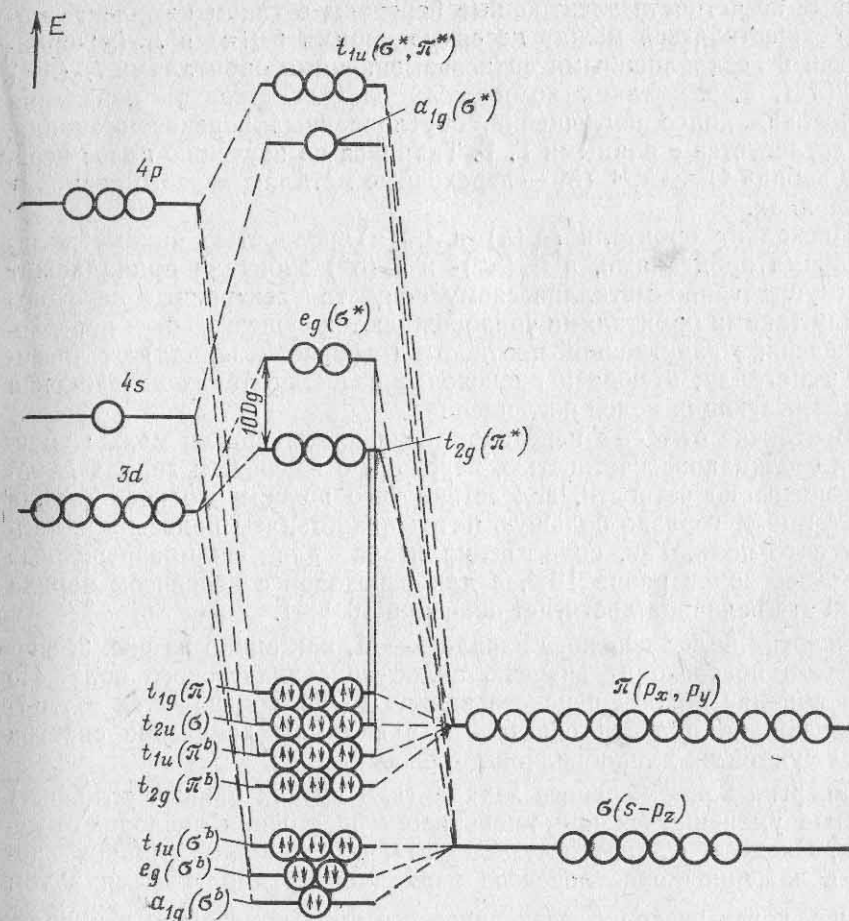


Рис. 2. Схема молекулярных орбиталей октаэдрического комплекса иона переходного металла

сталлах желтой, красной, бурой и коричневой окраски [21]. В отличие от полос кристаллического поля, полосы переноса заряда $L \rightarrow M$ объясняются теорией молекулярных орбиталей, которая рассматривает хромоформный комплекс как единую квантово-механическую систему, включающую атомные электронные орбиты как центральных металлических ионов, так и окружающих их лигандов.

На рис. 2 приведена схема молекулярных орбиталей октаэдрического комплекса переходного металла: электронные орбиты металлического иона (слева), взаимодействуя с лигандными орбиталями такого же типа симметрии (справа), формируют молекулярные орбитали комплекса, показанные в центре рисунка. Разре-

шенные по четности электронные переходы в таком комплексе могут осуществляться между несвязывающими $t_{2u}(\pi)$ и $t_{1u}(\pi)$ -орбиталями и незаполненными антисвязывающими орбиталями $t_{2g}(\pi^*)$ и $e_g(\sigma^*)$, т. е. в таких комплексах следует ожидать появления нескольких полос поглощения, обусловленных переносом заряда, что согласуется с данными Г. Г. Типпинса по изучению полос переноса заряда $O^{2-} \rightarrow M^{3+}$ (M — переходные металлы первого периода) в корундах.

Поскольку орбитали $t_{2u}(\pi)$ и $t_{1u}(\pi)$ полностью являются лигандными орбиталями, а $t_{2g}(\pi^*)$ - и $e_g(\sigma^*)$ -орбитали принадлежат преимущественно металлическому иону, то электронные переходы между такими орбиталями сопровождаются существенным перераспределением электронной плотности (переносом заряда) от лигандов к металлу; отсюда и происходит название таких переходов и соответствующих полос поглощения.

В отличие от $d-d$ -переходов, осуществляющихся между уровнями с одинаковой четностью, переходы с переносом заряда $L \rightarrow M$ разрешены по четности, вследствие чего полосы переноса заряда $L \rightarrow M$ имеют гораздо большую интенсивность, чем полосы кристаллического поля. Так, сила осциллятора для спин-разрешенных $d-d$ -переходов равна 10^{-4} , а для переходов с переносом заряда $L \rightarrow M$ эта величина достигает значений $10^{-1}-1$.

Энергия полос переноса заряда $L \rightarrow M$, как видно из рис. 2, значительно превосходит энергию полос кристаллического поля. По этой причине полосы переноса заряда $L \rightarrow M$ проявляются в ультрафиолетовой области спектра, а в видимом диапазоне спектра фиксируются их длинноволновые крылья.

Энергия полос переноса заряда (при прочих равных условиях) должна уменьшаться при уменьшении расстояния кислород — металл. Следует, по-видимому, ожидать, что наиболее длинноволновое положение полос переноса заряда будет наблюдаться в том случае, когда вектор $\vec{E}$ электрического поля колеблется в направлении кратчайшего расстояния $M-O$ в комплексе. Еще более определенно можно утверждать, что в тетраэдрических комплексах переходных ионов энергия переходов с переносом заряда должна быть меньше, чем в октаэдрических. Наблюдаемое в спектрах минералов, содержащих тетраэдрические комплексы Fe^{3+} , интенсивное коротковолновое поглощение, например в тетраферрифлогите, ферриортоклазе и т. п., обусловлено длинноволновым положением полос переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe_4^{3+}$.

Сравнивая энергии ионизации ионов Fe^+ и Fe^{2+} , можно сделать вывод о том, что полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$ должны иметь значительно большую энергию, чем полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$. Действительно, наиболее длинноволновые полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ в некоторых кислородных соединениях имеют энергию в диапазоне $36\,900-40\,700\text{ см}^{-1}$, в то время как полоса переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$ в триоктаэдрических слюдах, по оцен-

ке Д. Роббинса и Р. Стренса, имеет максимум в области $5\,6000\text{ см}^{-1}$. По этой причине красящие свойства полос переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$ проявляются в минералах крайне слабо.

Полосы переноса заряда $M \rightarrow M$. Не менее важную роль в окраске минералов, в том числе природных драгоценных камней, играют полосы переноса заряда, обусловленные электронными переходами между ионами переходных металлов переменной валентности. Наиболее часто такие полосы проявляются в спектрах кристаллов, содержащих разнозарядные ионы железа; такие соединения окрашены обычно в фиолетовые, синие, сине-зеленые и зеленые тона.

Как было установлено многочисленными исследованиями [21 и др.], полосы поглощения такого типа в Fe^{2+} , Fe^{3+} -содержащих минералов возникают в том случае, когда ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} занимают соседние структурные полиэдры, имеющие не менее двух общих лигандов, т. е. сочлененные ребрами или гранями. При этом возникает возможность перекрытия d -орбиталей ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} (t_{2g} - и e_g - или t_{2g} -орбиталей, соответственно), хотя не исключена возможность и непрямого взаимодействия, которое осуществляется через орбитали лигандов, т. е. $t_{2g}-p(\pi)-t_{2g}$. Переходы с переносом заряда осуществляются в том случае, когда вектор электрического поля излучения колеблется параллельно связи $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ или когда имеется компонента этого вектора, параллельная направлению связи. На основании расчета схемы молекулярных орбиталей $Fe_6^{2+}-Fe_6^{3+}$ -комплекса и правил отбора для электронных дипольных переходов М. Таунсендом было показано, что переход с переносом заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ разрешен при колебании вектора $\vec{E}$ вдоль связи металл — металл.

Таким образом, под воздействием излучения оптического диапазона спектра в комплексах $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ осуществляется перенос заряда («осцилляция» валентности), в результате чего поглощается энергия излучения соответствующей длины волны и возникает интенсивная полоса поглощения в оптических спектрах Fe^{2+} , Fe^{3+} -содержащих кристаллов.

Аналогичным образом объясняются широкие интенсивные полосы поглощения в области $20\,000-24\,000\text{ см}^{-1}$ в спектрах Ti -содержащих минералов, приписываемые переходу с переносом заряда между ионами Ti^{3+} и Ti^{4+} или Fe^{2+} и Ti^{4+} , занимающими соседние координационные полиэдры в кристаллической структуре. Такие кристаллы окрашены обычно в желтые, оранжевые, коричневые различных оттенков цвета.

Несколько иной точки зрения в отношении природы полос переноса заряда $M \rightarrow M$ придерживаются А. И. Бахтин и В. М. Виокуров, приписывающие полосы поглощения $13\,000-18\,000\text{ см}^{-1}$ в спектрах Fe^{3+} , Fe^{2+} -содержащих кристаллов электронным переходам в обменно-связанных парах $Fe^{2+}-Fe^{3+}$; $Fe^{2+}(^5T_2) \rightleftharpoons$

$\rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}({}^6\text{A}_1) \rightarrow \text{Fe}^{2+}({}^5\text{T}_2) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}({}^4\text{T}_2)$. В связи с этим оптический переход рассматривается как возбуждение иона Fe^{3+} в состояние ${}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$ с одновременным двухкратным переносом электрона от Fe^{2+} к Fe^{3+} и обратно посредством перекрывающихся d -орбиталей. Соответственно полоса поглощения в области $20\,000\text{--}24\,000\text{ см}^{-1}$ в спектрах Ti-содержащих минералов связывается этими исследователями с переходом ${}^2\text{T}_1{}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^2\text{E}^1\text{A}_1$ в обменно-связанных парах $\text{Ti}^{3+}\text{—Ti}^{4+}$.

По-видимому, данная проблема требует дополнительных исследований. Но тем не менее, независимо от той или иной модели переноса заряда, можно с полным основанием употреблять для комплексов $\text{M}^{n+} \text{—} \text{M}^{(n+1)+}$ термин «пара», имея при этом в виду прежде всего возможность оптических переходов с участием двух разнорядных хромофорных ионов.

Отметим также, что в силу дипольного характера переходов с переносом заряда обусловленные ими интенсивные полосы поглощения характеризуются ярко выраженной ориентационной зависимостью, вследствие чего играют особую роль в плеохроизме минералов.

Для большей полноты картины о природе окраски минералов коротко рассмотрим аллохроматическую и псевдохроматическую окраски.

Аллохроматическая окраска, точнее, ее разновидность, связанная с микровключениями окрашенных минералов в бесцветную или белую кристаллическую матрицу, в основном характерна для минералов группы кремнезема. В качестве ювелирно-поделочных и поделочных (декоративных) камней широко используются цветные разности халцедона — красноватый или желтовато-красный сердолик (карнеол), зеленый с красными пятнами гелиотроп, луково-зеленый и яблочно-зеленый празем, ярко-зеленая плазма, разноцветные полосчатые агаты и монотонно или пятнисто окрашенные в различные цвета скрытокристаллические кварцевые агрегаты — яшмы. К собственно драгоценным камням относятся только яркий полупрозрачный голубовато-зеленый или зеленовато-голубой хризопраз, который будет рассмотрен в специальной главе.

Цвет окрашенных разностей халцедона обусловлен присутствием тончайших включений минералов, имеющих ту или иную характерную окраску. Так, гетит, гематит и гидроокислы железа придают халцедонам и агатам желтоватый, красный и коричневатый цвет. Присутствие микровключений никель- и железосодержащих минералов — нонтронита, гарниерита, глауконита, актинолита и хлорита — окрашивает халцедоны в зеленый цвет различных оттенков.

По данным М. Е. Яковлевой, яшмы красного цвета окрашены преимущественно пылевидными гематитом, пьомонитом или их смесью; причиной зеленого цвета яшм являются включения пенни-

на, селадонита, эпидота, цоизита, пумпеллиита, а синий цвет придают яшмам включения амфибола глаукофан-рибекитового ряда и актинолит-асбеста.

Оптические спектры поглощения минералов с аллохроматической окраской идентичны спектрам минералов-включений, вызывающих окраску минерала-хозяина. Поэтому исследование природы аллохроматической окраски сводится к идентификации минерала-включения и установления причины его окраски. Основная специфика изучения минералов с аллохроматической окраской состоит в надежной диагностике минералов-включений с помощью специальных методов — рентгеновского фазового анализа, электронной микроскопии, электронографии, рентгеноспектрального анализа или, даже оптической спектроскопии.

Псевдохроматическая окраска, связанная с эффектами «игры света», определяет отнесение многих весьма обычных минералов к разряду ювелирных камней. В геммологической практике различают следующие виды псевдохроматизма (оптические цветовые эффекты) минералов: астеризм (эффект звезды), кошачий (соколиный, тигровый) глаз, опалесценцию, авантюресценцию, адуляресценцию, лабрадоресценцию, реже используется термин шиллересценция (цветовой эффект лунных камней). В отечественной литературе [11] последние четыре вида объединяются под общим названием иризации. Коротко рассмотрим причины различных видов псевдохроматизма.

Звездчатые камни, или астерии, обнаруживают при соответствующем освещении четырех-, шести-, реже двенадцатилучевую звезду, обусловленную ориентированными относительно граней и ребер кристалла пластинчатыми или игольчатыми микроскопическими включениями других минералов. Классическим примером таких камней могут служить звездчатый сапфир и звездчатый рубин. Бирманские рубины содержат тонкие ориентированные иглоподобные включения рутила.

Эффектом астеризма обладают некоторые бериллы из Бразилии, содержащие включения ильменита, гранаты с асбестовидными включениями из Индии и США, звездчатая шпинель из Шри-Ланки. Астеризм звездчатого коричневатого-зеленого хризолита (оливина) из Норвегии обусловлен тонкими пластинчатыми включениями биотита, расположенными по трем пересекающимся направлениям под углами 60° .

Эффект «кошачьего глаза» связан с волокнистым строением камня, придающим ему шелковистый блеск, или параллельными волокнистыми включениями других минералов или трубчатых пустот. Этот эффект встречается у хризобериллов из Бразилии и Шри-Ланки, некоторых турмалинов из США и Бразилии, скаполита из Бирмы и Танзании, нефрита (жада) с Тайваня. Для хризобериллового кошачьего глаза (цимофана) характерна опалесценция, связанная с наличием в таких кристаллах многочисленных

микроскопических полых каналов, ориентированных параллельно оси *a*.

Ортопироксеновый кошачий глаз и редкий корнерупиновый кошачий глаз из Шри-Ланки обязаны своим эффектом, как показал Г. Банк, субмикроскопическими включениями графита и рутила. В серовато-фиолетовом кордиеритовом кошачьем глазе эффект связывается П. Мэннингом с двухфазными газовой-жидкими включениями, ориентированными вдоль составляющих волокон.

Широко известны кварцевые и кварц-халцедоновые разновидности, шелковистые переливы в которых вызваны параллельно-волокнистыми включениями серовато-зеленого асбеста, синего крокидолита (соколиный глаз), лимонита, гетита, гематита, или окисного крокидолита (тигровый глаз) [25]. Окраску кварцевых разновидностей кошачьего глаза можно считать комбинированной, т. е. это случай сочетания аллохроматической и псевдохроматической окрасок.

Наиболее выразительный пример псевдохроматической окраски — опалесценция, характерная для драгоценных разновидностей опала, которым присуща «бриллиантовая» игра различных цветов — красного, оранжевого, зеленого, голубого, проявляющаяся в виде искр, вспышек, бликов, переливов и отблесков. По особенностям окраски и характеру ее проявления среди благородных цветных опалов выделяют следующие разновидности: арлекин — опал с однообразной (обычно красной) пятнистой окраской; «кошачий глаз» — очень редкая разновидность с концентрическими зональными переливами ярко-зеленой окраски; огненный (пламенный) опал — от гиаинтово-красного до медно-желтого с огненной игрой цветов; джирозоль — голубой просвечивающий опал с цветовой игрой в красных тонах; царский опал — самая редкая разновидность австралийских опалов с темно-красным ядром и зеленой каймой.

Детальные электронно-микроскопические исследования показали, что цветовая игра в опалах вызвана дифракцией падающих лучей от трехмерной структуры составленной слоями мелких (порядка 150—400 нм) глобулей кремнезема. Когда глобули имеют близкие размеры (порядка 250 нм), они образуют плотнейшую кубическую гранецентрированную упаковку, поры в которой, имеющие форму отрицательных тетраэдров или октаэдров, также занимают упорядоченное положение. Такая сложная структура представляет для световых лучей трехмерную дифракционную решетку, и лучи света, дифрагированные такой решеткой, обуславливают цветовую игру благородных опалов. Длина волны дифрагированного пучка света зависит от параметров дифрагирующей структуры, которые, в свою очередь, обусловлены размерами глобулей. Для полного воспроизведения смены цветов видимого диапазона спектра размер глобулей должен быть порядка 350 нм, что характерно для многоцветных опалов. Опалы, сложенные мелкими глобулями (170 нм), обладают игрой в фиолетовых и голубых тонах, более крупными — в оранжевых и красных [1,15].

Авантюресценция (искристый блеск) наблюдается в основном в поликристаллических тонкозернистых кварцевых агрегатах, содержащих тонкие включения других минералов. Наибольшей популярностью пользуется зеленый авантюрин, известный также под названием «индийский жад» и представляющий собой тонкозернистую метаморфизованную кварцевую породу с распыленными в ней тонкими ярко-зелеными листочками фуксита. В зависимости от типа включений (слюды, хлориты, гематит или гетит) авантюрины могут иметь зеленый, желтый или красно-коричневый цвет с мерцающим отливом. П. Мэйлисом описана разновидность авантюрина с включениями голубых иголок джумортьерита.

Большой популярностью пользуется так называемый огненный агат, представляющий собой разновидность красноватого халцедона с неравномерно распределенными в нем мельчайшими кристалликами лимонита и гетита.

Авантюриновый полевой шпат, или солнечный камень, обязан своим красивым искристо-золотистым отливом отражению света от мелких пластинок гематита, ориентированных в плоскостях {021}, {112}, {150} и {140}. Авантюресценция некоторых лабрадоров связана с включениями ильменита, магнетита и, изредка, самородной меди.

Авантюресценция по своей природе представляет сочетание аллохроматической и псевдохроматической окрасок.

Для адуляресценции и шиллересценции характерна нежная голубовато-серая или голубая иризация прозрачных и полупрозрачных лунных камней (адуляров и перистеритов). Самые знаменитые лунные камни из Бирмы и Шри-Ланки обладают перламутровой опалесценцией и цветовой игрой в жемчужно-белых и густо-голубых тонах.

Причину иризации лунных камней связывают с интерференцией и рассеянием света на границах тончайших пертитовых или антипертитовых вростков (альбитовых в ортоклазе и ортоклазовых в альбите, соответственно). Лунным камням с грубой микропертитовой структурой свойственна иризация в жемчужно-белых тонах, камням с тонкими микропертитам присуща бледно-голубая иризация, тон которой усиливается в камнях с субмикропертитовыми вростками. Молочно-белые переливы некоторых прозрачных адуляров объясняются рассеянием света от тонких пластин полисинтетических двойников.

Иризация (в том числе и лабрадоресценция) характерна для кислых и средних плагиоклазов, обладающих пластинчатым строением. По Н. К. Крамаренко, явление иризации — результат интерференции лучей, отражающихся от поверхности раздела между слагающими кристалл плоскопараллельными пластинками двух типов, которые различаются основностью: в перистеритах такие пластинки состоят из плагиоклазов № 0,3 и № 32, а в лабрадорах — № 50,8 и № 64,3. Длина волны максимума иризации (цвет иризации) зависит от показателя преломления образца и толщины пла-

стинок. Визуально иризация плагиоклазов воспринимается как яркий отблеск самых различных цветовых оттенков — от фиолетового и ярко-голубого до бронзово-желтого и красного. Нередко иризирующие поверхности плагиоклазов обладают зональным распределением цветов иризации с самыми разнообразными комбинациями иризирующих участков и зон.

Известны иризирующие агаты, характеризующиеся тонкополосчатой структурой, которая играет роль дифракционной решетки (до 600 полос халцедона на 1 мм). Эффект иризации во всех тонах видимого диапазона спектра проявляется в тонких (до нескольких миллиметров) пластинках такого агата, вырезанных поперек слоистости.

Геммологическая колориметрия

Детальное и всестороннее изучение окраски драгоценных камней, кроме выяснения вызывающих ее причин, т. е. интерпретации оптических спектров поглощения, включает еще одну важнейшую геммологическую задачу — объективное и стандартизированное описание цвета исследуемых объектов, его точное инструментальное измерение.

При описании окраски драгоценных камней исследователи пользуются обычно древнейшей системой обозначения цветов, основанной на сопоставлении цвета изучаемого камня с широко известными природными цветовыми эталонами (травяно-зеленый, небесно-синий, лимонно-желтый, кроваво-красный, сиреневый, розовый и т. п.). Нередко такими эталонами являются краски минерального мира — изумрудно-зеленый, сапфирово-синий, киноварно-красный. Естественно, что точность таких описаний, как бы детальны и образны они ни были, зависит, с одной стороны, от опыта и художественного вкуса исследователя, а с другой — от эрудиции читателя. Сложность восприятия таких описаний, доходящих до вычурности в популярных изданиях о драгоценных камнях, усугубляется употреблением мало знакомых ныне даже специалистам-минералам цветовых эталонов, таких как, например, лавандово-синий, индигово-синий, шафраново-желтый, кошельнильно-красный и т. п., которые кочуют из книги в книгу со времен Плиния, Ибн Сины или Агриколы.

В принципе, очевидно, трудно возражать против употребления этой системы обозначения цветов, прочно укоренившейся в минералогии и, несмотря на неизбежность разночтения, обладающей известными достоинствами. И тем не менее, нельзя не согласиться, что используя всю богатейшую палитру известных «цветовых» словосочетаний, невозможно даже в малой мере передать все разнообразие тонов и оттенков, характеризующих невоспроизводимую цветовую гамму природных драгоценных камней.

В последнее десятилетие в геммологии укореняется положение, что при сравнительном изучении (описании) драгоценных камней,

особенно их разностей, сортов или камней из новых месторождений, целесообразно использовать количественно выраженные характеристики цвета, позволяющие оперировать объективными категориями при оценке сортности и ювелирных качеств камней, которая пока в силу традиций во многом остается субъективной, зависящей от опыта и вкуса знатоков и ювелиров. Так появились геммологические работы, где для измерения окраски цветных камней применяются колориметрические методы. При этом подчеркивается необходимость развития колориметрии как одного из геммологических направлений [50].

Коротко рассмотрим наиболее распространенные принципы колориметрии и колориметрические системы, которые довольно широко используются для измерения и стандартизации цвета различных промышленных изделий.

Результатом многочисленных работ по упорядоченному расположению и классификации цветов являются всевозможные плоские и объемные модели цветовых пространств [20, 49], в которых сделаны попытки изобразить и закономерно разместить всю гамму существующих в природе окрасок. Во всех таких колориметрических системах числовое выражение и пространственное расположение цветов зависело от выбора красящих пигментов и не имело прямой связи с достижениями цветовых измерений.

Особое место среди таких колориметрических систем занимают система и атлас цветов Оствальда, являющиеся наиболее известными и распространенными. Главное в этих работах Оствальда — это стремление создать для практических нужд нормированную систему цветов, причем его система — одна из первых работ по упорядоченному расположению цветов, обоснованная количественно. В качестве переменных в системе Оствальда используются «полный» чистый цвет, белый и черный (V , W , S). Самый распространенный атлас Оствальда содержит в качестве основных 24 цвета, равностоящих на цветовом круге и расположенных так, что дополнительные цвета (цвета, при смешении которых получается «нейтральный» серый цвет) расположены диаметрально противоположно. Каждый основной цвет на цветовом круге имеет название и числовое обозначение. Цветовой круг служит основанием двух конусов, в совокупности называемых цветовым пространством, или цветовым конусом Оствальда. Вершины конусов соединены прямой, называемой «ахроматической осью» конуса Оствальда; на этой оси расположены нейтральные (белый, серый и черный) цвета. Вокруг ахроматической оси в цветовом конусе размещены хроматические цвета с переменным содержанием белого, черного и основного цветов и обозначены в соответствии с их относительным содержанием определенным цифровым или буквенным обозначением. Все полученные таким образом цвета развернуты в цветовой атлас, а название и обозначение искомого цвета определяются путем визуального сравнения с цветовыми эталонами.

Сходным образом построены и другие современные системы

классификации и измерения цветов, основанные на сопоставлении окраски исследуемого объекта с цветовыми эталонами. Сюда относятся цветовая система и атлас Манселла, принятые в качестве государственных цветовых стандартов в США, ДИН-цветовые карты (ФРГ), японская система РСС, шведская система цветов и др. [20]. Все эти колориметрические системы отличаются от системы Оствальда большей научной обоснованностью в выделении и расположении цветовых градаций и большим разнообразием цветовых эталонов.

Цветовой атлас Манселла представляет собой пространство, в котором вокруг вертикальной ахроматической оси черно-белых цветов расположены накраски, соответствующие десяти основным цветовым тонам (красным, оранжевым, желтым, желто-зеленым, зеленым, сине-зеленым, синим, фиолетовым, пурпурным и пурпурно-красным). Все десять цветовых тонов, проходящие через каждую ступень ахроматической оси, разделенной на девять ступеней серых цветов, находятся в пяти вертикальных плоскостях под углом 72° друг от друга. Вверху оси расположены накраски, имеющие максимальную яркость, внизу — минимальную. Накраски имеют буквенное и цифровое обозначение. В цветовом атласе Манселла насчитывается более 324 накрасок. В настоящее время в США разработаны цветовые атласы, содержащие значительно большее количество накрасок.

Применяемая в ФРГ для обозначения стандартов цвета колориметрическая система DIN 6164 (ДИН-цветовые таблицы и ДИН-цветовые карты) основана на хроматической диаграмме Международной комиссии по освещению (МКО). Из центральной точки хроматической диаграммы C (координаты $x=y=0,333$) проводятся 24 луча, разделяющих замкнутое пространство спектральных (от 380 до 760 нм) и пурпурных цветов на 24 сектора, характеризующих 24 оттенка (T), равноудаленных по восприятию. Параллельно замыкающей цветное пространство линии S проведены 16 равноудаленных от точки C кривых, обозначающих 17 ступеней насыщенности (S). Вверх от плоскости $x-y$ хроматической диаграммы располагаются 10 равноудаленных и равных ей по конфигурации плоскостей, определяющих 11 ступеней яркости (D). Таким образом, единицами измерения цвета в таблицах DIN 6164 являются значения $T:S:D$, образующие три шкалы одинакового цветового восприятия.

Кроме ДИН-цветовых таблиц, существуют цветовые карты DIN, состоящие из 25 листов: по одному для каждого цветового тона (от 1 до 24) и один — для бело-серо-черных образцов. Для каждого цветового тона используется максимум 7 уровней цветовой насыщенности (7 колонок значений S) и 8 степеней яркости (8 строчек значений D).

Вышеописанные системы обозначения цвета положены в основу визуальной колориметрии, т. е. сравнения исследуемого объекта (драгоценного камня) с цветовыми эталонами в таблицах и атла-

сах. Цвет камня в таких случаях описывается комбинацией цифр, обозначающих цветовые характеристики эталона, например $T:S:D$ в системе DIN 6164. Подобные колориметрические системы наиболее удобны для геммологических целей.

В геммологической практике применяются также методы сравнительной визуальной колориметрии, основанные на сопоставлении цвета изучаемых камней с цветом специально подобранных эталонных растворов и стекол. П. Дж. Ридом описывается визуальный колориметр, изготовленный специально для сортировки сапфиров из Шри-Ланки. По интенсивности окраски и присутствию тех или иных оттенков сапфиры визуально подразделяются на 9 групп, а цвет их измеряется путем прямого сопоставления с 9 стандартными растворами (2,3 %-ная гидроокись аммония с различным количеством медного купороса и фенолфталеина). Наряду с известными преимуществами (наглядность и экспрессность в определении цвета) существуют и общие недостатки систем и методов визуальной колориметрии. Это прежде всего неизбежный субъективизм в оценке цвета, связанный с различным восприятием его индивидуальными наблюдателями, а также вполне допустимыми неточностями в воспроизведении окраски цветовых эталонов и изменением («выцветанием») их пигментов со временем.

В настоящее время наиболее точными, лишенными субъективизма, являются системы, в основу которых положен принцип смешения цветов [20, 49]. Точность определения цветовых характеристик (цветовых координат) в таких колориметрических системах основывается на использовании в расчетах экспериментально измеряемых характеристик взаимодействия исследуемого вещества с излучением освещения (спектров оптического поглощения или отражения) при учете цветочувствительных особенностей зрительного восприятия. Такие колориметрические системы зачастую используются для уточнения в расположении цветовых эталонов и контроля их окраски в системах и атласах, описанных выше, например в системе DIN 6164.

В основу колориметрических систем, основанных на принципе смешения цветов, положен тот факт, что любой реально существующий цвет может быть воспроизведен путем смешения различных комбинаций других цветов, причем таких комбинаций существует бесконечное множество. Основной закономерностью, обобщающей все факты оптического сложения цветов, является закон Грассмана, согласно которому минимальное количество цветов, необходимых для воспроизведения путем их смешения всех реально существующих цветов, равно трем:

$$C_0 = aC_1 + bC_2 + cC_3,$$

где C_1 , C_2 и C_3 — так называемые независимые цвета, т. е. такие, где ни один из них не может быть получен смешением двух остальных, например красный, зеленый и синий. Очевидно, что закон Грассмана не отражает никакой физической закономерности, а

только обобщает чисто физиологические особенности зрительного восприятия.

Как видно из формулы, любой цвет Π_0 представляет собой трехмерную величину и, подобно вектору, может быть задан в виде суммы взятых в определенной пропорции (с коэффициентом a , b и c) цветов-векторов Π_1 , Π_2 и Π_3 , которые называются основными для данной колориметрической системы.

В 1931 г. Международной комиссией по освещению была утверждена первая трехцветная система RGB , для которой в качестве единичных цветов были выбраны монохроматические излучения со следующими длинами волн: R (красное) — 700,0 нм, G (зеленое) — 546,1 нм и B (синее) — 435,8 нм. Любой цвет F в этой системе может быть представлен как смесь цветов R , G и B , взятых соответственно в количествах r , g и b : $F = rR + gG + bB$, где rR , gG и bB — цветовые составляющие цвета F , а числа r , g и b , показывающие, в каких количествах следует смешивать излучения, чтобы получить колориметрическое равенство с анализируемым светом, называются координатами цвета. Эти координаты полностью характеризуют цвет излучения по яркости и по цветности.

Наиболее совершенна и удобна в практическом использовании — международная колориметрическая система XYZ (МКО, 1931 г.), где основные цвета R , G и B заменены нереальными цветами X , Y и Z , при смешении которых можно получить всю гамму существующих в природе окрасок.

Основные цвета X , Y и Z располагаются в виде трех взаимно перпендикулярных векторов, а получаемые при их смешении реальные цвета размещаются в замкнутом объеме (цветовом пространстве или цветовом теле). Цветовой вектор в системе XYZ задается в виде

$$\Pi_0 = x'X + y'Y + z'Z,$$

где x' , y' и z' — коэффициенты, указывающие на относительное содержание основных цветов X , Y и Z в цвете Π_0 и однозначно его определяющие.

Наиболее часто в системе XYZ для измерения и описания цветовых характеристик используются величины цветности и яркости, отражающие, соответственно, качественную и количественную стороны цвета. Цветность задается с помощью координат цветности, x , y и z , где

$$x = \frac{x'}{x' + y' + z'}; \quad y = \frac{y'}{x' + y' + z'}; \quad z = \frac{z'}{x' + y' + z'}$$

и, поскольку $x + y + z = 1$, для описания цветности достаточно использовать две координаты, обычно x и y . Яркость цвета в системе XYZ измеряется величиной y' и характеризует «общий», воспринимаемый глазом коэффициент пропускания (или отражения в случае непрозрачных материалов) исследуемого вещества.

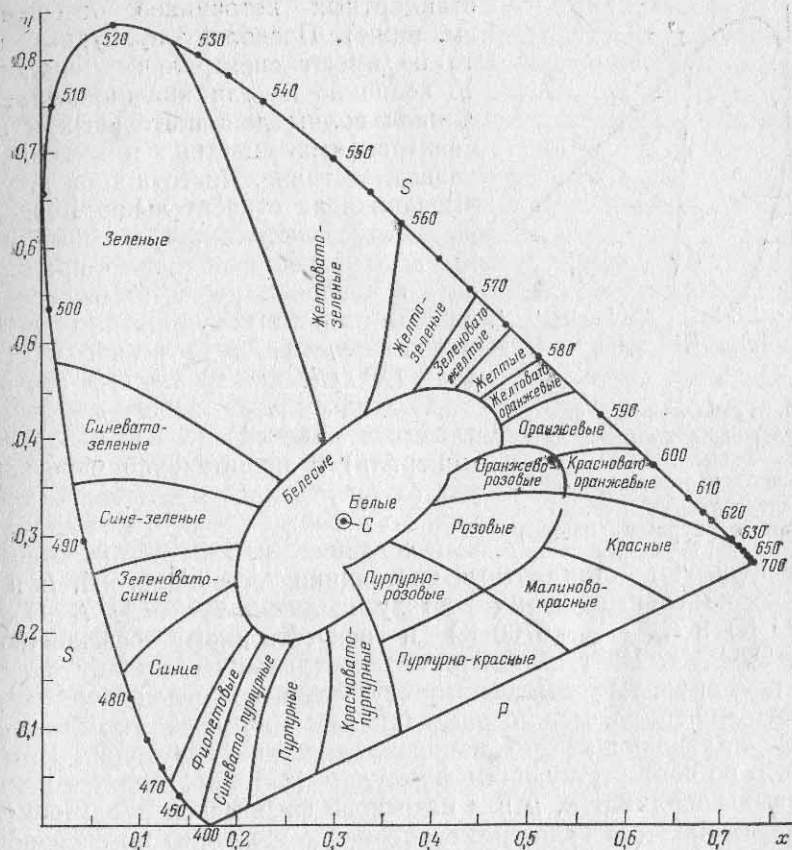


Рис. 3. Расположение областей цветности различных цветов на цветовой диаграмме

Для наглядного изображения цветности используется цветовая диаграмма в прямоугольных координатах x и y . На рис. 3 показано расположение на такой диаграмме точек цветности монохроматических излучений (линия S), точек цветности излучений, обладающих наиболее насыщенными пурпурными цветами (линия P), а также положение областей цветности наиболее характерных цветов и цветовых оттенков.

Для описания цветности в системе XYZ часто используются также значения длины волны преобладающего цветового тона λ_h и чистоты цвета p . Величина λ_h находится по пересечению линии цветности спектральных (линия S) или пурпурных (линия P) цветов (рис. 4) с прямой, проходящей через точку цветности исследуемого вещества, определяемую координатами x и y , и точку цветности «белого» излучения (обычно это цветность одного из

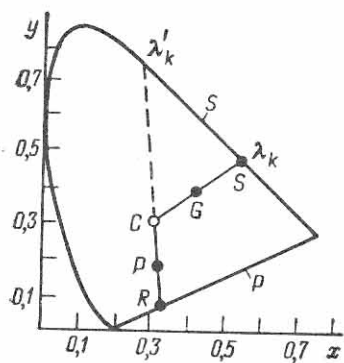


Рис. 4. Графический способ определения на цветовой диаграмме длины волны преобладающего цветового тона λ_k (для спектральных цветов) и λ'_k (для пурпурных цветов)

при используют стандартные источники освещения A , B и C , близкие по спектральному составу к дневному свету B ($T_{\text{цв}} = 4900 \text{ K}$) и C ($T_{\text{цв}} = 6700 \text{ K}$) и искусственному освещению A ($T_{\text{цв}} = 2854 \text{ K}$). Цвет сложного по спектральному составу излучения, например, обусловленного селективным поглощением окрашенного минерала, можно рассматривать как результат сложения цветов составляющих его монохроматических излучений. Исходя из этого по соответствующим формулам [20] производится расчет цветовых координат x , y и z на основе физической характеристики излучения через заданные спектрально величины интенсивности излучения.

Значения спектрального распределения энергии излучения стандартных источников освещения A , B или C и координат цветности монохроматических излучений, отражающие экспериментально установленные цветовосприимчивые свойства глаза «среднего» наблюдателя, задаются в виде таблиц, а экспериментально измеряемой величиной являются значения спектральных коэффициентов пропускания или отражения исследуемых образцов.

Таким образом, колориметрическая система XYZ (как и другие, основанные на принципе смешения цветов) позволяет, выражая цвет в величинах цветности и яркости, объективно измерять и описывать окраску; исходными данными для такого описания являются экспериментально измеряемые величины. Это полностью устраняет недостатки, присущие цветовым системам, в которых цвет измеряется путем сравнения с эталонами цветового атласа.

Метод цветовых координат, в котором точность измерения цвета зависит лишь от точности измерения спектроскопических характеристик исследуемого вещества, довольно удобен также из-за

стандартных источников освещения; см. ниже). Поскольку пурпурные цвета не имеют спектральных аналогов, то величина λ_k для них определяется длиной волны дополнительных к ним спектральных цветов и выделяется знаком «штрих». Чистота тона p , указывающая на относительное количество спектрального цвета с длиной волны λ_k , которое необходимо примешивать к «белому» цвету, чтобы воспроизвести цвет с координатами x и y , равна отношению отрезков $CG:CS$ (или $CP:CR$ для пурпурных цветов).

Поскольку цвет любого несамосвещающегося объекта (в нашем случае минерала) в значительной мере зависит от спектрального состава освещения, то в соответствии с международным соглашением 1931 г. в колоримет-

прямой связи результатов измерения цвета со спектроскопическими характеристиками минерала, что позволяет проследить изменение окраски в зависимости от природы красящих центров, их концентрации, структурного положения, качественного и количественного сочетания различных центров и т. д.

В зависимости от целей и объектов изучения в геммологии, очевидно, в равной степени может использоваться как визуальная, так и инструментальная (объективная) колориметрия.

В заключение отметим некоторые практические следствия, вытекающие из принципиальной возможности объективного (инструментального) измерения цвета драгоценных камней.

При оценке ювелирной перспективности драгоценных камней из новых месторождений, наряду с определением запасов сырья, возникает понятие качества окраски, являющейся одним из основных критериев качества и стоимости камня. Поскольку на мировом рынке существуют сложившиеся взгляды на качество и ювелирную ценность драгоценных камней из тех или иных известных месторождений, вполне естественно, что оценку нового ювелирного сырья можно производить объективным сравнением его окраски с окраской традиционно признанных драгоценных «эталонов» — колумбийских изумрудов, бирманских рубинов, тайландских или шри-ланкийских сапфиров и др. Примеры таких сравнений известны в геммологической литературе [3, 12, 22, 32].

Из-за редкости некоторых видов драгоценных камней, месторождения которых нередко практически полностью выработаны, в ювелирном производстве возникает проблема их замены высококачественными природными имитациями, т. е. теми минералами, которые ранее не использовались как ограночный материал. Объективный инструментальный метод оценки цвета позволяет выбрать среди имеющегося ограночного материала прозрачные разности того или иного минерала, наиболее полно имитирующие окраску традиционных ювелирных камней. Например, оранжевые и красновато-оранжевые разности клиногумита из месторождений Памира и Сибири по своим цветовым характеристикам весьма близки к таким ныне редким драгоценным камням, как золотистый топаз или красновато-оранжевый гранат — гессонит. По-видимому, клиногумит вполне может служить заменителем этих драгоценных камней, выгодно отличаясь от синтетических имитаций своим природным происхождением.

И, наконец, колориметрическое исследование особенностей окраски синтетических аналогов драгоценных камней позволяет выяснить оптимальные параметры синтеза, обеспечивающие максимальную степень соответствия цвета синтетических аналогов окраске лучших сортов природных драгоценных камней [12].

Классификация драгоценных камней

Классификация драгоценных камней, равно как и любых других объектов, требует, чтобы в основу ее был положен наиболее существенный признак; в данном случае признаки, которые выделяли бы драгоценные камни среди других представителей обширного царства минералов. Совокупность таких признаков формирует само понятие драгоценный камень (precious stone).

А. Е. Ферсман [26], цитируя классическое определение Холдена, отмечает, что драгоценными камнями называются минералы, которые характеризуются красотой, прочностью, редкостью, ценностью и модой.

Г. Смит [25, с. 15], указывая на конъюнктурный смысл двух последних качеств, пишет: «Красота, долговечность, редкость — таковые три достоинства настоящего драгоценного камня».

Нельзя не согласиться с тем, что и эти достоинства весьма условны. Можно спорить о том, что редчайший хром- и ванадийсодержащий доизит — танзанит и прозрачный голубовато-зеленый корнерупин, обладающие редким по контрасту цветов плеохроизмом, красивее и ярче, чем бледно-голубой топаз, а темно-зеленый андалузит или густо-красный таффеит по твердости и устойчивости к механическим и химическим воздействиям (т. е. долговечности) превосходят турмалин и кунциты. О редкости же некоторых минералов, используемых ныне в качестве ювелирного материала (того же таффеита или еремеевита) спорить вообще не приходится. По крайней мере подавляющее большинство описанных в последнее время новых ювелирных разновидностей минералов если не уникально, то распространено значительно реже, чем бериллы, топазы, турмалины и даже благородные корунды и изумруды. Так чем же объясняется то обстоятельство, что «красивые, долговечные и редкие» минералы, отличающиеся к тому же прозрачностью и способностью принимать разнообразную огранку, делятся на собственно драгоценные камни (или главные драгоценные камни) и прочие или второстепенные самоцветы?

Вполне очевидно, что в понятие драгоценный камень, кроме соображений о его реальной и практически неизменной ценности, подсознательно вкладывается элемент (признак) традиционности, или исторической долговечности, сформировавший пережившее прихоти моды и денежные бумы (воплощенное в трудах естествоиспытателей, философов, историков и литераторов всех времен и народов) представление о видах и сортах драгоценных камней. Действительно, понятие «долговечность» из определения Г. Смита может иметь двойной смысл: это и устойчивость камня к износу, обусловленная его высокой твердостью, вязкостью, инертностью к химическим агентам, это и долгий путь камня в истории человечества — от библейских времен до наших дней.

Именно воспитанное тысячелетней историей чувство видеть в природном драгоценном камне его неповторимость, его особую

роль в судьбе отдельных людей и целых стран определили высокую стоимость истинных драгоценных камней.

Сейчас русское слово самоцветы, на употреблении которого так настаивал А. Е. Ферсман [26], как и английское слово gemstone, по своему объему намного превосходят определение драгоценные камни (precious stone), объединяющее с давних времен весьма ограниченное число традиционных драгоценных минералов. По существу, любой обладающий красивой окраской минерал, найденный в виде достаточно крупных прозрачных или даже просвечивающих кристаллов, может быть огранен или кабошонирован и попасть в список самоцветов.

Такая тенденция значительно усложняет разработку рациональной классификации драгоценных камней, которая в итоге может быть сведена к одной из существующих классификаций минеральных видов. Так, в частности, и поступил известный геммолог Г. Банк, предложив как наиболее современную и научную классификацию драгоценных камней на основе кристаллохимической классификации минералов Г. Штрунца. По мнению Г. Банка, внутри кристаллохимических классов в случае необходимости можно разделить самоцветы по любым особенностям — цвету, прозрачности или твердости.

Однако подобные рациональные классификации драгоценных камней, исключающие элемент их традиционности или реальной ценности как классификационного признака, вряд ли станут общепризнанными в обозримом будущем, так же как и новые природные ограночные материалы в лучшем случае останутся в разряде второстепенных ювелирных камней.

В этой связи отметим также классификацию Г.-Ж. Шубнеля [44], который к собственно драгоценным камням относит только ювелирные разновидности алмаза, изумруда, сапфира и рубина. Все прочие камни в зависимости от их коммерческой стоимости автор распределяет между группами полудрагоценных и поделочных (декоративных) камней.

Несмотря на рассмотренные выше полярные подходы к систематике драгоценных камней, последняя со времени первой фундаментальной классификации К. Клуге, предложенной в 1860 г., за прошедшее время не претерпела коренных изменений. Такие признаки, как «красота», «твердость», «редкость» и «реальная ценность» легли в основу последующих классификаций, в том числе классификаций М. Бауэра, А. Е. Ферсмана, В. И. Соболевского [11]. В нашей стране наиболее признанной является классификация Е. Я. Киевленко [11], основанная на принципах применения и рыночной стоимости цветных и драгоценных камней. По Е. Я. Киевленко, цветные камни (или самоцветы) делятся на три группы: 1) ювелирные (драгоценные) камни, 2) ювелирно-поделочные и 3) поделочные камни. Группа собственно драгоценных камней, разделенная в зависимости от цены камней на четыре порядка, включает практически те же минеральные виды, которые во многих за-

рубежных классификациях относятся к «главным драгоценным камням».

В последующих разделах детально рассматриваются природа окраски именно этих камней, по всем признакам относящимся к разряду драгоценных. Поскольку основные выводы о природе окраски основываются на оптико-спектроскопических данных, авторы исключили из дальнейшего рассмотрения псевдохроматическую окраску благородных опалов и лунного камня, кратко описанную в разделе «Современные представления о природе окраски минералов». Окраска ювелирных алмазов не относится к разряду качеств, определяющих ювелирные достоинства этого самого знаменитого самоцвета, и поэтому в настоящей книге также не рассматривается.

КОРУНДЫ (РУБИН И САПФИРЫ)

Природные ювелирные корунды имеют самую разнообразную окраску: кроме наиболее известных красных рубинов и синих сапфиров встречаются фиолетовые (восточный аметист), зеленовато-голубые (восточный аквамарин), зеленые (восточный изумруд), желтовато-зеленые (восточный хризолит), темно-зеленые (хлорсапфир), желтые (восточный топаз), оранжевые (восточный гиацинт) и другие разности самой различной интенсивности и тональности цвета. Существуют также камни, обладающие «александритовым» эффектом (сиреневые при искусственном освещении и бледно-зеленые при дневном) и эффектом астеризма, так называемые звездчатые рубины и сапфиры. Очень редко встречается природный бесцветный корунд — лейкосапфир.

Приведенные выше ювелирные названия цветовых разновидностей корунда (восточные аметисты, топазы, гиацинты и т. д.) в настоящее время представляют интерес только в историческом аспекте. Сейчас для красных (от бледно- до густо-красных и темно-пурпурных) разностей корунда употребляется термин «рубин», а для голубых, васильково-синих, индигово- и густо-синих кристаллов — название «сапфир». Для всех других цветовых разновидностей также используется название сапфир с указанием цвета камня: желтый сапфир, зеленый сапфир и т. д.

Природные рубины и сапфиры относятся к наиболее дорогостоящим самоцветам благодаря своей чистой, глубокой и исключительно привлекательной окраске, а также очень высокой твердости (9 по шкале Мооса), уступающей по величине только алмазу и делающей корунды как драгоценные камни практически вечными при ношении. Достаточно сказать, что крупные бездефектные и красиво окрашенные природные рубины часто превышают по денежной стоимости за карат алмазы таких же размеров. Сапфиры,

обычно образующие более крупные, чем рубины, кристаллы и по этой причине имеющие, как правило, несколько меньшую цену за карат, тем не менее по современной классификации драгоценных камней вместе с рубинами относятся к драгоценным камням 1 класса.

Фиолетовые, зеленые, желтые и другие разновидности корунда, имеющие менее привлекательную окраску, чем красные рубины и синие сапфиры, как ювелирные камни ценятся несколько ниже [1].

Наиболее крупные месторождения благородного корунда находятся в странах Юго-Восточной Азии. Так, львиная доля мировой добычи высококачественных рубинов приходится на знаменитые рубиновые копи близ Могока в Бирме. Здесь добывают уникальные камни цвета «голубиной крови», пользующиеся очень большим спросом. Здесь же в Бирме находится и несколько месторождений сапфира, камни из которых имеют прекрасную чистую синюю окраску — «королевскую синюю», сопровождающуюся в ряде случаев бархатистым блеском, обусловленным микроскопическими включениями. Считается, что наиболее высококачественные сапфиры добывают на территории Таиланда (Сиам), хотя, по мнению Г. Смита [25], сапфиры Бирмы и Кампучии ничуть не уступают сиамским по красоте цвета, чистоте и размерам кристаллов.

В окраске сиамских рубинов обычно проявляется коричневый оттенок, связанный, как будет показано ниже, с повышенным содержанием примеси трехвалентного железа. Некоторые из них вследствие интенсивного коротковолнового поглощения, обусловленного присутствием окисного железа, приобретают густой гранатово-красный цвет.

Особенно богатой цветовой гаммой природные благородные корунды представлены на комплексных россыпных месторождениях самоцветов Шри-Ланка. Здесь встречаются практически все цветовые разновидности этого минерала, иногда весьма высокого качества и крупных размеров, хотя в основном преобладают бледно-окрашенные, часто неравномерно и зонально окрашенные кристаллы. Наиболее распространены здесь бледно-голубые, фиолетовые, желтые, зеленые и розовые камни. Иногда встречаются густо-розово-красные разности, называемые цейлонскими рубинами, которые по цвету в ограненном виде весьма напоминают розовые топазы из россыпей р. Каменки на Южном Урале [26].

Сапфиры прекрасного качества находят в различных областях Индии. Наиболее ценятся камни, добываемые в Кашмире в Северо-Западных Гималаях.

Источником ювелирных корундов почти всех возможных цветов являются сапфиноносные базальты и россыпи, образовавшиеся в результате их разрушения, в Австралии. Здесь преимущественно встречаются голубые, зеленые, желтые сапфиры и в очень небольших количествах рубины. Синие австралийские сапфиры имеют очень густую окраску, вследствие чего в крупных кристаллах

кажутся почти черными. По этой причине их коммерческая стоимость относительно невысока.

Менее значительные месторождения благородного корунда известны в Анголе, Афганистане, Замбии, Колумбии, Конго, США, Танзании и других странах. На территории СССР также известны несколько проявлений цветных корундов [11], которые в последние годы интенсивно изучаются на перспективность добычи из них ограночного материала.

Корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ кристаллизуется в гексагональной сингонии. Обычные примеси — Cr и Fe, а также Ti, Mn, Ni, V и др. Содержание Fe_2O_3 не превышает 2 %, а Cr_2O_3 — 4 %.

Кристаллическая структура корунда представляет собой плотнейшую гексагональную упаковку из анионов O^{2-} , в которой две трети октаэдрических пустот заняты ионами Al^{3+} . Октаэдрические слои расположены таким образом, что в вытянутых вдоль оси c цепочках из октаэдров чередуются два заполненных октаэдра и один пустой.

Ионы кислорода в AlO_6 -октаэдрах образуют два равнобедренных треугольника с параллельными плоскостями, расположенными на расстоянии 0,216 нм вдоль оси c . Стороны одного треугольника равны 0,249 нм, а второго 0,287 нм. Ион Al^{3+} смещен вдоль оси симметрии октаэдра в сторону большего кислородного треугольника так, что расстояния $\text{Al}—\text{O}$ равны 0,197 нм (3) и 0,186 нм (3). Точечная симметрия ионов Al^{3+} близка к C_{3v} без

учета небольшого ($\sim 8,6^\circ$) поворота кислородных треугольников друг относительно друга и равна C_3 с учетом этого разворота. Ось симметрии третьего порядка октаэдров AlO_6 в структуре корунда параллельна оси кристалла c .

Природа окраски, спектроскопические и люминесцентные свойства рубинов, синтетические аналоги которых широко используются в различных отраслях науки и техники, изучены весьма детально. Установлено, что их цвет определяется преимущественно примесью ионов Cr^{3+} . В оптическом спектре рубина (рис. 5) в видимой области проявляются две интенсивные широкие полосы поглощения $\sim 18\,000\text{ см}^{-1}$ и $\sim 24\,400\text{ см}^{-1}$ (полосы U и Y , соответственно), обусловленные разрешенными по спину элект-

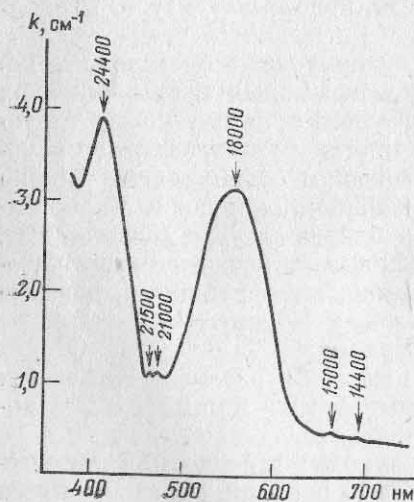


Рис. 5. Оптический спектр поглощения рубина из Шри-Ланки. Здесь и далее энергия полос поглощения выражена в обратных сантиметрах

ронными переходами $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ и $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$ в ионах Cr^{3+} . Цвет рубина, как видно из рис. 5, определяется двумя «окнами» пропускания в красной и синей областях спектра. Благодаря смешению соответствующих цветов рубины приобретают пурпурно-красную окраску различных оттенков, зависящих от соотношения величин пропускания в указанных спектральных диапазонах.

Вследствие сильного дихроизма U - и Y -полос поглощения рубины имеют более интенсивную лилово-красную окраску для обычного луча ($E \perp c$) и бледно-желтовато-красную для необыкновенного луча ($E \parallel c$). Поэтому для усиления окраски их обычно гранят так, чтобы таблица располагалась параллельно базопинакоиду, и лишь в тех случаях, когда кристаллы имеют слишком темную окраску, для ослабления цвета таблицу гранят параллельно оси c кристалла [25].

Поляризационное поведение U - и Y -полос поглощения, а следовательно, и плеохроизм рубина объясняются понижением симметрии кристаллического поля ионов Cr^{3+} до тригональной. Вследствие этого электронные уровни $^4T_{2g}$ и $^4T_{1g}$ расщепляются на две компоненты каждый и в поляризованных спектрах проявляются две полосы поглощения ($U_{\parallel}$ и $U_{\perp}$) в области перехода $\rightarrow ^4T_{2g}$ и две полосы ($Y_{\parallel}$ и $Y_{\perp}$) в области перехода $\rightarrow ^4T_{1g}$.

Кроме широких интенсивных полос разрешенных по спину переходов в ионах Cr^{3+} в оптических спектрах поглощения рубинов отчетливо проявляются слабые узкие линии поглощения в области $\sim 14\,400\text{ см}^{-1}$, $\sim 15\,000\text{ см}^{-1}$, $\sim 21\,000\text{ см}^{-1}$ и $21\,500\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 5), которые обусловлены запрещенными по спину квантовыми переходами $^4A_{2g} \rightarrow ^2E_g$ (R -линия), $\rightarrow ^2T_{1g}$ (R' -линия) и $\rightarrow ^2T_{2g}$ (B -линия). Из-за малой интенсивности эти линии поглощения не оказывают сколько-нибудь заметного влияния на окраску, однако с электронными переходами ионов Cr^{3+} из возбужденного 2E -состояния в основное связана интенсивная фотолюминесценция рубина в красной области, которая, по мнению некоторых авторов [25], усиливает пурпурные оттенки окраски рубинов при ярком солнечном освещении.

Таким образом, основной вклад в окрашивание как природных, так и синтетических рубинов вносит примесь ионов хрома, содержание которой в густо окрашенных почти непрозрачных образцах может достигать 4 % Cr_2O_3 [11]. Тональность окраски, в значительной мере определяющая красоту и коммерческую стоимость камня, зависит и от содержания других хромоформных ионов. В частности, довольно распространенный коричневатый оттенок цвета, как, например, в сиамских рубинах, связан с повышенным содержанием примеси ионов железа [48], концентрация которого достигает в некоторых образцах 0,3 %. С другой стороны, усиление фиолетовых оттенков цвета, по данным Г. Хардера, связано с повышенным содержанием примеси ванадия, который присутствует в природных рубинах в концентрациях от 0,001 до 0,02 %.

Хромофорная роль ионов трехвалентного железа при появлении коричневатых тонов в окраске рубинов проявляется в усилении коротковолнового ультрафиолетового поглощения. При этом в УФ-области спектра появляются широкие очень интенсивные полосы поглощения, обусловленные электронными переходами с переносом заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ в Fe^{3+} -октаэдрах. Длинноволновое крыло этих полос поглощения, захватывая фиолетово-синюю часть видимой области, уменьшает пропускание в коротковолновом «окне», за счет чего кристалл рубина приобретает коричневатый оттенок.

Хромофорная роль примеси ионов ванадия, усиливающая фиолетовые оттенки в окраске рубинов, менее ясна. Как известно, синтетические V^{3+} -содержащие корунды (искусственные «александриты»), при дневном освещении имеют бледно-голубовато-зеленую окраску, обусловленную полосами поглощения в области $17\,550\text{ см}^{-1}$ и $25\,000\text{ см}^{-1}$ (переходы ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ и ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ соответственно, в ионах V^{3+}), формирующими два «окна» пропускания в красной и синей областях спектра. При дневном освещении, обогащенном коротковолновым (зеленым и синим) излучением, кристалл приобретает бледную голубовато-зеленую окраску, а при искусственном (лампа накаливания) — на окраску в основном влияет более длинноволновое излучение, в результате чего кристалл и приобретает красный цвет. Цвет природных корундов, обладающих «александритовым» эффектом, связан также с примесью ионов V^{3+} .

Вполне вероятно, что при совместном вхождении ионов Cr^{3+} и V^{3+} в решетку корунда цвет образца определяется преимущественно полосами поглощения ионов хрома, а полоса поглощения ионов V^{3+} $17\,550\text{ см}^{-1}$ создает дополнительное поглощение в длинноволновом «окне» пропускания. Поэтому в (Cr^{3+}, V^{3+}) -содержащих корундах соотношение величины оптического пропускания в длинно- и коротковолновых «окнах» пропускания будет несколько иное, чем в чисто хромовых рубинах, что, по-видимому, и является причиной появления фиолетовых (пурпурных) оттенков в их окраске.

Желтый цвет природных корундов (желтых сапфиров), по данным Г. Хардера, обусловлен присутствием в их структуре примесных ионов Fe^{3+} , содержание которых в некоторых образцах может достигать 1 %.

Оптический спектр изученного нами желтого корунда из Ильменских гор (Урал) по общей конфигурации и положению полос поглощения напоминает спектры Fe^{3+} -содержащих минералов, в которых ионы трехвалентного железа занимают октаэдрические позиции [21]. Аналогичные оптические спектры характерны также для желтого южноафриканского сапфира, содержащего 0,4 % Fe. Желтая окраска таких корундов обусловлена совместным влиянием интенсивного коротковолнового края поглощения, связанного, по-видимому, с полосой переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ и полосами поглощения в видимой области спектра, большинство из которых, очевидно, обусловлены $d-d$ -переходами в ионах Fe^{3+} .

Поскольку все электронные $d-d$ -переходы в ионах с электронной конфигурацией d^5 запрещены по спину, а также из-за постоянного присутствия в природных корундах других хромофорных примесей интерпретация полос поглощения ионов Fe^{3+} в спектре корунда весьма затруднительна. Достаточно достоверно могут быть приписаны только относительно интенсивные узкие полосы поглощения в области $22\,300\text{ см}^{-1}$ и $26\,000\text{—}27\,000\text{ см}^{-1}$ (рис. 6), которые, очевидно, обусловлены интеркомбинационными переходами ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$, 4E_g (4G) и ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$ (4D), проявляющимися обычно в этих же спектральных участках оптических спектров других Fe^{3+} -содержащих минералов и искусственных соединений, в том числе и $\alpha-Al_2O_3 : Fe$.

Теоретический расчет схемы энергетических уровней Fe^{3+} в структуре корунда хорошо согласуется с наблюдаемыми экспериментальными значениями энергии полос поглощения в спектрах природных и искусственных Fe-содержащих сапфиров при $Dq = 1536\text{ см}^{-1}$, $B = 729\text{ см}^{-1}$, $C = 2992\text{ см}^{-1}$ и параметрами тригональности $v = 259\text{ см}^{-1}$ и $v' = 722\text{ см}^{-1}$.

Детальное оптико-спектроскопическое изучение искусственных и природных Fe^{3+} -содержащих сапфиров, проводимое многочисленными исследователями, позволило также обнаружить ряд спектроскопических особенностей, которые не могут быть объяснены с позиций теории кристаллического поля и электронных переходов в изолированных ионах Fe^{3+} . В частности, было установлено, что некоторые полосы поглощения не подчиняются закону Бера, т. е. их интенсивность проявляет нелинейную концентрационную зависимость. Кроме того, интенсивность этих полос сильно зависит от температуры кристалла, причем температурное поведение различных полос различно: одни сильно растут с понижением температуры, а другие ослабевают.

Указанные особенности оптических спектров объясняются образованием обменно-связанных пар ионов Fe^{3+} в структуре корундов с достаточно высоким содержанием примеси железа. Схема уровней основного ($Fe-Fe$) и возбужденного ($Fe-Fe^*$) состояния пары ионов $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ для случая возбуждения одного иона в паре показана на рис. 7. Из рисунка видно, что в случае парного взаимодействия снимается запрет по спину, так как возможны

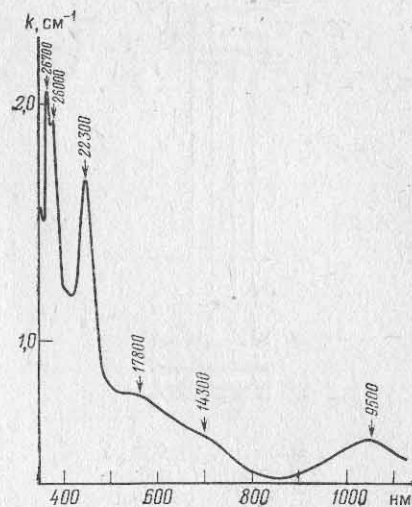


Рис. 6. Оптический спектр поглощения желтого уральского сапфира

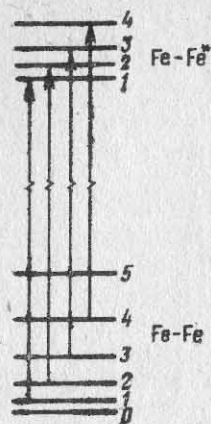


Рис. 7. Схема энергетических уровней обменно-связанной пары $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$

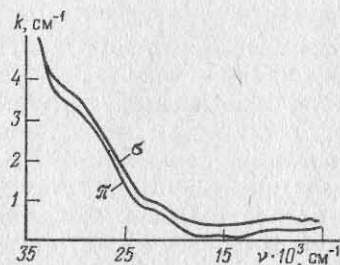


Рис. 8. Поляризованный оптический спектр поглощения желтого сапфира (парпарадшаха) из Шри-Ланки. По Г. Леманну и Г. Хардеру

электронные переходы без изменения спина ($\Delta S=0$). Полосы поглощения указанных переходов проявляются в том же спектральном диапазоне, что и для изолированных ионов Fe^{3+} , но имеют при этом гораздо большую интенсивность за счет снятия запрета по спину (см. выше) и четко выраженную структуру, обусловленную расщеплением уровней за счет обменного взаимодействия.

Следует отметить, что обычно в спектрах бледно окрашенных желтых Fe-содержащих корундов достаточно четко проявляются только полосы поглощения ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$, ${}^4E_g({}^4G)$ и $\rightarrow {}^4E({}^4D)$, усиленные обменным взаимодействием в парах $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$, тогда как остальные полосы поглощения фиксируются крайне слабо, что, по-видимому, объясняется невысоким содержанием примеси железа.

В некоторых случаях желтая окраска в природных корундах может быть обусловлена центрами, отличными от Fe^{3+} (или $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$). Так, в оптическом спектре желтого корунда из Шри-Ланки Г. Леманн и Г. Хардер выявили две широкие мало интенсивные полосы поглощения в области $22\,000\text{ см}^{-1}$ и $28\,200\text{ см}^{-1}$ и коротковолновой край поглощения (рис. 8). Спектр такого сапфира похож на спектр бесцветного искусственного корунда после его облучения рентгеновскими лучами. На этом основании был сделан вывод, что цвет изученного корунда обусловлен радиационными центрами окраски. Отсутствие в спектрах желтых цейлонских сапфиров полос поглощения ионов Fe^{3+} отмечает также Р. Вебстер [48]. Вполне вероятно, что хромофорным центром таких желтых сапфиров является дырочный центр O^- , весьма распространенный в природных кислородных соединениях — окислах, силикатах и т. д. [14]. Полосы поглощения центра O^- располагаются в области $45\,000-$

$30\,000\text{ см}^{-1}$, но их длинноволновый край может попадать в видимую область спектра, вызывая появление желтоватых и коричневатых тонов окраски.

Появление зеленоватых и голубоватых оттенков в окраске Fe-содержащих сапфиров связано с усилением их светопоглощения в красной и ближней ИК-областях спектра. В оптических спектрах таких образцов, кроме полос поглощения, связанных с электронными переходами в парах $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$, наблюдаются две широкие полосы поглощения в области $\sim 11\,450\text{ см}^{-1}$ и $\sim 16\,500\text{ см}^{-1}$ с преимущественной σ -поляризацией (рис. 9), определяющей отчетливый плеохроизм кристаллов, более интенсивно окрашенных в обыкновенном луче. Совместное влияние коротковолнового края поглощения, полос поглощения пар ионов $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ и полос $\sim 11\,450\text{ см}^{-1}$ и $\sim 16\,500\text{ см}^{-1}$ окрашивает образец в зависимости от соотношения их интенсивностей в зеленовато-желтые, желто-зеленые, зеленые, голубовато-зеленые и голубые цвета.

Результаты изучения химического состава ювелирных природных корундов, а также опыты по синтезу Fe-содержащих сапфиров свидетельствуют о связи зеленой и голубой окраски и полосы поглощения $\sim 11\,450\text{ см}^{-1}$ в их оптических спектрах с примесью ионов Fe^{2+} , которые изоморфно замещают ионы Al^{3+} в структурных позициях. В работе [34] показано, что эта полоса появляется в оптических спектрах синтетических образцов, выращенных из расплавов, содержащих фтор, т. е. в тех случаях, когда может осуществляться компенсация избыточного отрицательного заряда, возникающего при замещении $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, путем замены иона кислорода ионом фтора. В кристаллах, выросших в гидротермальных условиях, такая компенсация заряда осуществляется, по-видимому, путем замещения O^{2-} на OH^- , т. е. захватом протона в кристаллическую решетку, что подтверждается данными ИК-спектроскопии [34].

Возможность существования в структуре корунда примеси ионов двухвалентного железа доказана исследованиями электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в синтетических кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с примесью железа путем сопоставления спектров

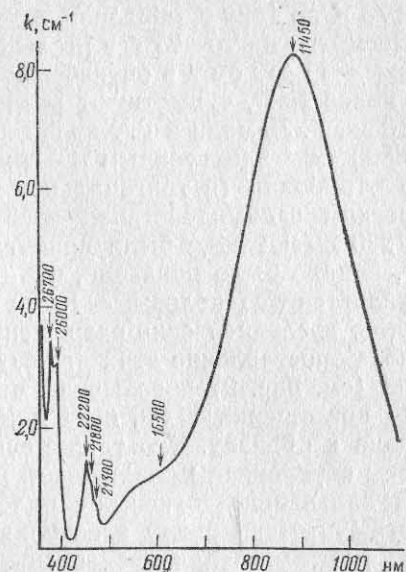


Рис. 9. Оптический спектр поглощения зеленовато-синего австралийского сапфира (σ -поляризация)

исходных и отожженных в атмосфере водорода при температурах от 1273 К до 1823 К образцов.

Несмотря на то что все исследователи связывают полосу поглощения $\sim 11450 \text{ см}^{-1}$ в оптических спектрах сапфиров с примесью в них ионов Fe^{2+} , существуют различные подходы к ее интерпретации. Так, Г. Леманн и Г. Хардер приписали ее совместно с полосой $\sim 16500 \text{ см}^{-1}$ электронным $d-d$ -переходам в ионах Fe^{2+} с основного 5A_1 -уровня (в тригональном поле) на расщепленный ян-теллеровским взаимодействием возбужденный уровень 5E . Полоса $\sim 11200 \text{ см}^{-1}$ также была приписана $^5T_2 \rightarrow ^5E$ переходам в ионах Fe^{2+} , однако было показано, что в синтетических образцах она проявляется без полосы $\sim 16500 \text{ см}^{-1}$, и по этой причине приписывание последней спин-разрешенным переходам в ионах Fe^{2+} неверно. Сопоставление этих данных с результатами наших исследований (см. рис. 9) показывает, что соотношение интенсивностей полос поглощения 11450 см^{-1} и 16500 см^{-1} сильно изменяется от образца к образцу. Это также свидетельствует о том, что данные полосы обусловлены различными центрами окраски.

В дальнейшем отнесение полосы поглощения $\sim 11450 \text{ см}^{-1}$ к разрешенным по спину электронным переходам в изолированных ионах Fe^{2+} было также подвергнуто сомнению [34]. Так, на основании косвенного учета содержания ионов Fe^{2+} в синтетических сапфирах было показано, что интенсивность полосы поглощения $\sim 11450 \text{ см}^{-1}$ более чем на порядок превышает интенсивность обычных разрешенных по спину $d-d$ -переходов. В то же время расчетная концентрация пар ионов $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ в исследованных образцах была достаточно высокой для того, чтобы приписать эту полосу электронному переходу с переносом заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Эта интерпретация также хорошо согласуется с результатами исследования температурного поведения полос переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в спектрах корунда и других железосодержащих минералов. Не исключено также, что полоса $\sim 11450 \text{ см}^{-1}$ в спектре сапфира обусловлена, как предполагает Г. Смит [46], обменно-связанными парами $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ или, другими словами, спин-разрешенными $d-d$ -переходами в ионах Fe^{2+} , усиленными обменным взаимодействием с соседними ионами Fe^{3+} .

Приписывание полосы $\sim 11450 \text{ см}^{-1}$ парам $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ хорошо согласуется с данными работ К. Эйгенманна и др., где исследовались оптические спектры синтетических корундов с очень низкой концентрацией примеси железа.

Полоса поглощения $\sim 16500 \text{ см}^{-1}$, проявляющаяся в оптических спектрах многих Fe^{2+} -содержащих природных сапфиров (см. спектр на рис. 9), оказывает существенное влияние на их цвет и плеохроизм, усиливая поглощение в длинноволновой части видимой области спектра и вызывает появление зеленых и голубых оттенков в окраске. Поскольку эта полоса не была обнаружена в спектрах синтетических сапфиров, природа ее менее изучена. Как уже отмечалось, она не может быть объяснена спин-разрешенными

$d-d$ -переходами в ионах Fe^{2+} , как это предлагается в работах Г. Леманна. Дж. Фэй приписал эту полосу переносу заряда между соседними ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , а Л. В. Никольская и др. приписали ее электронным переходам в парах $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$, образующихся в образцах с достаточно высоким содержанием примеси ионов Fe^{2+} .

Наиболее часто появление голубой и синей окраски в природных сапфирах связано с появлением в их оптических спектрах широкой дублетной полосы поглощения с компонентами $\sim 17600 \text{ см}^{-1}$ (σ -поляризация) и $\sim 14300 \text{ см}^{-1}$ (σ - и π -поляризация). Обычно наряду с этой полосой в спектрах также присутствуют полосы электронных переходов в парах $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ ($\sim 22300 \text{ см}^{-1}$, $\sim 26000 \text{ см}^{-1}$ и 26700 см^{-1}) и $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ ($\sim 11450 \text{ см}^{-1}$). Встречаются также сапфиры (Ильменские горы, Урал), в спектрах которых, кроме полос поглощения $\sim 17600 \text{ см}^{-1}$ и 14300 см^{-1} , регистрируются полосы обменно-связанных пар $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$, а полоса $\sim 11450 \text{ см}^{-1}$ имеет очень слабую интенсивность или вообще не проявляется (рис. 10).

Результаты спектроскопического изучения природных и синтетических (синих) кристаллов корунда однозначно свидетельствуют о связи двойной полосы поглощения $14300 - 17600 \text{ см}^{-1}$ с присутствием в их структуре примеси ионов титана и железа. Было установлено, что при совместном введении этих элементов в решетку искусственно выращенных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ возникает неаддитивная синяя окраска (кристаллы, активированные только титаном или только железом, имеют, соответственно, розовый или желтый цвет), а в оптических спектрах появляется полоса поглощения, по всем параметрам (форме, спектральному положению, поляризационным свойствам) аналогичная полосе поглощения $14300 - 17600 \text{ см}^{-1}$ в спектрах природных сапфиров.

Сопоставление радиального профиля распределения примесей титана и железа в синтетических кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: (Fe, Ti) с радиальным распределением оптической плотности для $\lambda = 600 \text{ нм}$ позволяет сделать заключение о том, что синяя окраска таких образцов обусловлена образованием в их структуре пар («бичастич» Fe, Ti) путем твердофазной реакции $\text{Ti}(\text{c}) + \text{Fe}(\text{c}) \rightarrow (\text{Fe}, \text{Ti})(\text{c}, \text{c})$, где левая часть уравнения показывает, что первоначально примесные ионы Fe и Ti занимают отдельные друг от друга октаэдрические c -позиции, а правая, — что они входят в со-

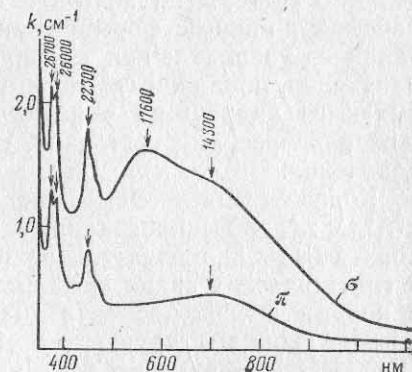


Рис. 10. Поляризованный оптический спектр поглощения голубого уральского сапфира

седние октаэдры на конечной стадии реакции. Такая реакция описывает процесс формирования бичастиц в процессе кристаллизации из расплава: как только кристалл охлаждается ниже точки плавления, подвижность ионов резко понижается, и бичастицы оказываются вмерзшими в решетку в концентрациях, соответствующих равновесному состоянию при температурах, близких к точке плавления.

Количественные ЭПР-измерения, проведенные на исходных $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: (Fe, Ti) кристаллах и кристаллах, прокаленных в восстановительной и окислительной средах, свидетельствуют о том, что в синтетических синих сапфирах все ионы титана связаны в пары с ионами железа, образуя «бичастицы» $(\text{Fe}, \text{Ti})^{6+}$. Железо же обычно входит в структуру в избыточном количестве и, кроме пар $(\text{Fe}, \text{Ti})^{6+}$, присутствует в форме Fe^{3+} . Аналогичная ситуация имеет место, по-видимому, и в некоторых природных Fe-, Ti-содержащих сапфирах, в оптических спектрах которых присутствуют только полосы поглощения пар ионов железа и титана ($14300\text{--}17600\text{ см}^{-1}$) и полосы поглощения пар $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ (см. рис. 10).

Поскольку в искусственных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: (Fe, Ti) примесь титана входит в структуру преимущественно в четырехвалентном состоянии, то вполне вероятно, что сложная полоса поглощения $14300\text{--}17600\text{ см}^{-1}$ обусловлена, как это предполагается в ра-

Таблица 1
Полосы поглощения в оптических спектрах природных корундов

Энергия, см^{-1}	Поляризация	Приписывание полос поглощения
9450	$\pi > \sigma$	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ (Fe^{3+} ($d-d$) и/или $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ -пары)
11500	$\sigma \gg \pi$	Ппз* $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ($\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ -пары)
14300	$\pi \approx \sigma$	Ппз $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ ($\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$ -пары)
17880	$\sigma > \pi$	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ (Fe^{3+} ($d-d$) и/или $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ -пары)
14350	$\pi > \sigma$	${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$ (V^{3+})
17600	$\sigma > \pi$	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (Cr^{3+})
17420	σ	${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ (Ti^{3+})
17550	π	${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1 + {}^4T_1$ ($\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ -пары)
18000	σ	${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$, 4E (Fe^{3+} ($d-d$) и/или $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ -пары)
18450	π	${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1 + {}^4T_2$ ($\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ -пары)
18450, 20300	$\pi > \sigma$	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (Cr^{3+})
~19000	$\pi \approx \sigma$	${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1$ (V^{3+})
22200	$\pi \approx \sigma$	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ (Fe^{3+} ($d-d$) и/или $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ -пары)
~24000	$\pi \approx \sigma$	${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1 + {}^4T_2$ ($\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ -пары)
24400	σ	${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$, ${}^4E + {}^4T_1$ ($\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ -пары)
25200	π	
24930	π	
25310	σ	
25800	$\pi \approx \sigma$	
26600	$\pi \approx \sigma$	
29750	$\pi \approx \sigma$	

* Полоса переноса заряда (Ппз).

Таблица 2

Окраска и плеохроизм природных корундов

Общая окраска	Плеохроизм		Хромофорные центры
	ϵ (л-поляризация)	$\perp \epsilon$ (o-поляризация)	
Желтый сапфир	Желтоватый	Желтоватый	Решеточные центры окраски типа $\text{O}^{2-} \pm \text{Fe}^{3+}$ ($\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$)
Рубин (красный корунд)	Желтовато-красный	Красновато-фиолетовый	$\text{Cr}^{3+} \pm \text{V}^{3+}$
Зеленый до желто-зеленого сапфир	Зеленый до желто-зеленого	Зеленый до желто-зеленого	Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$)
Синий сапфир	Светло-голубой	Темно-синий до фиолетового	$\text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{4+} \pm \text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$
Розовый сапфир	Не наблюдался	Не наблюдался	Ti^{3+}
Оранжевый сапфир (парадиз)	Желто-оранжевый	Коричневато-оранжевый	$\text{O}^{2-} + \text{Cr}^{3+}$
Красно-коричневый до красно-фиолетового сапфир	Светло-желтый до желто-зеленого	Темно-красно-коричневый до красновато-фиолетового	Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$) + Cr^{3+}
Синевато-фиолетовый сапфир	Светло-фиолетовый до светло-голубого	Темно-фиолетовый до красновато-фиолетового	$\text{Fe}^{3+} - \text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+} \pm \text{Cr}^{3+}$
Зеленый до голубовато-зеленого сапфир	Зеленый до голубовато-зеленого	Голубовато-зеленый до голубого	$\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+} \pm \text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+} \pm \text{Ti}^{3+}$
Золотистый (желтый) сапфир	Светло-желтый	Темно-желтый	Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$) + Ti^{3+}
Зеленый до желто-зеленого сапфир	Желтовато-зеленый	Голубовато-зеленый	$\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+} \pm \text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$

боте [34], переносом заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$. Наличие двух полос поглощения обусловлено либо ян-теллеровским расщеплением конечного состояния $\text{Ti}^{3+}(\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+})$, либо участием в переносе заряда нескольких типов пар $\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$. Отметим, что температурное поведение полосы поглощения $14300-17600 \text{ см}^{-1}$ в спектрах сапфиров находится в согласии с ее приписыванием переносу заряда.

Интерпретация полос поглощения в оптических спектрах природных корундов в общем виде представлена в табл. 1. К. Шметцером и Г. Банком [42] составлена генерализованная схема окраски корундов, дающая вполне четкое представление о характере влияния тех или иных хромофорных центров на цвет и плеохроизм природных корундов (табл. 2).

Вполне очевидно, что все перечисленные выше центры окраски могут присутствовать в природных кристаллах в самых различных качественных и количественных сочетаниях, обуславливая бесконечное большое разнообразие их окрасок. По данным А. Е. Ферсмана [26], только среди рубинов и сапфиров насчитывается около 2000 (!) различных цветовых разновидностей. Естественно, что всякие попытки описать эти разновидности окажутся несостоятельными. Тем не менее учет особенностей окраски каждого образца корунда, особенно кристалла ювелирного качества, представляется важным и в геммологическом, и в генетическом аспектах. Первый определяется необходимостью точного количественного измерения цветовых параметров ювелирного камня (тональности, насыщенности основного цветового тона, яркости и т. д.), обуславливающих его сортность и, соответственно, стоимость. В этом плане, вероятно, перспективно использование существующих колориметрических систем, в частности цветовых карт DIN 6164.

Некоторое представление о возможности использовать для количественного описания цвета корундов колориметрической системы МКО (1931 г.) дает рис. 11, где изображен цветовой треугольник с нанесенными на него точками цветности некоторых изученных нами корундов, цветовые координаты которых рассчитаны из спектров оптического пропускания пластинок корундов толщиной 2 мм, вырезанных параллельно базальной плоскости. Из рис. 11 видно, что среди синих сапфиров в пределах изученной коллекции максимальной насыщенностью цветового тона (густотой окраски) обладает бирманский сапфир (обр. 1), к нему близок по колориметрическим параметрам густо-синий сапфир из Ильменских гор (обр. 2). Заметно выделяется на цветовой диаграмме зеленовато-синий австралийский сапфир, не имеющий цветовых аналогов среди образцов голубых и синих сапфиров из месторождений СССР. Зеленатовато-голубой образец уральского сапфира (обр. 5) близок к австралийскому по цветовому тону, однако значительно уступает последнему по величине насыщенности основного цветового тона p_c .

Среди красных корундов по густоте окраски выделяется густо-

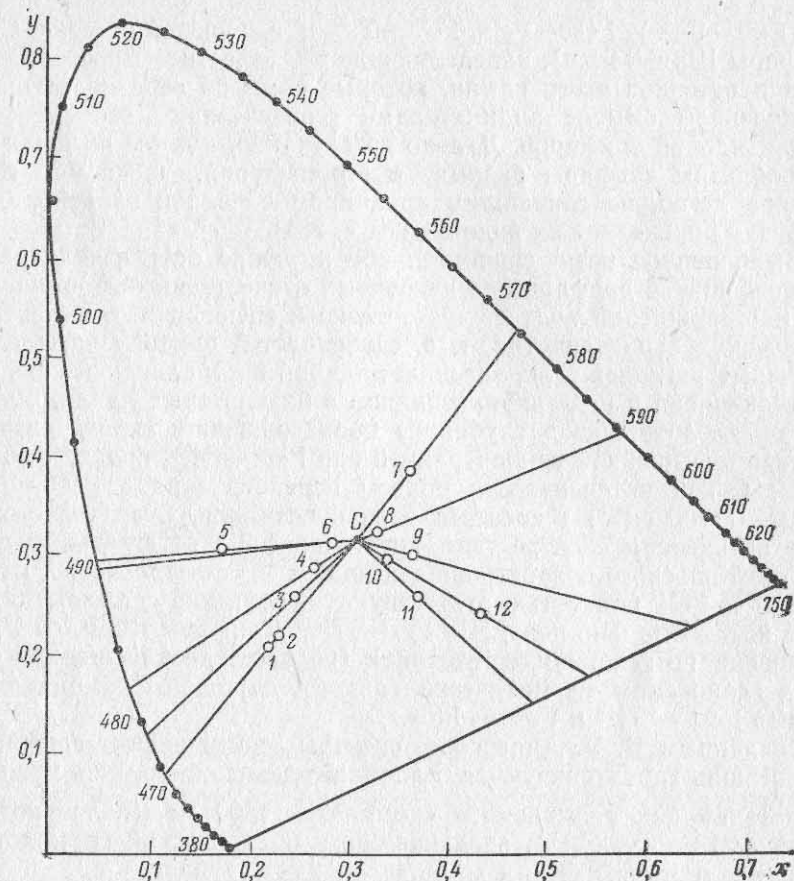


Рис. 11. Положение точек цветности разноокрашенных корундов на цветовой диаграмме:

1 — густо-синий (Бирма); 2 — густо-синий (Ильменские горы, Урал); 3 — синий (Кольский полуостров); 4 — голубой (Ильменские горы, Урал); 5 — бледно-зеленовато-голубой (Ильменские горы, Урал); 6 — зеленовато-синий (Австралия); 7 — желтый (Ильменские горы, Урал); 8 — сиреневато-серый (Ильменские горы, Урал); 9 — розовый (Хит-остров, Карелия); 10 — сиреневато-розовый (Шри-Ланка); 11 — пурпурно-красный (Шри-Ланка); 12 — густо-красный (Рай-Из, Полярный Урал)

пурпурно-красный рубин из месторождения Рай-Из (Полярный Урал), характеризующийся весьма высоким для природных корундов содержанием хрома.

Генетический аспект исследования спектроскопических особенностей ювелирного камня связан с принципиальной возможностью выявления «типоморфного» специфического для камней из данного месторождения качественного и количественного сочетания различных хромофорных центров. Применительно к сапфирам рассматриваются различные количественные комбинации центров

$\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+})$, $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ и, в меньшей степени, Cr^{3+} (сапфиры Шри-Ланки), определяющие все известное многообразие тонов и оттенков этого камня, которые сами по себе являются в определенном смысле индикаторами генетических особенностей месторождений сапфиров. Далеко не случайно, как бы ни были «...разнообразны сапфиры разных месторождений, опытный глаз ювелира легко, по тончайшим признакам блеска и окраски, безошибочно определяет их родину» [26, с. 281].

Выполненное нами сравнительное изучение оптических спектров поглощения сапфиров из некоторых отечественных и зарубежных месторождений подтверждает тезис о специфичности спектроскопических характеристик, т. е. особенностей окраски камней из различных регионов. Так, зеленовато-синий австралийский сапфир, встречающийся в виде вкрапленников в базальтовых лавах, имеющих предположительно глубинное происхождение, характеризуется резко повышенной концентрацией пар $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$, проявляющейся в высокой интенсивности полосы переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (11200—11700 см^{-1}) в спектрах этих кристаллов. С другой стороны, в оптическом спектре густо-синего сапфира из щелочных пегматитов Кольского полуострова эта полоса и, соответственно, центры $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ полностью отсутствуют, и кольские сапфиры окрашены исключительно центрами $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$. Сапфиры Бирмы и Урала, близкие по условиям образования (процессы десилификации богатых глиноземом магматических пород), окрашены комбинацией центров $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ и $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$.

По данным Б. У. Андерсона, спектры поглощения сапфиров Шри-Ланки характеризуются малой интенсивностью или полным отсутствием так называемого «комплекса 4500 Å» (полос поглощения пар $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$), являющегося в практической геммологии основным диагностическим комплексом для корундов.

Таким образом очевидно, что отмеченные выше отличия сапфиров из различных месторождений могут быть количественно зафиксированы с помощью той же колориметрической системы МКО.

БЕРИЛЛЫ

Благородные разновидности природного берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, обладающие высокими ювелирными качествами — ярким блеском, красивой разнообразной окраской, высокой твердостью и относительно крупными размерами кондиционных кристаллов (или участков кристаллов), издавна представляют собой популярный ограночный материал и широко используются в ювелирных целях. Совершенно особое значение имеют хромокрашенные разновидности берилла — изумруды (см. раздел «Изумруд»), которые по современной классификации драгоценных камней относятся к самоцветам I порядка,

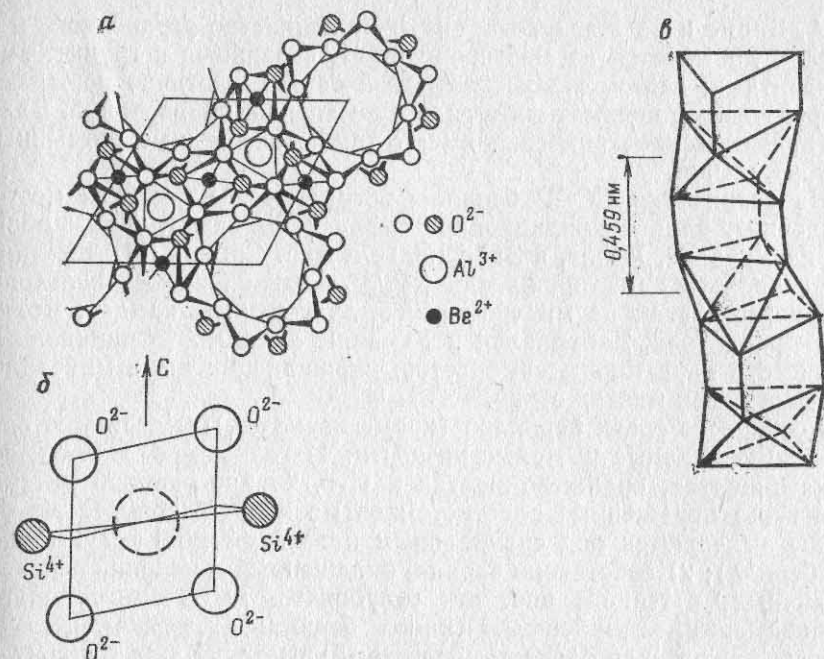


Рис. 12. Фрагменты кристаллической структуры берилла: а — общий вид вдоль оси c ; б — схематическое изображение квадратной интерстиции между Ве-тетраэдрами; в — цепочки из Al-октаэдров и тригонально-призматических интерстиций

тогда как ювелирные разновидности обычного берилла классифицируются как драгоценные камни III—IV порядка [11].

Берилл относится к группе кольцевых силикатов. Его кристаллическая структура состоит из вытянутых вдоль кристаллической оси c полых структурных каналов диаметром до 0,51 нм, выстроенных из расположенных друг под другом и несколько развернутых друг относительно друга колец из шести SiO_4 -тетраэдров (рис. 12). Каналы связаны в общую кристаллическую решетку катионами Al^{3+} и Be^{2+} в шестерном и четверном, соответственно, окружении ионов кислорода.

Из примесей в бериллах чаще всего присутствуют (в вес. %): щелочи Na_2O — до 2,5, Li_2O — до 1,4, K_2O — до 0,5, CsO — до 4,6, CaO — до 3,0; закисное и окисное железо FeO — до 1,5, Fe_2O_3 — до 1,5; хром Cr_2O_3 — до 0,3, изредка Sc_2O_3 — до 3. Очень часто отмечается присутствие воды, содержание которой в щелочных бериллах достигает до 3 вес. %.

Месторождения благородного берилла, на долю которых приходится основная часть мировой добычи, находятся в Бразилии,

США, Бирме и на Мадагаскаре [11]. Большинство ограночного материала добывается на месторождениях, связанных с гранитными пегматитами; аквамарин и золотистый берилл частично добывают из грейзеновых пневматолито-гидротермальных образований. Важное промышленное значение имеют также экзогенные россыпные месторождения.

На территории СССР бериллы встречаются на многих месторождениях, однако кондиционное сырье добывают главным образом на Украине, Урале, в Забайкалье и Зап. Сибири [11]. Ювелирные бериллы из месторождений СССР с давних времен пользовались известностью на мировом рынке драгоценных камней; месторождения Урала, Забайкалья и Украины дали много уникальных по чистоте и размерам самоцветов, украшающих ныне минералогические музеи многих стран.

По окраске среди бериллов (кроме изумруда) выделяются следующие ювелирные цветовые разности: 1) гелиодор — желтая, золотисто-желтая, оранжево-желтая и т. п. (в иностранной литературе густо окрашенные золотисто-желтые и оранжево-желтые бериллы выделяются под специальным названием gold beryl (золотой берилл)); 2) собственно берилл, окрашенный в неяркий зеленый различных оттенков цвет от голубовато- до желто-зеленого; 3) аквамарин — голубой до синего берилл; 4) воробьевит, или морганит — розовая разность берилла; 5) ростерит, или гошенит — бесцветный берилл. Кроме перечисленных, встречаются более редкие цветовые разности природного берилла, такие как дымчатый берилл, уникальный густо-синий, выцветающий на дневном свету максис-берилл, получивший свое название по руднику Максис в Бразилии, где он был обнаружен в 1917 г., красный берилл из месторождения Топаз Маунтин (шт. Юта, США) и др.

Обширные, однако разноречивые данные имеются в литературе относительно природы окраски самых распространенных цветовых разностей берилла — гелиодора, зеленого берилла и аквамарина, по химическому составу относящихся к железосодержащим разностям этого минерала. В целом исследователи придерживаются единого мнения о связи окраски указанных разностей берилла с присутствием в их структуре хромофорных ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , однако их суждения, например, о природе тех или иных полос поглощения в оптических спектрах нередко противоречивы.

Это объясняется в первую очередь сложностью кристаллической структуры этого минерала: наличие в ней нескольких катионных позиций (Al_6^{3+} , Be_4^{2+} и Si_4^{4+}), а также интерстициальных полостей и структурных каналов, способных в принципе вмещать примесные ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , значительно усложняет интерпретацию полос поглощения в оптических спектрах гелиодоров, аквамарин и зеленых бериллов.

Детальное спектроскопическое изучение большого числа разноокрашенных образцов железосодержащих бериллов из месторождений различного генетического типа [10, 18 и др.], а также анализ

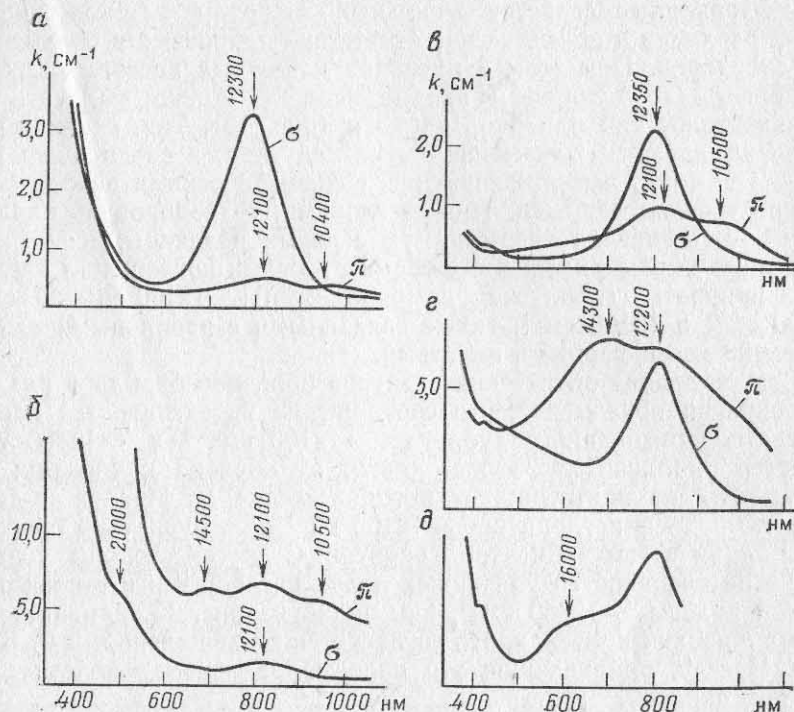


Рис. 13. Типы оптических спектров железосодержащих бериллов: а — гелиодор I (Забайкалье); б — гелиодор II (Вост. Сибирь); в — аквамарин I (Забайкалье); д — аквамарин II (Казахстан); е — аквамарин III (по К. Шметсеру и др.)

имеющихся литературных данных [5 и др.] позволяют выделить следующие основные полосы поглощения в оптических спектрах: 1) σ -поляризованная полоса поглощения в ближней ИК-области ($\sim 12350 \text{ см}^{-1}$); 2) π -поляризованная дублетная полоса с максимумами $\sim 12100 \text{ см}^{-1}$ и 10500 см^{-1} ; 3) π -поляризованная широкая полоса в области $\sim 14300 \text{ см}^{-1}$; 4) π -поляризованная широкая полоса в области $\sim 16400 \text{ см}^{-1}$; 5) σ -поляризованная широкая полоса поглощения в ИК-области 4800 см^{-1} ; 6) очень интенсивные π -поляризованные полосы поглощения в УФ-области спектра $\sim 39300 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 46000 \text{ см}^{-1}$; 7) широкая слабо поляризованная полоса поглощения в ближнем УФ $36000\text{—}28000 \text{ см}^{-1}$; 8) серия слабых и узких полос поглощения в ближней ультрафиолетовой и видимой областях спектра; 9) интенсивные узкие линии поглощения в ближней ИК-области, связанные с присутствием молекул воды в структурных каналах.

Различные комбинации большинства перечисленных выше полос поглощения и относительная их интенсивность обуславливают широкую гамму цветов и оттенков железосодержащих бериллов, а

поляризационные свойства — сильный дихроизм аквамарин и синих бериллов и практическое отсутствие дихроизма в большинстве гелиодоров. При этом в пределах известных цветовых разновидностей — гелиодоров и аквамарин* — можно выделить несколько типов той или иной окраски (рис. 13). Так, среди гелиодоров выделяются по меньшей мере два типа, а среди аквамарин — три типа, характеризующиеся специфическими особенностями спектров поглощения. Иными словами, гелиодоровая окраска может быть связана как минимум с двумя различными центрами окраски, а аквамаринная — с тремя полосами поглощения различной природы (или же комбинациями): $12100\text{—}10500\text{ см}^{-1}$, 14300 см^{-1} и 16100 см^{-1} , также связанными с различными «железистыми» хромофорными центрами.

Сопоставление оптических спектров образцов бериллов различной окраски показывает, что соотношение интенсивностей компонент π -поляризованного дублета $\sim 12100\text{ см}^{-1}$ и $\sim 10500\text{ см}^{-1}$ остается приблизительно постоянным от образца к образцу: это обстоятельство подтверждает предположение Д. Прайса и др. о том, что полосы поглощения $\sim 12100\text{ см}^{-1}$ и $\sim 10500\text{ см}^{-1}$ обусловлены одним и тем же центром окраски. С другой стороны, соотношение интенсивностей указанных полос поглощения и σ -поляризованной полосы $\sim 12350\text{ см}^{-1}$, как видно из рис. 13, изменяется в самых широких пределах, что согласуется с наблюдениями Р. Вуда и К. Нассау, приписавших эти полосы различным «железистым» центрам окраски.

Следует отметить, что σ -полоса поглощения $\sim 12350\text{ см}^{-1}$, несмотря на свое более коротковолновое положение по отношению к полосам $\sim 12100\text{ см}^{-1}$ и $\sim 10500\text{ см}^{-1}$ и нередко значительную интенсивность, на окраску бериллов практически не влияет. В то же время π -поляризованный дублет $\sim 12100\text{—}10500\text{ см}^{-1}$ вследствие пологой формы своего коротковолнового крыла оказывает существенное влияние на характер окраски бериллов: в «чистом» виде он обуславливает бледную голубую окраску — аквамаринную окраску I типа (см. рис. 13), а в комбинации с коротковолновым краем поглощения (с центрами гелиодоровой окраски) — зеленые цвета (рис. 14). В зеленых бериллах и аквамаринах поляризационные свойства дублета $12100\text{—}10500\text{ см}^{-1}$ являются также причиной отчетливого дихроизма: по *Ne* такие кристаллы зеленые (голубые), а по *No* — желтые (бесцветные); последнее обстоятельство всегда учитывается при гранении вставок из зеленых бериллов и аквамарин.

В спектрах оптического поглощения голубых и синих бериллов из некоторых месторождений Урала, Восточной Сибири и Казахстана, кроме описанных выше полос поглощения 12350 см^{-1} и

* Зеленая окраска железосодержащих бериллов обусловлена совместным поглощением «гелиодоровых» и «аквамаринных» центров окраски различного типа.

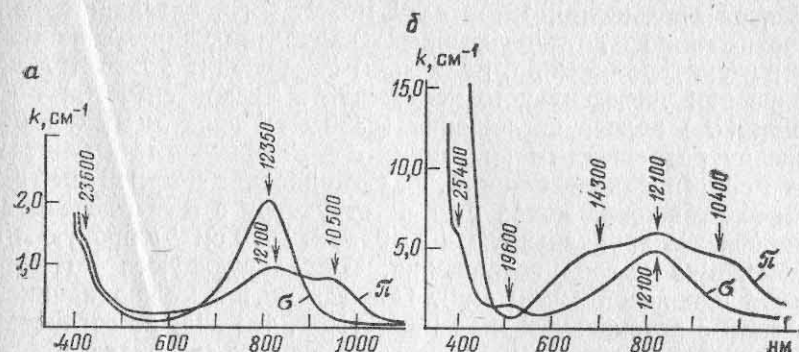


Рис. 14. Оптические спектры поглощения зеленых бериллов:

а — Украина; б — Вост. Сибирь

$12100\text{—}10500\text{ см}^{-1}$, наблюдается дополнительная широкая π -поляризованная полоса поглощения в области $14300\text{—}14600\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 13). Эта полоса поглощения обуславливает интенсивную голубую и синюю (до густо-синей) окраску кристаллов, которые мы относим к аквамаринам II типа. Анализ оптических спектров аквамарин II типа показывает, что полоса поглощения $14300\text{—}14600\text{ см}^{-1}$ всегда проявляется только при достаточно высокой интенсивности полосы $12100\text{—}10500\text{ см}^{-1}$, связанной с присутствием в кристалле ионов Fe_6^{2+} . При этом Д. С. Голдманом и др. была установлена линейная зависимость интенсивности полосы $\sim 14300\text{ см}^{-1}$ от интенсивности полосы $12100\text{—}10500\text{ см}^{-1}$.

Комплексное изучение разноокрашенных железосодержащих бериллов методами оптической и мессбауэровской спектроскопии [18 и др.] позволило установить следующее. π -поляризованная дублетная полоса поглощения $12100\text{—}10500\text{ см}^{-1}$ обусловлена присутствием в структуре берилла ионов Fe_6^{2+} , изоморфно замещающих ионы алюминия в октаэдрических позициях. Значения энергии полос 12100 см^{-1} и 10500 см^{-1} позволяют предположить их связь со спин-разрешенными $d\text{—}d$ -переходами ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ (или ${}^5E \rightarrow {}^5E$ в приближении тригонального кристаллического поля) в ионах Fe_6^{2+} . Расщепление полосы на две компоненты связано, по-видимому, с эффектом Яна-Теллера, весьма характерного для комплексов двухвалентного железа.

σ -Поляризованная полоса поглощения 12350 см^{-1} вызвана присутствием в берилловой структуре ионов Fe^{2+} в четвертой координации. Одной из возможных позиций ионов Fe_4^{2+} может быть Ве-тетраэдр. Однако теоретический расчет параметров мессбауэровских (ядерные гамма-резонансные — ЯГР) спектров [18] показывает предпочтительное расположение иона Fe_4^{2+} в интерстиции между двумя бериллиевыми тетраэдрами. Координационный мотив этой позиции показан на рис. 12: четыре иона кислорода, принадлежащие попарно Ве-тетраэдрам, образуют плоский прямоугольник (почти квадрат), параллельный оси *c*.

Полоса поглощения 12350 см^{-1} может быть интерпретирована двояко исходя из двух возможных вариантов положения ионов Fe_4^{2+} в структуре берилла. Если ионы Fe^{2+} входят в Ве-тетраэдры, то даже при учете сильного искажения в низкой симметрии этой позиции (D_2) полоса поглощения 12350 см^{-1} вряд ли может быть приписана разрешенным по спине $d-d$ -переходам (${}^5E \rightarrow {}^5T_2$) в ионах Fe_4^{2+} (предположение М. И. Самойловича и др.). При таком варианте вхождения ионов Fe^{2+} в структуру с $d-d$ -переходами можно связать проявляющуюся в области 4800 см^{-1} широкую π -поляризованную полосу поглощения, коррелирующуюся по интенсивности с полосой 12350 см^{-1} . Последнюю же можно приписать переходам с переносом заряда $\text{Fe}_4^{2+} \rightarrow \text{Fe}_6^{3+}$, что хорошо согласуется с поляризацией полосы 12350 см^{-1} , так как Ве-тетраэдры и Al-октаэдры имеют общие ребра (см. рис. 12), и орбитали расположенных в них разнозарядных ионов железа могут перекрываться в направлении, перпендикулярном оси c .

Е случае если ионы Fe_4^{2+} входят в интерстициальные пустоты между Ве-тетраэдрами полоса поглощения 12350 см^{-1} в оптических спектрах может быть обусловлена разрешенным по спине $d-d$ -переходами в квадратных комплексах Fe^{2+} . Аналогичная ситуация наблюдается, например, в джиллеспите [29], в структуре которого плоские группы FeO_4 имеют симметрию D_{4h} , т. е. близкую к локальной симметрии предполагаемых интерстициальных комплексов Fe^{2+} в структуре берилла. В соответствии со схемой электронных переходов в таких комплексах σ -поляризованную полосу 12350 см^{-1} в спектрах бериллов можно приписать переходам ${}^5A_{1g} \rightarrow {}^5B_{2g}$, а связанную с ней полосу $\sim 4800\text{ см}^{-1}$ — переходам ${}^5A_{1g} \rightarrow {}^5B_{2g}$. π -Поляризованная полоса поглощения $\sim 14300\text{ см}^{-1}$, ответственная за синюю окраску некоторых железосодержащих бериллов, приписана электронным переходам с переносом заряда между ионами Fe_6^{2+} (Al-позиции) и ионами Fe^{3+} , входящими в тригонально-призматические интерстиции между Al-октаэдрами (см. рис. 12).

Четкий дихроизм этой полосы и ее энергия весьма характерны для полос переноса заряда, возникающего между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} в смежных октаэдрических позициях, когда межионные расстояния $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ не превышают $0,30-0,35\text{ нм}$. Расстояния между позициями ионов Al^{3+} в структуре берилла значительно больше ($0,46\text{ нм}$), вследствие чего перенос заряда между разновалентными ионами железа, находящимися в ближайших (вдоль оси c) алюминиевых позициях ($\text{Fe}_6^{2+} \rightarrow \text{Fe}_6^{3+}$), должен иметь большую энергию возбуждения и относительно невысокую интенсивность из-за слабой делокализации d -электрона в основном (невозбужденном) состоянии пары $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$. Б. М. Лоуэфлер и др. с переносом заряда $\text{Fe}_6^{2+} \rightarrow \text{Fe}_6^{3+}$ связывают π -поляризованную, обычно проявляющуюся в виде плеча на краю полосы $12100-10500\text{ см}^{-1}$ полосу в области 16100 см^{-1} , обуславливающую окраску некоторых аквамарин. Их мы относим к аквамаринам III типа (см. рис. 13).

Как уже отмечалось, среди исследованных образцов гелиодоров

по характеру окраски выделяются два типа. Первый, представленный довольно крупными желтыми и зеленовато-желтыми кристаллами забайкальских и украинских бериллов, характеризуется довольно интенсивным практически неполяризованным краем коротковолнового поглощения и интенсивной σ -поляризованной полосой 12350 см^{-1} . Гелиодоры II типа, представленные мелкими густо-желтыми до оранжевого кристаллами из одного месторождения Вост. Сибири, отличаются очень интенсивным дихроизмом $\pi > \sigma$. π -Поляризованные полосы поглощения $\sim 14300\text{ см}^{-1}$, 12100 см^{-1} и 10500 см^{-1} в спектрах гелиодоров II типа резко преобладают над σ -поляризованной полосою 12350 см^{-1} .

Гелиодоровая окраска полностью исчезает при нагревании кристаллов до 700 К на воздухе, в атмосфере водорода, инертных газов, а также в водной среде. После термообработки кристаллы становятся бесцветными или приобретают голубые (синие) оттенки различной интенсивности. Этот давно известный факт позволил высказать предположение об изменениях валентности ионов железа, входящего в структуру берилла, в частности, о восстановлении ионов Fe^{3+} до двухвалентного состояния в процессе термообработки кристаллов. Экспериментальным подтверждением этого предположения является наблюдаемый в результате термообработки (особенно в атмосфере водорода) рост полос оптического поглощения $\sim 12350\text{ см}^{-1}$, 12100 см^{-1} и 10500 см^{-1} , обусловленных, как показано выше, присутствием в структуре ионов Fe^{2+} в двух неэквивалентных структурных позициях.

В ряде работ [18 и др.] процесс восстановления $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ доказан мессбауэровским изучением бериллов. В частности, Д. Прайс и др. отмечают факт восстановления железа при 873 К как в октаэдрических, так и в тетраэдрических позициях берилловой структуры (увеличение интенсивностей внешнего и внутреннего квадрупольного дублета ионов Fe^{2+} в ЯГР-спектрах), причем отмечено, что восстановление $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ в четверной координации шло заметно интенсивнее.

Для природных желтых бериллов при их термообработке (термообесцвечивании) возможны оба варианта восстановления ионов железа — $\text{Fe}_4^{3+} \rightarrow \text{Fe}_4^{2+}$ и $\text{Fe}_6^{3+} \rightarrow \text{Fe}_6^{2+}$, однако в зависимости от типа изоморфных замещений в бериллах в различных образцах гелиодоров реализуется тот или иной (или оба вместе) процесс восстановления $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

Исследования УФ-спектров поглощения украинских и забайкальских бериллов [10, 18] показали, что для всех изученных образцов характерно присутствие в их структурах широких и очень интенсивных ($k=150-300\text{ см}^{-1}$) полос поглощения в области $37000-50\,000\text{ см}^{-1}$, наиболее сильно проявляющихся в π -поляризации. Интенсивность этих полос оставалась неизменной в пределах точности измерений при прогреве образцов до 700 К . Характерно также, что их интенсивность в гелиодорах была значительно ниже,

чем в некоторых бесцветных и голубых бериллах, т. е. эти полосы не повлияли на гелиодоровую окраску в изученных кристаллах.

Температурное поведение указанных УФ-полос поглощения (их интенсивность и ширина практически не изменялись при охлаждении кристаллов до 77 К), а также термическая устойчивость в совокупности с данными ЭПР позволяют приписать их переносу заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ и считать, что процесс восстановления $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, приводящий к исчезновению желтой окраски в гелиодорах I типа, не затрагивает октаэдрические комплексы Fe^{3+} . Об этом же свидетельствует и наблюдаемый в этом случае преимущественный рост интенсивности полосы 12300 см^{-1} ($E \perp c$) по сравнению с полосами $12100\text{—}10500\text{ см}^{-1}$ в результате термической обработки. В оптических спектрах гелиодоров I типа край коротковолнового поглощения изменяет свою крутизну в результате термообработки кристаллов; в аквамаринах и бесцветных бериллах подобный эффект не фиксируется [10]. Эти наблюдения позволяют утверждать, что коротковолновое поглощение в спектрах гелиодоров I типа, кроме полос переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, включает еще одну полосу поглощения, расположенную над длинноволновым крыле полосы $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ и обуславливающую желтую окраску (или желтый оттенок в окраске) кристаллов и их слабый дихроизм в коротковолновой части видимого диапазона спектра. Именно эта «гелиодоровая» полоса поглощения отжигается при 700 К, что и приводит к термообесцвечиванию собственно гелиодоров I типа или появлению голубой «остаточной» окраски в зеленых бериллах за счет полосы поглощения ионов Fe^{2+} в области $12100\text{—}10500\text{ см}^{-1}$ ($E \parallel c$).

Обратная связь «гелиодоровой» полосы поглощения в области $31000\text{—}36000\text{ см}^{-1}$ с σ -полосой поглощения $\sim 12350\text{ см}^{-1}$ позволяет приписать ее переносу заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, возникающему при вхождении ионов Fe^{3+} в Ве-тетраэдры (или в интерстиции между ними).

Оранжевые гелиодоры II типа, обладающие интенсивным дихроизмом (см. рис. 13) в результате прокаливании при 670 К приобретают густо-синюю окраску. Поглощение в коротковолновой части видимого диапазона спектра при этом резко уменьшается, а интенсивность полос поглощения в ближней ИК-области (14300 см^{-1} и $12100\text{—}10500\text{ см}^{-1}$), связанных, как показано выше, с содержанием в образце ионов Fe^{2+} , сильно увеличиваются. Это свидетельствует об увеличении содержания ионов Fe^{2+} в результате термообработки образцов. Об увеличении концентрации ионов Fe^{2+} в гелиодорах II типа в результате прокаливании при 670 К свидетельствуют данные их мессбауэровского исследования.

На основе комплексного оптико-спектроскопического и мессбауэровского исследований описываемых образцов было высказано предположение о восстановлении ионов железа в октаэдрических (алюминиевых) позициях [18]. Однако более убедительным представляется иной вариант: термическое восстановление $F^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$

значительно легче реализуется в интерстициальных позициях, в данном случае — в тригонально-призматических интерстициях между Al-октаэдрами.

Поскольку интенсивная оранжевая окраска гелиодоров II отжигается параллельно с термическим восстановлением ионов Fe^{3+} до двухвалентного состояния, вполне логично связать интенсивное коротковолновое поглощение в оптических спектрах с ионами Fe^{3+} именно в этих позициях берилловой структуры. Характерная схема абсорбции и высокая интенсивность коротковолнового поглощения позволяют объяснить его как полосу переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ в комплексах FeO_6 . Незначительная концентрация тетраэдрических комплексов железа в таких бериллах подтверждается аномально низкой для железосодержащих разностей интенсивностью полосы поглощения 12350 см^{-1} (σ -поляризация), не изменяющейся в процессе термообработки кристаллов.

Вполне вероятно, что в некоторых гелиодорах могут присутствовать и соответственно влиять на окраску оба центра гелиодоровой окраски — Fe_4^{3+} и Fe_6^{3+} . К таким образцам по-видимому, относится золотистый берилл Д. Вуд, К. Нассау, поскольку в нем в результате термической обработки возросло содержание как Fe_4^{2+} (в интерпретации авторов — $Fe_{кан.}^{2+}$), так и Fe_6^{2+} . О влиянии ионов Fe_6^{3+} на окраску этого берилла свидетельствует также наличие сильного дихроизма коротковолнового края поглощения.

Узкие полосы поглощения, связанные с запрещенными по спину электронными переходами в ионах Fe^{3+} и Fe^{2+} , не оказывают сколько-нибудь заметного влияния на окраску бериллов и поэтому здесь не рассматриваются.

В обобщенном виде параметры хромофорных центров в железосодержащих бериллах приведены в табл. 3.

Среди природных бериллов, кроме гелиодоров, аквамарин и зеленых бериллов, большой интерес как ювелирный материал представляют розовые разности (морганиты или воробьевиты), добываемые преимущественно на о. Мадагаскар, в США и Бразилии [11]. Окраска воробьевитов бледно-розовая, розовая, персиковая и т. п.

Неполяризованные оптические спектры поглощения воробьевита из Мадагаскара приведены на рис. 15. Как видно из этого рисунка, окраска воробьевита обусловлена слабой широкой полосой поглощения сложной формы с двумя нечетко выраженными максимумами в области $\sim 18500\text{ см}^{-1}$ и $\sim 20600\text{ см}^{-1}$. В поляризованных оптических спектрах розового морганита установлено четыре слабых по интенсивности полосы поглощения; некоторые из них ($\approx 18000\text{ см}^{-1}$, $\sim 18500\text{ см}^{-1}$ и 20200 см^{-1}) близкие по спектральному положению к полосам в спектре воробьевита на рис. 15 (полоса $\sim 28200\text{ см}^{-1}$ проявляется вне пределов исследованного нами спектрального диапазона). Полосы поглощения в спектре морганита Д. Л. Вуд и К. Нассау предположительно относят к

Полоса поглощения, см ⁻¹	Хромоформный центр	Электронный переход	Характер изоморфизма	Цветовая разновидность, обусловленная данным хромоформным центром*
12100—10500 ($E \parallel c$)	Fe_6^{2+}	${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$	$Al_6^{3+} \rightarrow Fe_6^{3+} + R_K^+$	Аквамарин I
12350 ($E \perp c$)	Пара $Fe_4^{2+} - Fe_6^{3+}$ или Fe_{4f}^{2+}	Перенос заряда $Fe_4^{2+} \rightarrow Fe_6^{3+}$ или ${}^5A_{1g} \rightarrow {}^5B_{1g}$	$Be_4^{2+} \rightarrow Fe_4^{2+}$ или $Be_4^{2+} \rightarrow Fe_{4f}^{2+} + V_{Be}$	Окраски не вызывает
14300 ($E \parallel c$)	Пара $Fe_6^{2+} - Fe_{6f}^{3+}$	Перенос заряда $Fe_6^{2+} \rightarrow Fe_{6f}^{3+}$	$2Al_6^{3+} \rightarrow Fe_6^{2+} + Fe_{6f}^{3+} + R_K^+$	Аквамарин II
16100 ($E \parallel c$)	Пара $Fe_6^{2+} - Fe_6^{3+}$	Перенос заряда $Fe_6^{2+} \rightarrow Fe_6^{3+}$	$2Al_6^{3+} \rightarrow Fe_6^{3+} + Fe_{6f}^{3+} + R_K^+$	Аквамарин III
28000—37000	Fe_4^{3+}	Перенос заряда $O^2- \rightarrow Fe_4^{3+}$	$Be_4^{2+} \rightarrow Fe_4^{3+} + H_K$	Гелиодор I
39300—46000 ($E \parallel c$)	Fe_6^{3+}	Перенос заряда $O^2- \rightarrow Fe_6^{3+}$	$Al_6^{3+} \rightarrow Fe_6^{3+}$	Гелиодор II

* Зеленая окраска различных оттенков обусловлена комбинациями «гелиодоровых» и «аквамарининовых» центров окраски

спин-запрещенным переходам в ионах Mn^{2+} в нескольких структурных положениях, включая и каналные полости. Однако, по нашему мнению, энергия, форма и ширина этих полос поглощения более соответствует разрешенным по спину переходам ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ в ионах Mn^{3+} в октаэдрических позициях. По-видимому, часть примесных ионов марганца (о присутствии в структуре морганитов ионов Mn^{2+} свидетельствуют, по А. Эдгару и Е. Вэнсу, данные ЭПР) входит в решетку в трехвалентной форме, изоморфно замещающая ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях. Расщепление полосы поглощения ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ на две компоненты (~ 18500 см⁻¹ и ~ 20600 см⁻¹) может быть связано с тригональным искажением Al -октаэдров, частично снимающим вырождение возбужденного уровня ${}^5T_{2g}$.

Чрезвычайно редким драгоценным камнем, представленным, по-видимому, пока единичными находками кондиционных кристаллов, является интенсивно окрашенный красный берилл из месторождения Топаз Маунтин, шт. Юта, США. Имеются сведения о находке мелких (1—5 мм) малиново-красных кристаллов берилла в риолитовых полостях на западном склоне Блэк Рейндж, шт. Нью-Мексико, США [36].

Цвет камня визуально определяется как густо-малиново-красный, вишнево-красный и розово-красный.

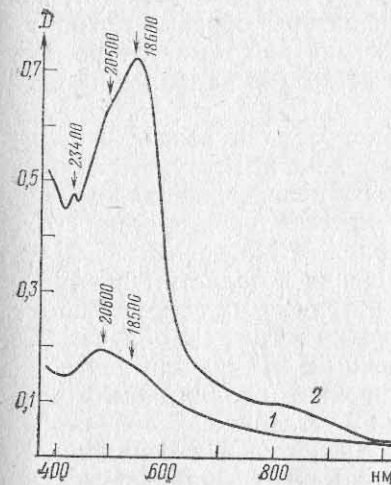


Рис. 15. Оптические спектры поглощения марганецсодержащих бериллов:

1 — бледно-розовый морганит из Мадагаскара (толщина обр. ~ 5 мм); 2 — розово-красный берилл из месторождения Топаз Маунтин, шт. Юта, США (толщина обр. $\sim 0,5$ мм)

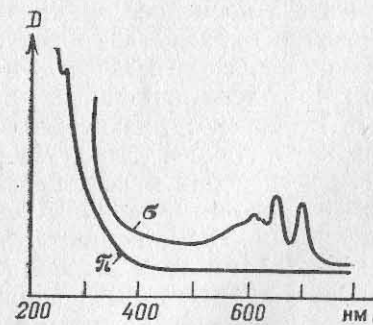


Рис. 16. Поляризованный оптический спектр поглощения густо-синего берилла из месторождения Максис.

По К. Нассау и Б. Прескотт

Полученный нами спектр поглощения красного берилла из Топаз Маунтин приведен на рис. 15. Спектральное положение, форма и особенно интенсивность полос поглощения 18600 см^{-1} и 20500 см^{-1} в спектре красного берилла свидетельствуют о том, что они обусловлены спин-разрешенными переходами ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ в ионах Mn^{3+} . В корунде, например, где ионы Mn^{3+} также замещают ионы Al^{3+} в тригонально искаженных октаэдрах, аналогичные полосы поглощения проявляются при 18700 см^{-1} и 20600 см^{-1} . Слабая узкая полоса поглощения $\sim 23400\text{ см}^{-1}$ обусловлена запрещенными по спине переходами в ионах Mn^{3+} .

В заключение коротко остановимся на природе окраски еще одной весьма редкой цветовой разновидности берилла — максис-берилла. Этот самоцвет обнаружен пока в единственной точке земного шара — на месторождении Максис (шт. Минас-Жераис, Бразилия), которое начало разрабатываться в 1917 г. Было добыто, огранено и продано некоторое количество синих бериллов, которые первоначально были приняты за обычные аквамарины. Однако после того как выяснилось, что окраска камней разрушается при дневном свете, добыча бериллов была прекращена, и месторождение с тех пор не разрабатывается.

Окраска максис-бериллов изменяется от голубой до густо-синей, однако, в отличие от обычных аквамарин, максис-берилл имеет обратную схему абсорбции — синий при $E \perp c$ и бесцветный при $E \parallel c$. Окраска обусловлена сериями узких интенсивных σ -поляризованных линий поглощения в области $500\text{—}700\text{ нм}$ (рис. 16), количество которых при понижении температуры образца доходит до 15, хотя, как видно из рисунка, при комнатной температуре достаточно отчетливо проявляются только несколько наиболее интенсивных линий.

Интерес к природе окраски максис-берилла возрос в связи с тем что в последнее время в продажу начали поступать бериллы, имеющие окраску явно искусственного происхождения, по схеме дихроизма, спектрам поглощения и нестабильности весьма близкую к окраске природных максис-бериллов. По данным К. Нассау и Б. Е. Прескотт, узкие линии поглощения в области $500\text{—}700\text{ нм}$, близкие по общей конфигурации к спектральному положению к линиям в спектрах максис-бериллов, можно получить, облучая некоторые природные бериллы рентгеновскими, гамма- или нейтронными лучами. Такие искусственно окрашенные бериллы были названы бериллами типа максис [39]. Было установлено, что «максис-центры» не могут быть получены в синтетических бериллах. Это вместе с явно эквидистантным расположением линий поглощения максис-центра в оптических спектрах ($\Delta\nu = 1000\text{ см}^{-1}$) свидетельствует о том, что такие центры возникают на примесных молекулах или молекулярных ионах. Данные ЭПР позволили предположить, что ими могут быть свободные радикалы CO_3^{2-} или HCO_3^- , которые под воздействием жесткой радиации разрушаются по схеме: $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_3^- + e^-$ или $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{CO}_3^-$; последняя реакция пред-

ставляется более предпочтительной, при учете того что параллельно с образованием максис-центров CO_3^- происходит образование атомарного водорода $\text{H}^\bullet$, фиксируемое методом ЭПР. Л. О. Андерсон, изучавший подобные бериллы методом ЭПР, пришел к выводу о существовании двух типов максис-центров, несколько отличающихся по оптико-спектроскопическим параметрам. Если в классических максис-бериллах из Бразилии центром окраски были CO_3^- , то в бериллах типа максис, описанных в 1973 г. из неизвестного месторождения, красящие центры представлены свободными радикалами $\text{NO}^\bullet$.

Возникновение центров окраски CO_3^- в синих бериллах из месторождения Максис, обусловлено, вероятно, воздействием природной радиации в течение геологического периода времени. К. Нассау [39] считает, что максис-центры возникли в таких бериллах из-за особых генетических условий роста, поскольку при последующем облучении бериллов из рудника Максис первоначальная их синяя окраска не воспроизводится, и кристаллы приобретают зеленую окраску.

ИЗУМРУД

Одним из наиболее эффектных по цвету и высоким по стоимости самоцветом с давних времен является хромокрашенная ярко-зеленая разновидность берилла — изумруд, совершенные кристаллы которого, как уже отмечалось, относятся к камням первого порядка и в настоящее время превосходят по стоимости даже алмаз.

Коренные месторождения изумруда относятся к трем генетическим классам: пегматитовому (миароловые микроклиновые пегматиты), пневматолит-гидротермальному (слюдитовые грейзены) и гидротермальному (телетермальные кальцитовые и пирит-альбитовые жилы) [11]. К месторождениям первого класса относятся проявления изумруда в США и Норвегии; наиболее широко распространены месторождения второго класса, такие месторождения находятся в СССР (Урал), Зимбабве, Южной Африке, Египте и Индии. Третий генетический класс представлен знаменитыми месторождениями Колумбии — Мюзо, Коскец и Чивор.

Глубокая, не изменяющаяся с изменением освещения окраска изумрудов во все времена привлекала внимание естествоиспытателей и историков, художников и поэтов. Даже если отвлечься от поэтических описаний богатейшей палитры тонов и оттенков изумруда, которыми в последнее время изобилуют популярные издания о драгоценных камнях, необходимо констатировать, что результаты детальных минералогических наблюдений довольно определенно указывают на специфичность окраски изумрудов из различных месторождений. Характерным признаком уральского изумруда

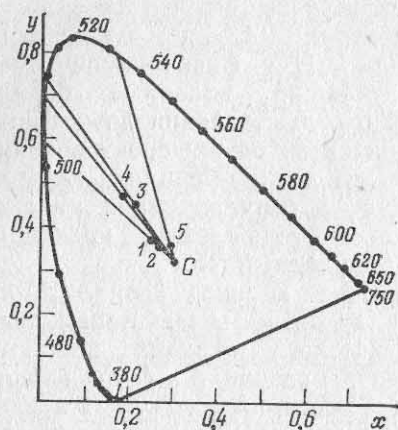


Рис. 17. Положение точек цветности изумрудов на цветовой диаграмме: 1 — Болгария; 2 — Казахстан; 3 — Урал; 4 — Колумбия; 5 — Египет

изумруды из Казахстана (2) и Болгарии (1) отличаются синеватым (голубоватым) оттенком.

Следует отметить, что окраска изумрудов существенно зависит от направления распространения света через кристалл (явление дихроизма). Когда свет распространяется вдоль оси кристалла, в окраске проявляются отчетливые желтые оттенки, а при распространении света перпендикулярно оси c цвет изумруда становится голубовато-зеленым. Эти различия в окраске особенно хорошо видны при освещении кристалла поляризованным светом. Так, окраска голубовато-зеленого изумруда на месторождения Чивор (Колумбия) характеризуется волной преобладающего цветового тона λ_h , равной 530 нм для σ -поляризации ($E \perp c$) и 500 нм для π -поляризации ($E \parallel c$), т. е. тональность окраски изменяется на 30 нм от желто-зеленой до голубовато-зеленой.

Указанный дихроизм изумруда обусловлен главным образом поляризационными свойствами полос поглощения ионов Cr^{3+} , которые изоморфно замещают ионы Al^{3+} в октаэдрах структуры берилла. На рис. 18 показаны поляризованные спектры оптического поглощения образца из месторождения Чивор. Основной особенностью спектров является наличие двух интенсивных широких полос поглощения в видимом диапазоне, характерных для всех Cr^{3+} -окрашенных соединений. Наличие тригонального искажения Cr^{3+} -октаэдров (локальная симметрия D_3) приводит к расщеплению возбужденных уровней, ${}^4T_{2g}$ и ${}^4T_{1g}$, ионов Cr^{3+} , причем переходы с основного уровня на подуровни расщепления разрешены для разных поляризаций, что и проявляется в оптических спектрах.

Как видно из рис. 18, для π -поляризации более длинноволновая полоса поглощения T_Δ (вернее, ее π -компонента) в области

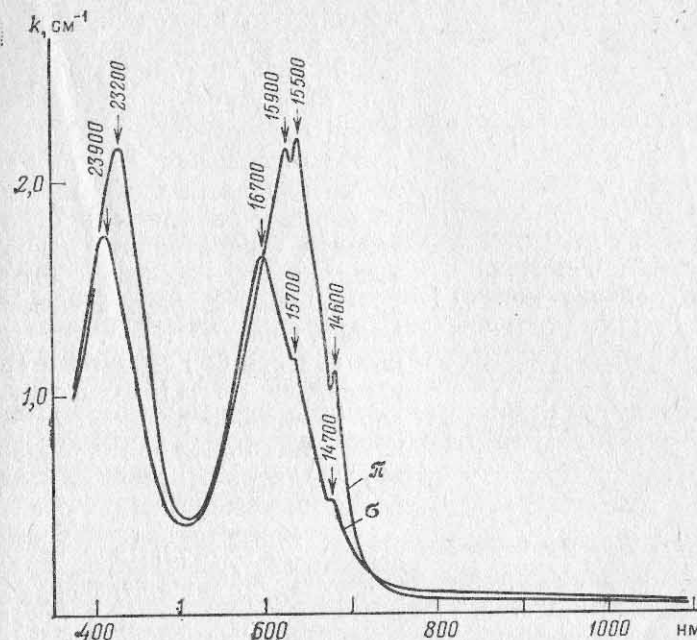


Рис. 18. Поляризованные оптические спектры поглощения голубовато-зеленого изумруда из месторождения Чивор (Колумбия)

$\sim 15900 \text{ см}^{-1}$ заметно преобладает по интенсивности над коротковолновой T_F -полосой в области $\sim 23200 \text{ см}^{-1}$, тогда как в σ -поляризации наблюдается обратная картина: T_F -полоса более интенсивная, чем полоса T_Δ . Вместе с заметной разницей в положении полос поглощения при разных поляризациях это приводит к смещению «центра тяжести» области пропускания в зеленой части спектра и довольно существенному изменению ее конфигурации, а следовательно, и к изменению тональности окраски*.

Естественно, что сильный дихроизм изумрудов необходимо учитывать при объективном измерении цвета и его сопоставлении для образцов из различных месторождений или разной сортности. Так, приведенные выше значения цветовых координат изумрудов (см. рис. 17) были рассчитаны из спектров, измеренных в неполяризованном свете на образцах одинаковой толщины (3,0 мм) в срезе, параллельном оси c .

Кроме полос поглощения ионов Cr^{3+} , в спектрах природных изумрудов часто присутствуют полосы в ближней ИК-области (800—1000 нм), аналогичные описанным ранее полосам в спектрах

* В случаях проявления в оптических спектрах изумрудов полосы поглощения ионов Fe^{2+} (см. ниже) последняя оказывает заметное влияние на плеохроизм, усиливая в π -поляризации голубые тона (аквамариновая компонента окраски).

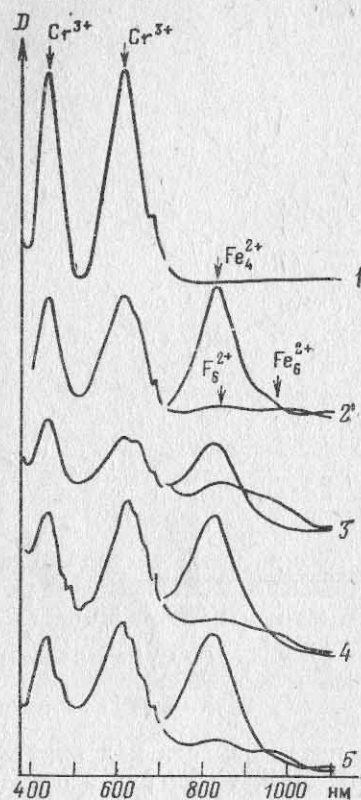


Рис. 19. Оптические спектры поглощения изумрудов из различных месторождений:
1 — Колумбия; 2 — Урал; 3 — Египет; 4 — Казахстан; 5 — Болгария

центров и ионов Cr^{3+} определяют появление тех или иных оттенков в окраске изумрудов. Кроме того, если абстрагироваться от содержания примеси трехвалентного хрома в изумрудах, которое может колебаться в достаточно широких пределах для кристаллов из одного месторождения, следует заметить, что присутствие в изумрудах определенных хромоформных комплексов железа (или определенных их комбинаций) как раз и может рассматриваться как отличительный, типоморфный признак изумрудов данного месторождения. Действительно, как уже отмечалось, соотношение σ - и π -поляризованных полос поглощения, связанных с ионами Fe_4^{2+} и Fe_6^{2+} , существенно различается для образцов из различных месторождений (см. рис. 19). Так, если в спектре уральского изумруда

обычных железосодержащих бериллов и обусловленные примесью ионов Fe_4^{2+} и Fe_6^{2+} . Как видно из рис. 19, в спектрах изученных изумрудов соотношение интенсивностей полос поглощения Fe_4^{2+} и Fe_6^{2+} различно для разных образцов. Таким образом, в зависимости от относительной концентрации ионов Cr^{3+} , «железистых» центров окраски и других хромоформных центров (возможно, ионов V^{3+} , Ti^{3+} , Mn^{3+} , дырочных центров O⁻) оптические спектры изумрудов могут быть специфичны для каждого образца или образцов из какого-либо месторождения, обуславливая отмеченные выше особенности их окраски.

Среди изумрудов наиболее «железистыми» являются уральские кристаллы: в их оптических спектрах полоса поглощения $12\,350\text{ см}^{-1}$ даже превосходит по интенсивности полосы поглощения ионов Cr^{3+} . В то же время колумбийские изумруды отличаются очень низкой интенсивностью полос поглощения ионов железа, а в спектрах поглощения образцов из месторождения Чивор эти полосы вообще не фиксируются.

В этой связи весьма существенно, какие именно из хромоформных комплексов железа, а точнее — какие комбинации «железистых»

σ -полоса $12\,350\text{ см}^{-1}$ почти на порядок превышает по интенсивности π -полосу $12\,100\text{—}10\,500\text{ см}^{-1}$, то в нубийском (египетском) изумруде интенсивность σ - и π -полос соизмерима. В исследованном нами образце из месторождения Мюз, так же как и в образце из месторождения Чивор (см. выше), полосы поглощения в ближней ИК-области вообще не наблюдаются.

Следует отметить также некоторые отличия в относительной интенсивности T_Δ - и T_F -полос поглощения ионов Cr^{3+} в спектрах образцов из различных месторождений, которые в общем случае обуславливают положение и общую конфигурацию области пропускания, то есть тональность окраски. В том случае когда T_Δ -полоса превышает по интенсивности T_F -полосу, область пропускания несколько смещается в коротковолновую часть спектра, и изумруды приобретают синеватый оттенок (изумруды из Болгарии и Казахстана). При равной или близкой интенсивности T_Δ - и T_F -полос изумруды имеют ярко-зеленый цвет (образец из Мюз) или приобретают слабый желтоватый оттенок (уральский изумруд). Явное преобладание по интенсивности T_F -полосы поглощения приводит к появлению отчетливых желтых оттенков в окраске.

Как показывают многочисленные экспериментальные данные, T_Δ -полоса в неполяризованных спектрах изумрудов всегда интенсивнее, чем полоса T_F . Поэтому в тех случаях, когда $I_{T_F} > I_{T_\Delta}$ (см. спектры обр. 2 и 3, рис. 19), можно говорить о влиянии других примесных центров, поглощение которых «усиливает» интенсивность полосы T_F .

Сопоставляя с учетом вышеприведенных данных оптические спектры исследованных образцов на рис. 19, можно сделать следующие выводы.

1. Образец уральского изумруда характеризуется наибольшей концентрацией центров Fe_4^{2+} , что позволяет отнести его, в соответствии с характером изоморфного вхождения железа в берилловую структуру, к *l*-типу. В этом же образце фиксируется наименьшее содержание центров Fe_6^{2+} , что характерно для гелиодоров I типа. Возможно, что часть ионов железа в четверной координации (на месте бериллия или в интерстиции) находится в трехвалентной форме, с чем связано возникновение полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}_4^{3+}$ и, соответственно, усиление коротковолновой хромовой полосы T_F , приводящее к появлению желтых оттенков в окраске.

2. Полоса переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}_4^{3+}$, судя по конфигурации спектра, оказывает существенное влияние на тональность окраски образца изумруда из Египта, обуславливая его желтовато-зеленый цвет. Тем не менее, этот изумруд отличается относительно высокой концентрацией центров Fe_6^{2+} , в связи с чем исследованный образец можно отнести к *of*-типу бериллов.

3. В образцах из Казахстана и Болгарии относительная концентрация хромоформных центров Fe_4^{2+} и Fe_6^{2+} (полосы

$\sim 12350 \text{ см}^{-1}$, $E \perp c$ и $12100\text{—}10500 \text{ см}^{-1}$, $E \parallel c$) весьма близка, что определяет сходство их цветовых характеристик. Преобладание центров Fe_4^{2+} позволяет отнести их к *то*-бериллам. Усиление голубых оттенков в окраске этих изумрудов по сравнению, например, с чисто хромовым изумрудом из Мюзю обусловлено наличием в ИК-области их спектров π -поляризованных полос поглощения ионов Fe_6^{2+} $12100\text{—}10500 \text{ см}^{-1}$, являющихся причиной голубой окраски аквамаринов I типа.

В изумрудах подобного типа из Замбии, характеризующихся синевато-зеленой окраской, очень высоким показателем преломления ($N_o=1,592$ и $N_e=1,602$) и необычным плеохроизмом (от синего при $E \parallel c$ до желто-зеленого при $E \perp c$), по данным К. Шметцера и Г. Банка, содержится вдвое больше железа, чем в других зеленых замбийских изумрудах при тех же содержаниях хрома и ванадия. Авторы предлагают рассматривать данную разновидность как промежуточную между изумрудом и аквамарином.

4. Отсутствие или весьма незначительное содержание «железистых» центров окраски — характерная отличительная черта колумбийских изумрудов.

Таким образом, исследованные образцы изумрудов из различных месторождений отличаются по относительной концентрации различных «железистых» центров, что, во-первых, обуславливает определенные отличия их цветовых характеристик, а во-вторых, может рассматриваться как типоморфный их признак.

Вполне вероятно, что на тональность окраски изумрудов могут оказывать влияние и другие примесные ионы, в том числе и «нехромофорные», роль которых сводится к изменению параметров (размеров и локальной симметрии) Cr^{3+} -содержащих полиэдров в берилловой структуре. В частности, такое влияние может оказывать магний, повышенное содержание которого отмечается в некоторых изумрудах, например в уральских. Это предположение основывается на результатах сравнительного оптико-спектроскопического исследования изумрудов и Ве-кордиерита, содержащего до 0,5 % хрома. Вследствие больших размеров октаэдрических позиций в структуре Ве-кордиерита (промежуточных между $\text{M} - \text{O}_6$ в берилле и кордиерите) полосы поглощения ионов Cr^{3+} в оптическом спектре последнего сдвинуты в длинноволновую область спектра примерно на 500 см^{-1} , что обуславливает усиление желтых тонов в окраске Ве-кордиерита. Подобное влияние на положение полос поглощения ионов Cr^{3+} в изумрудах могут оказывать, вероятно, и другие примеси — железо, титан, марганец, кальций, скандий, входящие в октаэдрические позиции берилловой структуры, особенно в случае кластерного распределения примесных ионов ($\text{Cr} - \text{Fe}$, $\text{Cr} - \text{Mg}$, $\text{Cr} - \text{Ti}$), весьма характерного для природных кристаллов.

Описывая природу окраски изумрудов, нельзя хотя бы кратко не остановиться на так называемых бесхромистых «изумрудах» из месторождения Салининха, которое сравнительно недавно было

открыто в Бразилии, шт. Байя. Небольшие кристаллы (до $3 \times 4 \text{ мм}$) ванадийсодержащего берилла («изумруда») найдены в докембрийских измененных доломитах и возникших в результате их разрушения каолинах. Характерной их особенностью являются необычно высокие показатели преломления ($N_g=1,592\text{—}1,595$; $N_p=1,584\text{—}1,586$), отсутствие в составе хрома и наличие примесей ванадия, магния, натрия и калия. Кроме того, в кристаллах постоянно присутствуют включения кальцита, талька, флогопита и корунда, проявляется отчетливый дихроизм. Аналогичные по окраске и плеохроизму кристаллы синтетического ванадийсодержащего «изумруда» могут быть выращены как методом раствора в расплаве, так и гидротермальным способом. V-содержащие бериллы из Бразилии фигурируют на мировом рынке под названием «изумруды», и отличие их от настоящих хромсодержащих изумрудов является одной из задач геммологической диагностики. Несмотря на то что цвет этих «изумрудов» весьма близок к окраске истинных хромсодержащих изумрудов, содержание примеси хрома в них составляет всего 0,0003 %, тогда как минимальное содержание хрома в бериллах, необходимое для визуального установления изумрудной окраски в образцах толщиной 2 см, составляет 0,0012 %, что в четыре раза больше, чем в «изумрудах» из Саланинхи. Вместе с тем эти изумруды содержат от 0,1 до 3 % ванадия.

В этой связи А. Н. Тейлор предлагает подразделять ярко-зеленые разновидности берилла (изумруды) на два типа: 1) собственно хромистые изумруды и 2) изумруды, содержащие хром (в количестве, фиксируемым карманным спектроскопом), но включающие также ванадий или какие-либо иные хромофорные ионы или их комбинации, вызывающие зеленую окраску.

Спектры оптического поглощения бесхромистых «изумрудов» также отличаются от спектров обычных изумрудов (рис. 20). Несмотря на то что в спектрах тех и других проявляются по две широких интенсивных полосы поглощения в красной и фиолетовой областях спектра, энергии и относительные интенсивности полос совершенно отличны. Как отмечают Д. Л. Вуд и К. Нассау, наиболее важным отличием между ними является отсутствие узких R-линий хрома в спектре изумруда из Саланинхи. По их же данным, интенсивные полосы поглощения оптического спектра этого образца обусловлены разрешенными по спину электронными переходами ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (15300 см^{-1}) и ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ (25000 см^{-1}) в ионах

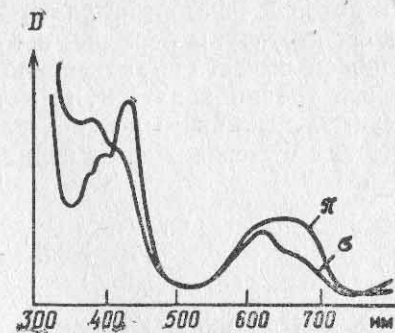


Рис. 20. Поляризованный оптический спектр поглощения густо-зеленого бесхромистого изумруда из месторождения Салининха (Бразилия)

V^{3+} , которые изоморфно замещают ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях структуры берилла, а тонкая структура спектра в коротковолновой области — запрещенными по спину переходами на синглетные уровни иона V^{3+} . Отметим, что такая интерпретация согласуется с данными по спектроскопическому исследованию синтетических V^{3+} -содержащих бериллов [28].

ХРИЗОБЕРИЛЛ

К драгоценным камням II порядка относится редкая хромсодержащая разновидность хризоберилла — александрит, который по стоимости лишь немногим уступает самым знаменитым камням — алмазу, изумруду, рубину и синему сапфиру. Широко признанными самоцветами являются прозрачные желтые и золотисто-желтые разновидности хризоберилла и особенно его опалесцирующая разновидность — цимофан.

Лучшими александритами считаются уральские, где кристаллы александрита встречаются совместно с изумрудом во флогопитовой зоне изумрудноносных жил (биотит-флогопитовые грейзены в ультраосновных породах) [11]. Ювелирные кристаллы александрита и хризоберилла встречаются в бериллоносных пегматитах Бразилии. Большое коммерческое значение имеют разработки александрита из аллювиальных россыпей Шри-Ланки, где встречаются камни густой оливково-зеленой окраски, а также крупные кристаллы желтовато-зеленого опалесцирующего цимофана. Весьма перспективны новые коренные месторождения александрита в Танзании.

Структура хризоберилла ($BeAl_2O_4$) представлена двумя типами октаэдров AlO_6 со средними межатомными расстояниями $Al_I-O=0,189$ нм и $Al_{II}-O=0,194$ нм. Al -октаэдры связаны общими ребрами в зигзагообразные цепочки, которые соединяются вместе тетраэдрами BeO_4 . Ионы Al^{3+} в структуре хризоберилла изоморфно замещаются ионами Fe^{3+} (до 6 % Fe_2O_3), Cr^{3+} , причем примесные ионы предпочтительно занимают более крупные Al -октаэдры. В хризобериллах из различных месторождений установлены примеси Mn , Zn , Co , Sn , Ga , Ti , Pb .

Цвет хризоберилла в зависимости от содержания железа и хрома изменяется от бесцветного (весьма редкого у природных образцов) до желтого, зеленовато-желтого, коричневатого-желтого для железосодержащих хризобериллов и от светло-зеленого, голубовато-зеленого, травяно-зеленого и изумрудно-зеленого у хромсодержащих разновидностей. Бесхромовые хризобериллы по цвету нередко напоминают некоторые цветовые разновидности хризолита (перидота), берилла, граната-демантоида. В описании знаменитого «хризоберилла Хоуп» отмечается, что по своему глубокому желтовато-зеленому оттенку он приближается к цвету перидота [25].

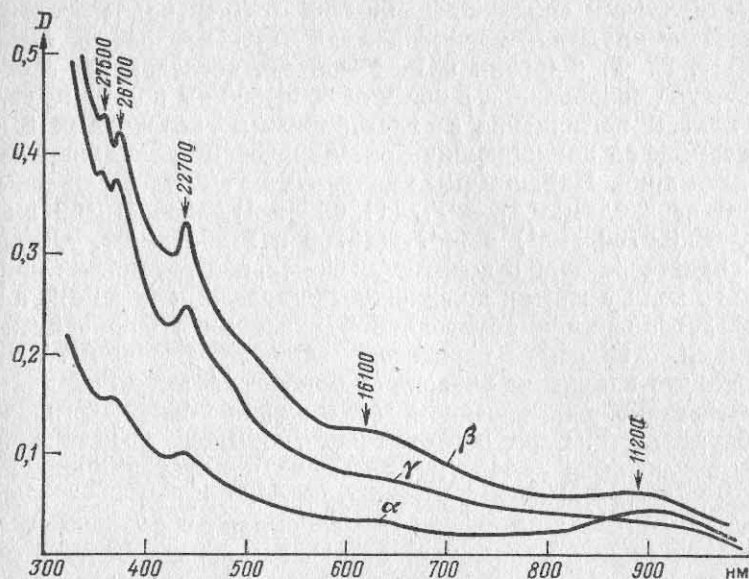


Рис. 21. Поляризованный оптический спектр поглощения зеленовато-желтого хризоберилла (Урал)

Уральские александриты, открытые в 1830 г. и ставшие в настоящее время редкостью до сих пор остались непревзойденными по яркости и контрастности цветовых переходов от голубовато-зеленого при дневном освещении до малинового или пурпурно-красного при искусственном свете.

Для александритов характерен яркий плеохроизм нередко различный в камнях из разных месторождений. К. Пейн описывает александрит из района Могок в Бирме, плеохроизм которого несколько отличается от плеохроизма уральских александритов: *Ng* — голубовато-зеленый, *Nm* — зеленый и *Np* — пурпурный при искусственном свете и тускло-красный при дневном. Известны бразильские александриты с плеохроизмом от темно-синего по *Ng* до розово-красного по *Np*.

Желтые и коричневатые-желтые железосодержащие хризобериллы также обладают плеохроизмом, выраженным в изменении интенсивности окраски — более темной по *Ng* и *Nm* светлой по *Np*.

По характеру оптических спектров поглощения хризобериллы достаточно четко разделяются на две группы, соответствующие железосодержащим бесхромовым разновидностям (собственно хризобериллам) и хромсодержащим хризобериллам, включая александриты.

На рис. 21 приведен поляризованный оптический спектр поглощения зеленовато-желтого уральского хризоберилла, содержащего ~2,8 % Fe_2O_3 и следы хрома. Окраска этого кристалла обус-

довлена полосами спин-запрещенных $d-d$ -переходов в ионе Fe^{3+} наложенных на длинноволновой край полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Е. Ф. Фаррелл и Р. Ньюхем, исследовавшие оптический спектр хризоберилла в области 300—500 нм при 77 К, связали узкие полосы поглощения с электронными переходами в ионах Fe^{3+} , изоморфно замещающих октаэдрически координированные ионы алюминия. Наблюдаемые полосы могут быть приписаны следующим переходам: ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ (11200 см^{-1}), $\rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ (16100 см^{-1}), $\rightarrow {}^4\text{A}_{1g}$, ${}^4\text{E}_g$ (22700 см^{-1}) и $\rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ (26700 и 27500 см^{-1}). Дихроизм полос свидетельствует о понижении локальной симметрии кристаллического поля в местах положения примесных ионов Fe^{3+} , а плеохроизм хризоберилла обусловлен в основном поляризационными свойствами полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Вполне очевидно, что изменение окраски от бледно-желтой до коричневатожелтой связано с повышением содержания окисного железа в хризобериллах. Г. Смит [25] отмечает повышение интенсивности полосы поглощения ~ 444 нм (22700 см^{-1}) в спектрах коричневых хризобериллов из россыпей Шри-Ланки.

В целом оптический спектр хризоберилла по положению полос поглощения весьма напоминает спектр зеленовато-желтого демантоида, также окрашенного ионами Fe^{3+} , что определяет сходство их окраски и возможности ошибки при их диагностике в изделиях. В частности, диагностическими в спектрах поглощения хризоберилла и демантоида являются, по Б. У. Андерсону, полосы 444 нм и 443 нм соответственно.

Весьма вероятно, что незначительная примесь хрома в железосодержащих хризобериллах, как и в демантоидах, усиливает зеленые тона окраски за счет усиления поглощения в области 560—600 нм, где проявляется полоса перехода ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ в ионах Cr^{3+} , входящих в структуру хризоберилла (см. ниже). В этом случае полоса поглощения ~ 16000 см^{-1} будет представлять собой суперпозицию полос поглощения ионов Cr^{3+} и Fe^{3+} .

«Александритовая» окраска хризобериллов, как уже отмечалось, обусловлена присутствием изоморфной примеси хрома. В уральских александритах содержание Cr_2O_3 обычно не превышает 0,40 вес. % [4], хотя, по В. Б. Уайту и др., «александритовый эффект» может наблюдаться только при 0,64 вес. % Cr_2O_3 и более. Вполне вероятно, что американскими исследователями изучались обогащенные железом александриты, у которых этот эффект выражен слабее и проявляется при относительно высоком содержании примеси хрома.

В оптическом спектре поглощения уральского александрита (рис. 22) четко проявляются две полосы поглощения, характерные для спектров Cr^{3+} -содержащих соединений и минералов [21]: длинноволновая полоса 17200—17800 см^{-1} связана с переходом ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$, коротковолновая полоса 24300—24500 см^{-1} — с переходом $\rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ в октаэдрически координированных ионах Cr^{3+} . По данным Л. Т. Свиридова и др. [24], псевдогексагональная деформация ок-

таэдра Al_2O_3 позволяет определить энергетическое состояние иона Cr^{3+} в александрите в приближении тригонального поля ($Dq=1760$ см^{-1} , $B=743$ см^{-1} , $C=3120$ см^{-1}). При низких температурах в оптическом спектре александрита зафиксированы R-линии (14730 и 14770 см^{-1}) и B-линии (21350 и 21430 см^{-1}), связанные с кватер-дублетными переходами в ионах Cr^{3+} . Поляризационные свойства T_Δ и T_F -полос поглощения свидетельствуют о расщеплении ${}^4\text{T}_{2g}$ и ${}^4\text{T}_{1g}$ -уровней на подуровни ${}^4\text{E}$ и ${}^4\text{A}$.

В спектре изученного кристалла александрита наблюдаются также слабые полосы запрещенных переходов в ионах Fe^{3+} (22500, 26800 и 27500 см^{-1}) и коротковолновой край полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$.

При различной ориентации вектора поляризованного света E относительная интенсивность и спектральное положение полос меняются, что обуславливает характерный трихроизм александритов: пурпурный или коричневатокрасный по Np , зеленовато-желтый по Nm и ярко-зеленый до голубовато-зеленого по Ng .

Различные оттенки в окраске и характер плеохроизма александритов из различных месторождений обусловлены различной относительной концентрацией ионов Cr^{3+} и Fe^{3+} . Голубые и синие оттенки характерны для безжелезистых александритов (Урал, Бразилия); Fe^{3+} -содержащие разности отличаются преобладанием желтых оттенков зеленого цвета (Шри-Ланка, Бирма). В последнем случае на характер плеохроизма александрита существенное влияние оказывает полоса переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, имеющая максимальную интенсивность при $E \parallel Nm$ (см. рис. 21).

Э. Гюбелин считает, что известную роль в окраске природных александритов играют примесные ионы Fe^{2+} . С присутствием закисного железа связывают аномальные кристаллооптические свойства зеленых хризобериллов из Центральной Австралии.

Самое замечательное свойство александритов проявляется в способности изменять окраску при различном освещении. Этот эффект, получивший название «александритового», уже известен и хорошо изучен у некоторых других минералов и синтетических соединений — гранатов различного состава, синтетических ванадийсодержащих корундов и шпинелей, лиловых (со спектрами типа Мольво) флюоритов.

Работами по синтезу александритовых имитаций (ванадийсо-

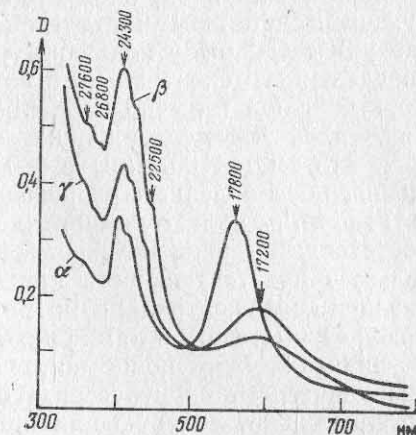


Рис. 22. Поляризованный оптический спектр поглощения александрита (Урал)

держащих корундов, продуктов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$) и последующими детальными исследованиями «александритового эффекта» [33 и др.] было показано, что он является следствием строго определенного спектрального положения полос поглощения хромовых ионов (обычно Cr^{3+} или V^{3+}) в видимой области спектра. Так, для хромсодержащих кристаллов области значений $\lambda_{\text{макс}}$ 415 нм (24100 см^{-1}) и 580 нм (17200 см^{-1}) для полос поглощения, обусловленных разрешенными по спину переходами $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$, $\rightarrow ^4\text{T}_{1g}$, являются «критическими» [33], обеспечивающими при достаточно высокой интенсивности полос поглощения Cr^{3+} избирательную чувствительность кристалла к источникам освещения с различными спектральными максимумами излучения (например, к солнечному свету и лампе накаливания).

Значения $\lambda_{\text{макс}}$ полос поглощения ионов Cr^{3+} , значительно отличающиеся от «критических» в большую или меньшую стороны, обуславливают зеленую или красную окраску хромсодержащих кристаллов, не меняющуюся при смене освещения. Аналогичная ситуация отмечается У. Б. Уайтом и др. и для V^{3+} -окрашенных соединений.

В случае «критического» положения полос поглощения ионов Cr^{3+} (или V^{3+}) возникает довольно своеобразная ситуация: окраска кристалла, обусловленная «окнами прозрачности» в красной и зеленой областях спектра, является результатом смешения соответствующих цветов, дополнительных по отношению друг к другу. Если к зеленому цвету постоянно примешивать дополнительный, т. е. красный цвет, то результирующая окраска будет оставаться зеленой (серо-зеленой, зеленовато-серой) до определенного соотношения смешиваемых цветов, когда смесь примет «нейтральный» серый цвет. При дальнейшем увеличении красной компоненты в смеси появляются уже оттенки красной окраски (красновато-серый, серовато-красный и т. д. до чисто-красного). Таким образом, каким бы ни был спектральный состав освещения, т. е. соотношение смешиваемых красного и зеленого цветов, цветовой тон окраски соединения с «александритовым эффектом» будет или красным, или зеленым (иногда серым).

В связи с этим необходимым условием резкой смены окраски при смене освещения будет смешивание в кристалле (за счет селективного поглощения) двух дополнительных цветов. В противном случае человеческий глаз почти не в состоянии определить это изменение, и оба цвета (при дневном освещении и при лампе накаливания) будут казаться ему близкими по тональности. Очевидно, что с чисто физической точки зрения «александритовая» окраска ничем не отличается от других, поэтому совершенно справедливо «александритовый эффект» был назван К. Пулом «психофизическим».

Анализ оптического спектра природного александрита (см. рис. 22) показывает, что положение полос поглощения в нем отвечает «критическим» значениям, а два окна пропускания в области

490—510 нм и 650—670 нм обеспечивают избирательное пропускание зеленых или красных лучей в зависимости от характера освещения. Дневной свет обеспечивает одинаковую прозрачность обоих «окон пропускания», однако повышенная чувствительность человеческого глаза к зеленому свету определяет восприятие окраски александрита на дневном свету как зеленой, голубовато-зеленой или даже голубой. Описанный эффект в сочетании с отчетливым плеохроизмом александрита создали этому камню особую популярность.

ЖАДЕИТ

Благородный зеленый жадеит относится к числу самоцветов, известных и почитаемых с глубокой древности: в Китае его считали лучшим из драгоценных камней и даже их предшественником; у аборигенов Южной и Центральной Америки жадеит был культовым драгоценным камнем и ценился исключительно высоко. Находки культовых и декоративных изделий из жадеита при археологических раскопках явились основанием для поисков месторождений этого камня в Гватемале, Коста-Рике и Мексике.

С 1746 г. начали разрабатываться коренные месторождения драгоценного жадеита в Северной Бирме, откуда весь добытый материал попадал в Китай, а затем уже под названием «китайский (или юннаньский) жад» этот камень появлялся на ювелирных рынках Европы. Спрос на ярко-зеленый жадеит из Бирмы сорта «императорский жад», или «империал», стал особенно высоким в 60-е, 70-е годы XX в., когда многие ценители зеленого камня предпочли драгоценный жадеит изумруд. В настоящее время лучшие образцы благородного жадеита — империала, отличающегося яркой однородной окраской, тонкозернистым строением и высокой степенью просвечиваемости, относятся к драгоценным камням II порядка [11]. В связи с высокой стоимостью империала в геммологии возникла «проблема жадеита» [35, 48], связанная с разработкой надежных методов диагностики собственно ювелирного жадеита в обширном ряду имитирующих его минералов и разновидностей пород — бовенита (ярко-зеленого серпентинита), корейского жада (серпентина), калифорнита (мелкокристаллической мономинеральной везувиановой породы), трансваальского жада (плотного гидрогроссуляра), индийского жада (зеленого фукситсодержащего авантюрина), тайваньского жада (нефрита с эффектом кошачьего глаза) и многих других, в том числе искусственно окрашенных соединениями хрома низкосортных жадеитов.

Коренные месторождения ювелирного и ювелирно-поделочного жадеита связаны с крупными гипербазитовыми массивами, содержащими измененные в результате биметасоматоза жилы, дайки и

штоки гранитного и гранитоидного состава (Бирма, СССР), тела жадеитизированных основных пород — пироксенитов, габброидов, плагиоклазитов и др. (Гватемала, КНР, Япония) или жадеитизированные ксенолиты осадочных и вулканогенных пород (месторождения округа Сан-Бенито в Калифорнии, США).

Жадеит $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ относится к группе моноклинных пироксенов и обычно образует поликристаллические мономинеральные породы — жадеититы, структура которых изменяется от крупно- и среднезернистой до очень тонкозернистой (размеры зерен не превышают сотых долей миллиметра). В последнем случае степень просвечиваемости жадеитового агрегата возрастает.

Структура жадеита представлена цепочками катионных полиэдров и Si_2O_6 -цепочками, вытянутыми вдоль оси *c*. Катионы, связывающие кремнекислородные цепочки, находятся в двух неэквивалентных позициях — октаэдрической позиции M1, занятой ионами алюминия, со средним расстоянием $\text{Al}—\text{O}_6=0,1928$ нм, и восьмивершинника M2, в котором располагаются ионы натрия (среднее расстояние $\text{Na}—\text{O}_8=0,2469$ нм).

Чистые жадеиты, отвечающие по составу натрий-алюминиевому пироксену $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, в природе практически не встречаются, и обычно все жадеиты содержат изоморфные примеси других пироксенов, в основном диопсида $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, эгирина $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и геденбергита $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Следовательно, основными хромофорными примесями жадеитов являются ионы Fe^{3+} , входящие в позиции M1, и Fe^{2+} , которые могут располагаться в обеих катионных позициях, как это имеет место в диопсиде или геденбергите. Из других элементов первой переходной группы в жадеитах в небольших количествах (десятые или сотые доли процента) присутствуют хром, титан, марганец и никель. В редчайших образцах жадеитов из глубинных ксенолитов мантийных пород содержания юреитовой молекулы $\text{NaCr}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ может достигать 30–40 мол. %.

Цвет жадеита весьма разнообразен — белый, серый, серовато-зеленый, зеленый различных оттенков, голубой, желтый, оранжевый, бурый, ярко-красный, розовый, розовато-фиолетовый (лавандовый) и черный. Как отмечалось выше, к собственно драгоценным камням относится просвечивающая ярко-зеленая разновидность жадеита (империал), которую, на наш взгляд, не совсем точно сопоставляют по цвету с изумрудом. По данным колориметрических исследований [19], ярко-зеленые хромсодержащие жадеиты характеризуются значениями цветового тона λ_R в диапазоне 540–555 нм, что соответствует спектрально чистому зеленому тону, в редких случаях с очень незначительной примесью голубых или желтых тонов. В этом отношении благородные жадеиты выгодно отличаются от большинства изумрудов, обладающих примесью голубых тонов в окраске; это одни из истинно зеленых самоцветов.

В спектрах оптического поглощения благородных ярко-зеленых жадеитов (рис. 23) наблюдаются две интенсивные полосы поглощения 22000 и 15750 см^{-1} , обусловленные переходами ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow$

${}^4T_1({}^4F)$ и ${}^4T_2({}^4F)$ соответственно в октаэдрически координированных ионах Cr^{3+} , изоморфно замещающих ионы Al^{3+} в позициях M1. Обе полосы поглощения характеризуются тонкой структурой — присутствием узких линий поглощения 22850, 17400, 15750, 15250, 14490 см^{-1} , обусловленных, вероятно, оптическими переходами ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1({}^2G)$ и $\rightarrow {}^2E({}^2G)$. Последние переходы соответствуют R'_1 - и R'_2 -линиям в оптических спектрах соединений трехвалентного хрома. Узкая полоса поглощения 22800 см^{-1} является компонентой перехода ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$, 4E в ионах Fe^{3+} , изоморфно замещающих ионы алюминия в позиции M1. Эта полоса отчетливо проявляется в оптических спектрах всех жадеитов [19], в том числе наиболее чистых бирманских образцов, и относится к числу «диагностических линий» для жадеитов [25, 35]. С ионами Fe^{3+} связана также слабая широкая полоса поглощения в области 12500–12000 см^{-1} , обусловленная переходом ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$.

Оптический спектр Cr^{3+} в ярко-зеленом хромсодержащем жадеите до мельчайших деталей идентичен таковому в хромдиопсиде, хотя исходя из существенной разницы в размерах M1-позиций в жадеите ($\text{Al}—\text{O}_{\text{ср}}=0,1928$ нм) и диопсиде ($\text{Mg}—\text{O}_{\text{ср}}=0,2077$ нм), можно ожидать различий в спектроскопических параметрах ионов Cr^{3+} в этих минералах. Теоретической предпосылкой таких различий служит известная зависимость спектроскопических параметров ионов Cr^{3+} от размеров координационных полиэдров, вмещающих ионы Cr^{3+} : $Dq=1/R^{4-5}$ [21 и др.]. В оптических спектрах это должно было бы выразиться в различном спектральном положении длинноволновых полос поглощения ионов Cr^{3+} (полосы $T_{\Delta}=10Dq$) в спектрах жадеита и диопсида, чего не удалось зафиксировать даже при массовых измерениях спектров хромсодержащих жадеитов и диопсидов из различных месторождений.

Единственное и не всегда уловимое отличие спектров хромжадеита и хромдиопсида состоит в различной относительной интенсивности узких полос поглощения 15750 и 15270 см^{-1} , наложенных на широкую длинноволновую полосу поглощения ионов Cr^{3+} : в спектрах хромжадеитов большей интенсивностью обладает полоса 15750 см^{-1} , а в спектрах хромдиопсидов — 15270 см^{-1} . В работе [19] это различие объяснено изменением величины Dq , и вследствие этого некоторым смещением T_{Δ} -полос Cr^{3+} — коротковолновом для жадеита и длинноволновом для диопсида, приводящим к уси-

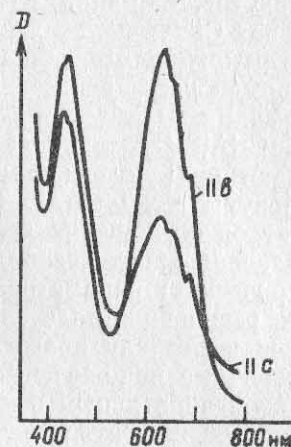


Рис. 23. Поляризованный оптический спектр поглощения ярко-зеленого жадеита (Зап. Саяны)

лению того или иного из квартет-дублетных переходов $^4A_2 \rightarrow ^2T_1(^2G)$ в ионах Cr^{3+} .

Возможно, что совпадение оптических спектров хромжадеита и хромдиопсида свидетельствует в пользу чермакитовой схемы изоморфизма Cr^{3+} в жадеитах: $NaAl[Si_2O_6] \rightarrow CaMg[Si_2O_6] + CaCr[AlSiO_6]$, тем более что большинство исследователей подчеркивают прямую связь между содержанием хрома и диопсидовой молекулы в жадеитах. Так или иначе, идентичность оптических спектров поглощения хромсодержащих жадеита и диопсида обуславливает практически полное совпадение их цветовых (колориметрических) параметров. В этой связи уместно еще раз подчеркнуть решающую роль элемента традиционности в отнесении минералов к разряду драгоценных камней. Известно, что некоторые прозрачные ярко-зеленые разности хромдиопсида не уступают по своим декоративным и ювелирным качествам лучшим сортам благородных жадеитов, однако оцениваются они лишь как второстепенное камнесамоцветное сырье.

Следует рассмотреть также природу окраски других цветовых разностей жадеита, представляющих интерес как прекрасные ювелирно-поделочные камни. Красная, желтая, оранжевая и бурая окраски, наблюдающиеся в приповерхностном слое жадеитовых валунов и обломков, возникли в результате проникновения гидроокислов железа в мелкие поры и трещины в процессе выветривания [25]. Бутылочно-зеленая, темно-зеленая, серо- или голубовато-зеленая окраска жадеита связана с присутствием в последнем эгириновой и геденбергитовой молекул. Описанный Г. Россманом зеленый бесхромовый жадеит из Бирмы имеет спектр поглощения, весьма близкий к спектру эгирина: полосы поглощения 12000, 18400 и 22700—23100 cm^{-1} обусловлены переходами $^6A_1 \rightarrow ^4T_1 \rightarrow ^4T_2$ и $\rightarrow ^4A_1$, 4E соответственно в ионах Fe^{3+} , занимающих октаэдрические позиции в структуре жадеита. В спектрах жадеитов, содержащих более 1 вес. % Fe_2O_3 , полосы запрещенных переходов ионов Fe^{3+} наложены на полосу переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, определяющую появление желтоватых тонов в окраске жадеитов.

Определенный вклад в окраску бесхромовых зеленых жадеитов вносят ионы Fe^{2+} , в основном за счет образования обменно-связанных пар $Fe^{2+} - Fe^{3+}$; наблюдаемая в оптических спектрах железосодержащих жадеитов иногда довольно интенсивная полоса переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (13600 cm^{-1}) усиливает окраску образцов до темно-зеленой, придавая ей в некоторых случаях голубоватые оттенки [19]. О присутствии в жадеитах окисного железа свидетельствует наличие в их оптических спектрах широких полос поглощения 10800 и 9650 cm^{-1} , связанных с разрешенными переходами $^5T_2 \rightarrow ^5E$ в ионах Fe^{2+} .

Г. Россман связывает с переносом заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ полосу поглощения 17400 cm^{-1} в спектрах розовато-фиолетовых («лавандовых») жадеитов из Бирмы. Это отнесение, однако, не согласуется с относительно малым расстоянием $M - M$ в структуре жа-

деита, низким содержанием железа в изученных образцах (около 0,5 вес. % в пересчете на Fe_2O_3), а также с наблюдаемым положением полосы переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ в спектрах железосодержащих жадеитов [19]. Возможно, что лавандовая окраска жадеита имеет аллохроматическую природу, т. е. связана с присутствием в мелкозернистом жадеитовом агрегате микровключений других окрашенных минералов. Это могут быть тесно ассоциирующие с бирманскими жадеитами щелочные амфиболы, в спектрах которых полосы переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ располагаются в области 17000—18000 cm^{-1} , обуславливая фиолетовые и голубые тона окраски этих минералов [21].

ШПИНЕЛЬ

Красиво и разнообразно окрашенные благородные шпинели принадлежат к числу традиционных драгоценных камней и, несмотря на поразительные успехи в области синтеза ювелирных шпинелей, до сих пор высоко ценятся на мировом рынке. Пришедшая с Востока красная шпинель еще в XVI в. стала одним из самых излюбленных в Европе камней; упоминаемая в «Торговой книге» XVI в. под именем лала, она пользовалась большой известностью на Руси [26].

Собственно благородная шпинель по составу отвечает формуле $MgAl_2O_4$ однако возможность широкого изоморфизма, связанного с существованием многочисленных изоморфных рядов в обширной по числу минеральных видов группе шпинелей, обуславливает образование в природе многих ее разновидностей. Среди последних отметим наиболее известные: плеонаст (цейлонит) — шпинель промежуточного состава между собственно шпинелью ($MgAl_2O_4$) и герценитом ($FeAl_2O_4$); хлоршпинель — ярко-зеленая разновидность промежуточного состава между шпинелью и магнезиоферритом ($MgFe_2O_4$), содержащая до 7,2 вес. % Fe_2O_3 ; хромшпинель — промежуточная по составу между шпинелью и пикрохромитом ($MgCrO_4$), и аутомолит (ганношпинель) — по составу промежуточная между шпинелью и ганитом ($ZnAl_2O_4$). Известны также разновидности $MgAl_2O_4$, обогащенные марганцем, кобальтом, никелем и ванадием.

В структуре шпинели атомы кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку. В шпинелях с нормальной структурой, к которым относится магнезиальная шпинель, 8 тетраэдрических пустот элементарной ячейки заполнено двухвалентными катионами R^{2+} , и 16 октаэдрических пустот — трехвалентными катионами R^{3+} . Каждый атом кислорода связан с одним атомом R^{2+} и тремя атомами R^{3+} .

Таким образом, основными структурными элементами шпинели являются связанные ребрами и вершинами $Al-O_6=0,196$ нм и $Mg-тетраэдры (Mg-O_4=0,192$ нм). Изоморфное вхождение примесных ионов переходных металлов в различные структурные позиции ($Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}$ и $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{2+}$) обуславливает возможность образования самых разнообразных хромофорных координационных комплексов и их сочетаний, что в свою очередь определяет сложность спектроскопических свойств природных кристаллов шпинели.

По разнообразию тонов и оттенков окраски благородные шпинели могут смело конкурировать с разноокрашенными корундами. Среди ювелирных шпинелей выделяются следующие цветовые разности: рубиновая шпинель — ярко-красная до кроваво-красной, весьма напоминающая по цвету и блеску рубин; шпинель-балэ — розовая и розово-красная; альмандиновая шпинель — фиолетово-красная; рубицель — оранжево-красная. Все остальные цветовые разности — фиолетовую, голубую, синюю, зеленую различных оттенков и желтую шпинель ошибочно, на наш взгляд, сопоставляют с химическими разновидностями (плеонастом, ганношпинелью, и т. д.). Как будет показано ниже, во многих случаях окраска шпинели не сопоставима с окраской того или иного минерала из группы шпинели, названием которого обозначаются указанные цветовые разности.

К. Шметцером и Э. Гюбелином описаны александритоподобная шпинель, изменяющая цвет от фиолетового при дневном свете до красновато-фиолетового при искусственном освещении, а также «звездчатая шпинель», астеризм которой связан с микроскопическими игольчатыми включениями рутила. Характерно, что «звездчатая шпинель» имеет синеватую до черной окраску, что роднит ее с некоторыми «звездчатыми» серовато-синими сапфирами.

Основным источником ювелирной шпинели являются докембрийские метаморфизованные доломитовые и магнезитовые мраморы, различные по составу магнезиальные скарны (месторождения Могок в Бирме, Чантхабури в Таиланде, Кухилал и Ляджвардара в СССР) и россыпные месторождения, возникшие главным образом за счет шпинеленосных скарнов (Бирма, Шри-Ланка, Кампучия, Таиланд, Индия, Мадагаскар, Австралия).

Из всех известных цветовых разностей благородной шпинели наиболее полно в отношении природы окраски изучены хромосодержащие розовые и красные шпинели [7].

Общей особенностью спектров розовых и красных шпинелей (рис. 24) является наличие двух широких интенсивных полос поглощения в видимой области. Конфигурация спектров поглощения, а также значения энергии полос поглощения позволяют приписать наблюдаемые полосы электронным переходам в ионах Cr^{3+} , которые изоморфно замещают ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях структуры шпинели. Полосы поглощения 18700 см^{-1} и 25600 см^{-1}

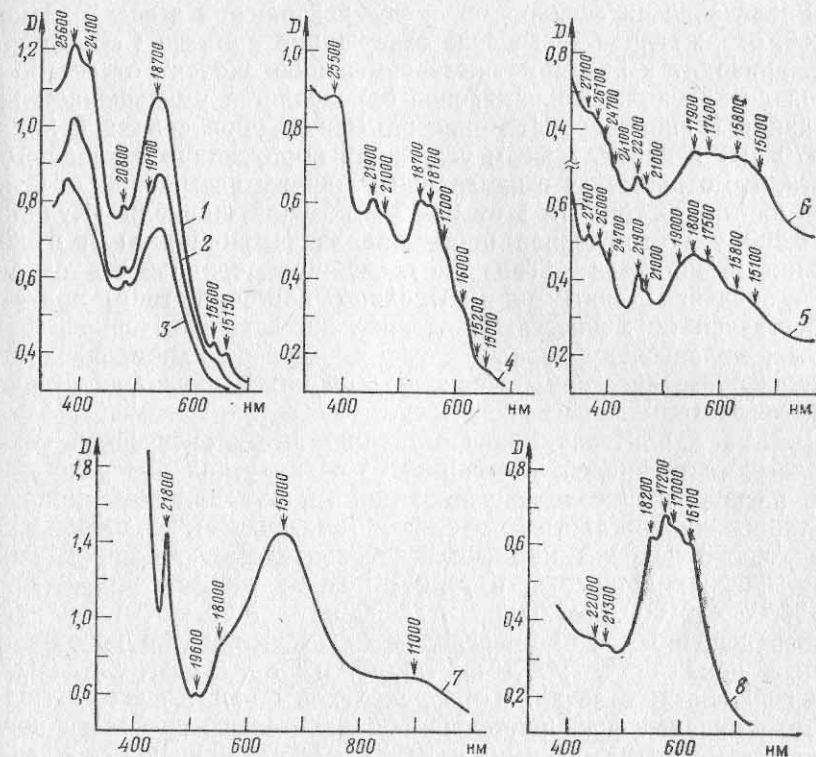


Рис. 24. Оптические спектры поглощения разноокрашенных шпинелей: розовые и красные из Танзании (1), Шри-Ланки (2) и СССР (Кухилал, 3); розово-фиолетовая (альмандиновая) шпинель из Кухилала (4); фиолетовая шпинель с Юго-Западного Памира (5); синяя шпинель из Шри-Ланки (6); зеленая ганношпинель с Урала (7); синяя кобальтсодержащая шпинель с Урала (8)

в спектрах шпинелей обусловлены разрешенными по спину переходами с основного состояния $^4A_{2g}$ на возбужденные уровни $^4T_{2g}$ и $^4T_{1g}$ соответственно.

Наблюдаемое в спектрах поглощения образцов 1 и 2 расщепление длинноволновой полосы, возможно, обусловлено тригональным искажением Cr^{3+} -октаэдров, хотя величина этого расщепления ($\sim 300\text{ см}^{-1}$) значительно превышает расчетную. Для образцов 1 и 3 наблюдалось также расщепление коротковолновой полосы поглощения (переход $\rightarrow ^4T_{1g}$) на компоненты 24100 и 25800 см^{-1} . В спектре ярко-красной шпинели из Танзании, содержащей наибольшее количество примеси хрома, наблюдаются слабые узкие линии поглощения 15150 и 15600 см^{-1} , которые обусловлены запрещенными R -переходами ($^4A_g \rightarrow ^2T_{1g}$) в ионах Cr^{3+} . Слабую узкую линию 20800 см^{-1} в спектрах шпинелей можно связать с B -переходами в ионах Cr^{3+} .

Увеличение интенсивностей полос поглощения в спектрах шпинелей, отражающее повышение содержания примеси Cr^{3+} в образцах, приводит к закономерному изменению окраски от светло-розовой до красной. Это изменение определяется уменьшением пропускания в синей области спектра (окно пропускания с $\lambda_{\text{макс}} \approx 470$ нм) и параллельным усилением пропускания в красной области, что отражается в изменении величины насыщенности основного цветового тона (p_c) от 0,060 у розовой шпинели (Кухилал) до 0,200 у густо-розовой шпинели-балэ (Шри-Ланка) и 0,580 у рубиновой шпинели (Танзания). Общая тональность окраски (λ_k — значение длины волны основного цветового тона) при этом существенно не меняется. Появление же других оттенков (оранжевых, лиловых, пурпурных и т. д.) окраски хромсодержащих шпинелей связано, как будет показано ниже, с влиянием других примесных хромофорных ионов.

Весьма характерную конфигурацию имеет оптический спектр фиолетовых шпинелей, состоящий из серии узких полос поглощения, располагающихся во всем видимом спектральном диапазоне и длинноволновой части УФ-области (см. рис. 24). Подобные спектры хорошо изучены многими исследователями для природных и синтетических шпинелей, и узкие полосы поглощения ~ 18000 , ~ 19600 , ~ 21000 , ~ 22000 , ~ 26000 и ~ 27100 см^{-1} приписаны спинзапрещенным $d-d$ -переходам в тетраэдрически координированных ионах Fe^{2+} : ${}^5E \rightarrow {}^3T_1({}^3H)$, $\rightarrow {}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^3T_1({}^3P)$, $\rightarrow {}^3E({}^3G)$, $\rightarrow {}^3E({}^3P)$ соответственно. В инфракрасной области спектра фиолетовых шпинелей фиксируется широкая интенсивная полоса поглощения с двойным максимумом 3500 и 5050 см^{-1} , обусловленная разрешенными по спину электронными переходами ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ в ионах Fe^{2+} , изоморфно замещающих магний в тетраэдрических позициях структуры шпинели. Расщепление этой полосы связано с искажением FeO_4 -тетраэдров вследствие проявления эффекта Яна — Теллера.

Присутствие тетраэдрических комплексов Fe^{2+} в структуре фиолетовых шпинелей подтверждается результатами мессбауэровского исследования [3]. Фиолетовый тон окраски этих шпинелей обусловлен наличием узкого окна пропускания в области 400—470 нм, сформированного УФ-полосами поглощения и узкой дублетной полосой 22000—21000 см^{-1} . Второе окно пропускания расположено в сине-зеленой области, и его глубина зависит от интенсивности полос поглощения 22000—21000 см^{-1} и группы полос 19000—18000 см^{-1} .

Для спектров собственно фиолетовых шпинелей, окрашенных только ионами Fe^{2+} , характерно наличие пропускания в красной области, вследствие чего такие камни могут обладать «александритовым эффектом»: на дневном свете они имеют фиолетовый цвет, а при искусственном освещении (лампа накаливания) к их окраске примешиваются красные и пурпурные тона. Подобная шпинель из Шри-Ланки описана К. Шметцером и Э. Гюбелином, по мнению

которых повышенный коэффициент пропускания этих камней в красной области обусловлен присутствием в их оптических спектрах полос поглощения Cr^{3+} (18500 см^{-1}) и V^{3+} (17900 см^{-1}), усиливающих поглощение в зеленой части спектра.

По данным этих же авторов, в спектрах шпинелей, окрашенных ионами Fe^{2+} , но не содержащих примесей Cr^{3+} и V^{3+} , интенсивность полос поглощения 17500 и 15800 см^{-1} примерно одинакова, что противоречит данным Б. Л. Диксона и Г. Смита, а также нашим наблюдениям над спектрами природной фиолетовой шпинели из магнезиальных скарнов Юго-Западного Памира и синтетической фиолетовой шпинели, содержащей 1,5 % Fe_2O_3 [3]. В спектрах изученных нами образцов полоса поглощения 15800 см^{-1} фиксировалась как небольшая ступенька на длинноволновом крае полос «зеленой серии» (19000—18000 см^{-1}); эти же образцы, не содержащие примесей хрома или ванадия, также обладали заметным «александритовым эффектом».

Оптические спектры голубых и синих шпинелей, которые связаны постепенными цветовыми переходами с фиолетовыми разностями, в общих чертах близки к спектрам фиолетовых шпинелей (см. рис. 24), отличаясь от последних повышенной интенсивностью полос поглощения в красной области, особенно полосы 15800 см^{-1} . Отметим, что рост интенсивности этой полосы сопровождается усилением коротковолнового поглощения, вследствие чего область наиболее интенсивного пропускания смещается в голубую часть спектра (460—470 нм), а вклад в окраску фиолетового «окна» пропускания заметно снижается. Эти факты позволяют считать, что переходы от фиолетовых к голубым разностям обусловлены участием других, кроме ионов Fe^{2+} , хромофорных центров, которыми могут быть, например, ионы Fe^{3+} или Co^{2+} .

Действительно, вхождение ионов Fe^{3+} в октаэдрические или тетраэдрические позиции структуры шпинели должно вызвать усиление коротковолнового поглощения прежде всего из-за возникновения полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, а $d-d$ -переходы ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ и $\rightarrow {}^4T_2$ в ионах Fe^{3+} могут обусловить дополнительное поглощение в красной и ближней инфракрасной областях спектра. Возможно, что именно эти особенности характерны для оптического спектра зеленой хлоршпинели, в которой часть октаэдрических позиций занята ионами Fe^{3+} , изоморфно замещающими ионы алюминия. С присутствием ионов Fe^{3+} можно также связать наблюдающиеся в оптическом спектре голубой шпинели (см. рис. 24) узкие полосы поглощения 24700 и 24100 см^{-1} , не характерные для спектра тетраэдрических комплексов Fe^{2+} . Кроме того, некоторые узкие полосы поглощения в спектрах природных голубых (синих) шпинелей не могли быть объяснены на основе схемы энергетических уровней тетраэдрически координированных ионов Fe^{2+} и были отнесены Г. К. Мао и П. М. Беллом к поглощению ионов Fe^{3+} .

Присутствие в структуре шпинели октаэдрически координированных ионов Fe^{2+} , с которыми ряд исследователей связывает по-

лосу поглощения 10800 см^{-1} в оптических спектрах природных шпинелей, также будет способствовать росту длинноволнового поглощения.

Вполне вероятно участие примесных ионов Co^{2+} , занимающих тетраэдрические позиции, в окрашивании благородной синей шпинели. В оптическом спектре природной ярко-синей шпинели из Копанского месторождения (Урал), содержащей всего около 0,1 % кобальта (см. рис. 24), фиксируются только полосы поглощения тетраэдрических комплексов Co^{2+} (16100 , 17000 , 17200 и 18200 см^{-1}), самая интенсивная из которых обусловлена переходом ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$. Сила осциллятора электронных оптических переходов в тетраэдрических комплексах Co^{2+} на несколько порядков выше, чем для Co^{2+} в октаэдрической координации, что объясняет значительную интенсивность полос (и соответственно окраски) даже при небольшом содержании Co^{2+} в образцах. Поэтому повышенная интенсивность полосы поглощения 17500 см^{-1} в спектрах благородных синих шпинелей может быть связана с незначительной примесью кобальта, весьма обычной для обогащенных цинком разновидностей — аутомолитов (или ганношпинелей). Надо отметить, что и название «ганношпинель» иногда используется для обозначения именно синих (голубых) шпинелей [48].

Таким образом, синюю окраску ювелирных шпинелей можно считать комбинированной, т. е. обусловленной присутствием нескольких хромофорных центров — прежде всего ионов Fe_4^{2+} в сочетании с ионами Fe^{3+}_{4-6} , Fe_6^{2+} или Co_4^{2+} . Сложную окраску имеют также некоторые разновидности красных шпинелей — альмандиновая шпинель и рубицель.

В оптическом спектре фиолетово-розовой шпинели из месторождения Кухилал (см. рис. 24) присутствуют полосы поглощения ионов Cr^{3+} (25500 и 18700 см^{-1}) и ионов Fe_4^{2+} (21900 , 21000 и 18100 см^{-1}). Слабые узкие полосы 17000 и 16000 см^{-1} могут быть связаны с незначительными примесями ионов Fe^{3+} или Co^{2+} . По общей конфигурации спектр фиолетово-розовой шпинели из Кухилала близок к спектрам «чисто хромистых» шпинелей-балэ с максимальным пропусканием в красной области, однако наличие характерного для Fe_4^{2+} -содержащих шпинелей коротковолнового окна пропускания в диапазоне $400\text{--}450\text{ нм}$ обуславливает фиолетовый оттенок этих камней. По колориметрическим параметрам фиолетово-розовые шпинели из месторождения Кухилал действительно аналогичны альмандинам и с полным основанием могут называться «альмандиновыми». В зависимости от относительного содержания примесей хрома и железа в кухилалских шпинелях среди последних наблюдаются разности, промежуточные по окраске между типичными шпинелями-балэ и альмандиновыми шпинелями.

Таким образом, различные количественные сочетания хромофорных центров Cr_6^{3+} , Fe_4^{2+} , Fe_6^{2+} , Co_4^{2+} , Fe_{4-6}^{3+} могут вызвать появление самых разнообразных оттенков цвета шпинелей, в част-

ности, всех возможных оттенков между синей и красной окраской, которые шпинель может принимать.

Оранжево-красный цвет рубицели, также являющейся хром-содержащей разностью магнетиальной шпинели, обусловлен совместным хромофорным действием ионов Cr^{3+} и Fe^{3+} . Характерной особенностью оптического спектра изученной нами оранжево-красной шпинели из Шри-Ланки является аномально высокая интенсивность полосы поглощения $\sim 25500\text{ см}^{-1}$ (переход ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ в ионах Cr^{3+}), что, очевидно, является следствием ее наложения на длинноволновый край полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Результат смешения двух типов спектров — Fe^{3+} и Cr^{3+} выразился в резком усилении пропускания в оранжево-красной области спектра. В этом плане оптический спектр рубицели весьма напоминает по конфигурации спектры некоторых чешских («богемских») и якутских оранжево-красных хромистых пиропов, содержащих повышенное по сравнению с фиолетовыми и пурпурными (лиловыми, малиновыми и т. п.) пиропами количество окисного железа.

Совершенно особой конфигурацией, отличной от спектров розовых, фиолетовых и голубых шпинелей, характеризуется оптический спектр ярко-зеленого прозрачного ганита (цинковой шпинели), также относящегося к ювелирным разновидностям этих камней. Главными особенностями спектра зеленого ганита являются (см. рис. 24) узкая интенсивная полоса поглощения $\sim 21800\text{ см}^{-1}$, наложенная на длинноволновый край коротковолнового поглощения, и широкая интенсивная полоса поглощения 15000 см^{-1} , ограничивающая окно пропускания в зеленой области спектра. Кроме того, фиксируются слабые узкие полосы поглощения 19600 и 18000 см^{-1} , которые по аналогии со спектрами фиолетовых шпинелей можно отнести к переходам ${}^5E \rightarrow {}^3A_2({}^3F)$ и $\rightarrow {}^3T_1({}^3H)$ в тетраэдрических комплексах Fe^{2+} , а также широкая полоса поглощения $\sim 11000\text{ см}^{-1}$.

Мессбауэровское исследование образца зеленого ганита, оптический спектр которого описан выше, показало присутствие в ЯГР-спектре (кроме интенсивной неразрешенной полосы с параметрами $\delta_{\text{Np}} = 0,986\text{ мм/с}$ и $\Delta \simeq 0$, характерной для тетраэдрически координированных ионов Fe^{2+} в магнетиальных шпинелях; см. выше) квадрупольного дублета с параметрами $\delta_{\text{Np}} = 0,71 \pm 0,02\text{ мм/с}$ и $\Delta = 1,20 \pm 0,02\text{ мм/с}$, свидетельствующего о присутствии в изученном образце ионов Fe^{3+} в октаэдрической координации. Наличие последних позволяет объяснить особенности оптического спектра и, соответственно, природу зеленой окраски ганита.

Прежде всего с относительно высоким содержанием окисного железа можно связать интенсивное коротковолновое поглощение, которое в таком случае интерпретируется как полоса переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$.

Ионы Fe_6^{3+} вносят также основной вклад в полосу поглощения 21800 см^{-1} , в десятки раз превосходящую по интенсивности, в отличие от спектров фиолетовых и синих шпинелей, полосу погло-

щения 19600 см^{-1} . Характерно, что эта полоса является «очень устойчивой диагностической линией» [25] для всех железосодержащих благородных шпинелей. В данном случае аномально интенсивная полоса 21800 см^{-1} , вероятно, представляет собой суперпозицию полос оптических переходов ${}^5E \rightarrow {}^3E ({}^3G)$ в ионах Fe_4^{2+} и ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g$ в ионах Fe_6^{3+} . Совместным присутствием в изученном образце гангита ионов Fe_4^{2+} и Fe_6^{3+} можно объяснить возникновение интенсивной полосы поглощения 15000 см^{-1} , являющейся, скорее всего, полосой переноса заряда $\text{Fe}_4^{2+} \rightarrow \text{Fe}_6^{3+}$.

Полоса поглощения $\sim 11000 \text{ см}^{-1}$ может быть приписана переходу ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ в ионах Fe^{3+} , хотя нельзя исключить и возможный вклад в ее интенсивность разрешенных по спину переходов в ионах Fe_6^{2+} , незначительное содержание которых в изученном образце не удалось зафиксировать методом ЯГРС.

ТОПАЗЫ

Топаз как минеральный вид $\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})_2\text{SiO}_4$ несомненно является одним из древнейших и популярнейших самоцветов.

Кристаллическая структура топаза базируется на монослоях кислородных ионов, перемежающихся со слоями 2F^- и O^{2-} . Анионные слои составляют плотнейшую упаковку в последовательности АВАС..., т. е. промежуточную между плотнейшими кубической и гексагональной упаковками. Одна треть имеющихся октаэдрических позиций заполнена ионами Al^{3+} и одна двенадцатая тетраэдрических пустот — катионами Si^{4+} .

На рис. 25 показан фрагмент кристаллической структуры топаза: Al-октаэдры соединены попарно и составляют прерывистые цепочки, вытянутые вдоль оси кристалла *c*. Цепочки связаны в общую структуру тетраэдрами SiO_4 . Ионы $\text{F}^-(\text{OH}^-)$ — общие для Al-октаэдров, находящихся на различных уровнях структуры.

Многоликость этого драгоценного камня, часто принимавшегося за столь непохожие друг на друга самоцветы (рубины, аквамарин, сапфиры, хризолиты или гиацинты), объясняется большим разнообразием окрасок топаза.

Широко известны желтые (или золотистые) топазы различных оттенков и густоты окраски — от бледно-соломенно-желтых до густо-оранжевых, почти коричневых. Среди них наибольшую известность получили камни из бразильских месторождений Оуро-Прето (Бразилия), саксонские топазы из месторождения Шнекенштейн (ГДР) и, конечно, уникальные кристаллы из Кибиревских и Семеновских копей в Борщевочном кряже (Забайкалье). В 1974 г. в Бразилии был найден самый большой в мире кристалл драгоценного топаза желтого цвета массой 117 кг ($585\,000$ каратов).

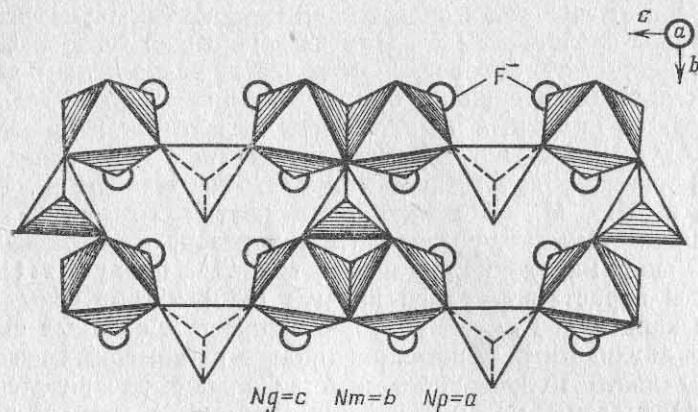


Рис. 25. Фрагмент кристаллической структуры топаза

К желтым близки по окраске дымчатые (светло-коричневые), дымчато-розовые, винно-розовые (цвета мадеры, по А. Е. Ферсману) до коричневато-красных топазы из камерных пегматитов Украины, Забайкалья и США.

Весьма популярны чисто-голубые и зеленовато-голубые камни, лучшие из которых добыты в Мурзинских коях на Среднем Урале. Прекрасные голубые топазы встречаются в камерных пегматитах Украины, миароловых пегматитах Бразилии и Мадагаскара. Р. Митчел описывает африканские топазы глубокого голубого тона, более яркие, чем любой аквамарин.

Дымчато-розовые и винно-розовые топазы, как правило, тесно ассоциируют с голубыми разностями, причем в ряде месторождений наблюдается закономерное пространственное распределение топазов различной окраски. Например, в камерных пегматитах Украины в пегматоидной и полевошпатовой зонах, а также в зоне выщелачивания кристаллы топазов имеют облик ильменского типа и окрашены преимущественно в коричневатый (дымчатый)-розовые тона. В занорышевой зоне вместе с дымчато-розовыми кристаллами развиты топазы адун-чилонского типа, характеризующиеся голубой окраской.

Для понимания особенностей окраски дымчато-розовых и голубых топазов необходимо иметь в виду, что голубые разности содержат больше фтора и меньше гидроксидов, чем розовые. По данным Е. К. Лазаренко и др., кристаллохимические формулы цветовых разностей украинских топазов имеют следующий вид: $\text{Al}_{2,01}(\text{OH}_{0,10}\text{F}_{1,90})_{2,0}[\text{Al}_{0,02}\text{Si}_{0,98}\text{O}_4]$ — голубой; $\text{Al}_{2,06}(\text{OH}_{0,40}\text{F}_{1,60})_{2,0}[\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,95}\text{O}_4]$ — розовато-бурый.

Различие в составах хорошо согласуется с характером распределения цветовых разностей в пегматитовых телах: по направлению от периферии тела к занорышу в топазе возрастает количест-

во фтора и уменьшается содержание гидроксила. Наивысшие значения фтора свойственны топазам из занорышей топазовых пегматитов и достигают 19,6 вес. % в голубых разностях; в дымчато-розовых топазах содержание фтора уменьшается до 16 вес. %.

Нередко в камерных и миароловых пегматитах (Украина, Мурзинка, Адун-Чилон) встречаются двухцветные кристаллы топаза: розовая окраска сопутствует голубой, по данным Г. Г. Лемлейна и Н. М. Меланхолина, почти во всех крупных кристаллах. Дымчато-розовая (винно-розовая) окраска обычна в пирамидах нарастания граней призмы (110), а пирамиды нарастания граней призмы (120) и габитусных граней головки кристаллов имеют голубую окраску. В спайных выколках крупных двухцветных кристаллов топазов из камерных пегматитов Украины часто можно наблюдать зональное распределение окраски: центральная часть кристалла окрашена в голубой цвет, периферийная — в розовый, дымчато-розовый и винно-розовый.

Особое место в цветовой гамме топазов занимают хромсодержащие сиреневые, фиолетовые и красные, которые подробно будут рассмотрены ниже.

Желтая, винно-розовая и голубая окраска топазов привлекла к себе внимание в связи с опытами по искусственному окрашиванию минералов с помощью радиоактивного излучения [39]. Было установлено, что перечисленные выше окраски топазов выцветают при нагревании или длительной экспозиции на дневном свете, а некоторые из них — дымчатые, винно-розовые, желтые восстанавливаются при последующем облучении высокоэнергетичными частицами или квантами.

Долгое время считалось, что голубую окраску топазов, которая отжигается при прогреве кристаллов до 450—500 °С в течение нескольких часов, невозможно воспроизвести облучением. Однако в последнее десятилетие на ювелирном рынке появились искусственно окрашенные облучением голубые топазы, неотличимые от природных голубых топазов по многим своим свойствам, включая и спектры поглощения [39].

Таким образом, все основные (кроме фиолетовой) окраски ювелирных топазов имеют радиационную природу, т. е. обусловлены образованием в топазовой структуре различных электронных и дырочных центров. Однако выполнявшиеся на протяжении почти пятидесяти лет многочисленные спектрофотометрические исследования топазов, а также результаты ЭПР-исследований не внесли полной ясности в вопрос о природе тех или иных центров окраски в топазах.

По данным исследования ЭПР «дефектных центров» в топазах, в природных кристаллах наблюдаются по меньшей мере 6 электронных и дырочных центров. Три из них — два электронных центра (g -фактор < 2) и один дырочный (g -фактор $= 2,09$) — коррелируют с интенсивностью желтой и винно-розовой (дымчато-розовой) окраски. Последний идентифицирован более или менее достоверно

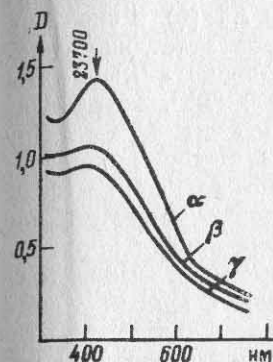


Рис. 26. Поляризованный оптический спектр поглощения желтого топаза из месторождения Шнекенштейн, ГДР

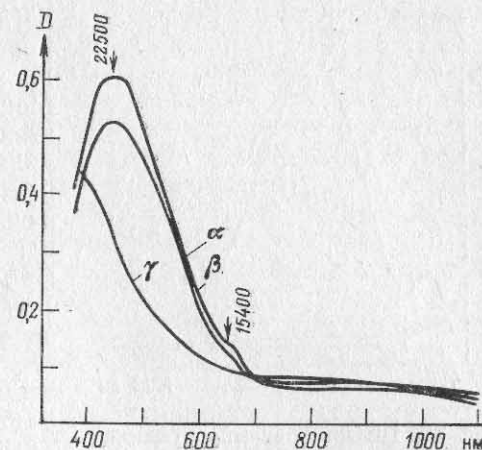


Рис. 27. Поляризованный оптический спектр поглощения винно-розового топаза (Украина)

и представляет собой однозарядный ион кислорода O^- в кремнекислородном тетраэдре. Вполне вероятно, что этот центр, вообще весьма характерный для силикатов, обуславливает интенсивное поглощение природных и искусственно окрашенных топазов в области 300—350 нм, вызывая появление дымчатых (коричневых) тонов окраски этих камней.

С поглощением другого дырочного центра А. Дикинсон и В. Мур связывает голубую окраску топазов, а М. И. Самойлович и А. И. Новожилов объясняют окраску красно-коричневых топазов присутствием F-центров, образующихся при захвате электрона вакансией фтора. Так или иначе, в минералогической литературе отсутствуют единые модели центров окраски в топазах, а в наиболее полном обзоре И. Петрова по исследованию окраски топазов эти центры именуются как «красный», «желтый» и «голубой».

На рис. 26 приведен спектр поглощения «классического» желтого топаза из Шнекенштейна, Саксония, ГДР. Желтая окраска таких топазов, устойчивая до 400 °С, определяется появлением в сине-фиолетовой области спектра слабо поляризованной широкой полосы поглощения $24\,800\text{--}23\,700\text{ см}^{-1}$. Наибольшую интенсивность эта полоса имеет в поляризации $\alpha(E\parallel a)$, а наименьшую — при $E\parallel c(\gamma)$.

В оптическом спектре типичного винно-розового (коричневато-розового) топаза из камерных пегматитов Украины (рис. 27) фиксируется широкая полоса так называемого «красного» центра $\sim 22\,500\text{ см}^{-1}$, имеющая поляризацию $\alpha \gg \beta$. Аналогичная полоса

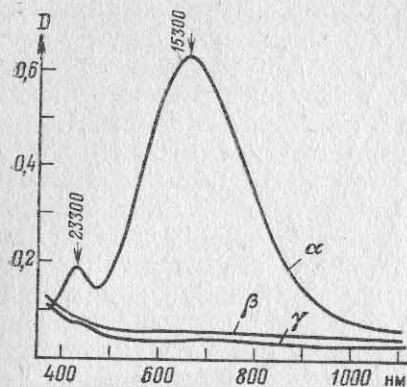


Рис. 28. Поляризованный оптический спектр поглощения голубого топаза (Украина)

ния $\sim 15\,300\text{ см}^{-1}$, проявляющаяся только в поляризации $E\parallel a$ (α). При других ориентациях вектора поляризованного света голубые топазы имеют бледную желтоватую окраску или бесцветны. «Голубые» центры окраски в топазах самые устойчивые: обуславливаемая ими полоса поглощения отжигается при $450\text{--}500^\circ\text{C}$. По К. Нассау и Б. Е. Прескотт, «голубые» центры окраски образуются за счет «красных» при разрушении последних (медленном нагреве до 250°C): этот процесс может быть описан как перезахват электронов или дырок, освободившихся при разрушении менее стабильных «красных» центров более устойчивыми «голубыми» предцентрами [39].

В природных условиях образование «голубых» центров окраски в топазах связано, вероятно, с длительной и сложной термической историей таких кристаллов, что согласуется с их пространственной позицией во вмещающих телах (занорышевые части пегматитов). В этом смысле голубые топазы — хороший пример реализации сформулированного К. Пшибрамом принципа естественного отбора наиболее устойчивых центров окраски. При рассмотрении возможных моделей центров окраски в топазах еще раз обратим внимание на различия в химическом составе дымчато-розовых, желтых и голубых топазов. Последние представляют практически чисто фторовые разности (F-топазы), а дымчато-розовые, и особенно желтые характеризуются существенным содержанием гидроксила (F-, OH-топазы).

Отличительной чертой «голубых» центров окраски в топазах является четкая поляризационная зависимость связанной с ними полосы поглощения $\sim 15\,300\text{ см}^{-1}$, проявляющейся лишь при совпадении вектора поляризованного света E с кристаллографической осью a . Такой характер поглощения центра свидетельствует о его

поглощения наблюдалась И. Петровым в оптическом спектре красновато-коричневого топаза из Мексики. При $E\parallel c$ (γ) в спектрах этих кристаллов отчетливо проявляется полоса «дымчатого» центра $\sim 26\,500\text{ см}^{-1}$, обуславливающая, как и в дымчатом кварце, коричневые тона окраски. При осторожном нагреве до $100\text{--}150^\circ$ эта полоса отжигается, полоса «красного» центра проявляется более отчетливо, и кристаллы приобретают бледный чисто-розовый цвет.

Для оптических спектров голубых топазов (рис. 28) характерна широкая полоса поглощения

сложной структуре, элементы которой образуют диполь, ориентированный параллельно оси a .

В топазе, как справедливо отмечает И. Петров, весьма сложно предположить образование обменно-связанных пар $\text{Fe}^{2+}\text{—Fe}^{3+}$, характеризующихся подобным характером поглощения, вследствие очень низкого содержания примеси железа в природных топазах. По той же причине представляется маловероятным образование в топазе обменно-связанных пар $\text{Fe}^{2+}\text{—Ti}^{4+}$, ответственных за голубую (синюю) окраску сапфиров. Тем более что при термическом воздействии такие пары необратимо разрушаются из-за окисления донорных партнеров-ионов Fe^{2+} .

Допускается, что «голубые» центры окраски в топазах являются агрегатными центрами типа R -центров, представляющих собой пару анионных вакансий с одним или двумя электронами. Подобные центры, обладающие весьма сходными спектроскопическими параметрами, описаны для голубых природных [21] и синтетических апатитов (Б. Сегаллом и др.) синего и фиолетового галита (К. Пшибрамом). Примечательно, что опытами по искусственному окрашиванию каменной соли доказано, что синяя (или фиолетовая) ее окраска (полоса поглощения $600\text{ нм} \sim 16\,600\text{ см}^{-1}$) часто возникает при термическом разрушении F -центров, вызывающих полосу поглощения $\sim 460\text{ нм}$ ($21\,700\text{ см}^{-1}$) и, соответственно, придающую желтую окраску каменной соли. Подобная ситуация известна для радиационно окрашенных кристаллов синтетического апатита: «голубые» R -центры (полосы поглощения ~ 605 и $\sim 735\text{ нм}$) образуются при разрушении неустойчивых F -центров (полоса поглощения $\sim 435\text{ нм}$). Здесь по существу можно отметить полную аналогию с искусственным окрашиванием голубых топазов. При этом во всех описанных случаях речь идет о соединениях с видообразующими галогенными ионами. Следуя этой аналогии, «красные» и «желтые» центры окраски в топазах естественно отождествить с F -центрами (вакансией фтора или гидроксила, захватившей электрон), несколько отличающимися друг от друга по структуре (ближайшему окружению) и оптико-спектроскопическим параметрам из-за отмеченных выше различий в топазах. В частности, «желтые» F -центры более характерны для топазов, обогащенных гидроксидом, а «красные» F -центры образуются в преимущественно фторовых разностях. Зеленая окраска топазов возникает при совместном присутствии F - и R -центров в топазовой структуре.

Предлагая такие модели центров окраски в природных топазах, авторы подчеркивают их альтернативный характер и полагают, что исследования природы окраски топазов должны быть продолжены.

Фиолетовые (от бледно-сиреневых до густо-фиолетовых) и фиолетово-розовые хромсодержащие топазы представляют собой наиболее редкие и дорогостоящие самоцветы среди ювелирных разновидностей этого минерала. До недавнего времени были известны только два района, где добыча этих камней представляет практический интерес. Прежде всего это знаменитые месторождения

р-на Оуро-Прето (Бразилия), известные с 1696 г. Второй район, известный с 50-х годов прошлого века, находится на Южном Урале. Кроме того, стали появляться сообщения об открытии месторождения хромосодержащих топазов в Пакистане.

Фиолетовые или розовые хромосодержащие топазы как на Урале, так и в Бразилии, тесно ассоциируют с желтыми разностями. Часто наблюдаются двухцветные кристаллы с отчетливо выраженной зональностью по пинакниту (001), реже — по ромбическим дипирамидам (011) и (111). При просмотре образцов уральских и бразильских хромосодержащих топазов из коллекции Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР можно видеть различные типы распределения окраски в двухцветных кристаллах.

Среди бразильских топазов, обладающих широкой гаммой желтых, оранжевых, розовых, сиреневых и фиолетовых тонов, заслуживает внимание кристалл, головка и верхняя часть которого окрашены в розовато-фиолетовый цвет, а нижняя часть — в желтый. Для двухцветных топазов из россыпей рек Каменки и Санарки характерно иное распределение цветов: головка и верхняя часть кристалла всегда окрашены в светло-желтый цвет, резко сменяющийся к противоположному концу кристалла розовато-фиолетовым. Редко встречаются кристаллы с неоднократным чередованием фиолетовых и желтых зон. Как будет показано ниже, различия в «схеме двухцветности» бразильских и уральских хромосодержащих топазов не случайны и обусловлены, очевидно, различной природой окраски их желтых зон. Среди бразильских хромосодержащих топазов нередко встречаются кристаллы весьма специфического оранжевого («хересово-желтого»), красного, коричневого, вишнево-коричневого цвета, окраска которых вызвана смешением желтого, розового и фиолетового тонов. При нагревании таких топазов, широко практикуемом в геммологической практике, желтая компонента цвета отжигается, и кристаллы приобретают чистый фиолетовый цвет различной густоты.

Хромосодержащие фиолетовые топазы, а также ассоциирующие с ними желтые разности характеризуются весьма специфическими кристаллооптическими свойствами: наибольшими для топазов показателями преломления и дисперсии и необычно низкими значениями угла $2V$. Согласно исследованиям В. А. Корнетовой, содержание фтора в хромосодержащем розовом топазе из россыпей р. Каменки составляет всего 10,35 %, что является самым низким из известных на сегодняшний день.

Фиолетовая окраска хромосодержащих топазов изучена довольно подробно, и ее связь с ионами Cr^{3+} , изоморфно замещающими Al^{3+} в топазовой структуре, сомнений не вызывает. В зависимости от содержания примеси хрома топазы окрашиваются в розовато-сиреневые до густо-фиолетовых цвета. Однако в обширной литературе по топазам причины сильного плеохроизма фиолетовых разностей, придающего им дополнительную ювелирную ценность, не объяснены.

На рис. 29 представлены поляризованные оптические спектры густо-фиолетового каменского топаза, измеренные для трех ориентаций кристалла относительно направления колебания вектора электрического поля $E: E\|a$, $E\|b$ и $E\|c$ (поляризация α , β и γ соответственно). Для всех трех поляризаций оптические спектры имеют вид, характерный для спектров поглощения ионов Cr^{3+} в шестерной координации. Форма, спектральное положение и интенсивность полос поглощения, однако, существенно зависят от ориентации кристалла, что и определяет его сильный плеохроизм: при $E\|c$ кристалл имеет густо-фиолетовую окраску, при $E\|b$ — бледно-фиолетовую и при $E\|a$ — бледно-желтовато-розовую.

Наблюдаемое в оптических спектрах сильное расщепление уровней кристаллического поля ${}^4T_{2g}$ и ${}^4T_{1g}$, очевидно, обусловлено значительным отклонением симметрии кристаллического поля в местах расположения ионов Cr^{3+} в топазовой структуре от октаэдрической. Анализ структурных данных показывает, что геометрия Al-октаэдров в топазе и взаимное расположение формирующих их ионов кислорода и фтора могут быть описаны локальной симметрией, близкой к C_{2v} . В этом случае электронные $d-d$ -переходы в ионах Cr^{3+} , располагающихся в Al-позиции, должны подчиняться правилам отбора для этой точечной группы симметрии (предполагается, что замена $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ существенно не изменяет форму координационного полиэдра).

Для точечной группы симметрии C_{2v} из основного уровня B_2 разрешены по симметрии все электронные переходы, кроме $B_2 \rightarrow B_1$. Таким образом, следует ожидать, что из трех компонент расщепления уровней ${}^4T_{2g}$ и ${}^4T_{1g}$ ионов Cr^{3+} в оптических спектрах будут проявляться только две. Действительно, как видно из рис. 29, в спектрах Cr^{3+} -содержащего топаза проявляются две полосы поглощения в области перехода ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (полосы $\sim 23\,800\text{ см}^{-1}$ и $\sim 25\,700\text{ см}^{-1}$). В области перехода ${}^4T_{2g}$ проявляются три полосы поглощения, однако одна из них (полоса $\sim 17\,800\text{ см}^{-1}$, $E\|a$) заметно слабее по интенсивности, чем полосы поглощения $18\,400\text{ см}^{-1}$ и $18\,900\text{ см}^{-1}$, что позволяет приписать ее запрещенному по симметрии переходу ${}^4B_2 \rightarrow {}^4B_1$, запрет на который частично снят за счет отличия реальной симметрии Cr^{3+} -октаэдров от C_{2v} .

Поскольку направление осей кристаллического поля x , y и z для различных Cr^{3+} -октаэдров в структуре топаза не совпадает между собой (см. рис. 25), точно приписать все полосы поглощения на основании их поляризационных свойств и правил отбора не представляется возможным. Учитывая, однако, стремление термов кристаллического поля одинаковой симметрии к взаимному отталкиванию и предположительное приписывание полосы поглощения $\sim 17\,800\text{ см}^{-1}$ запрещенному переходу ${}^4B_2 \rightarrow {}^4B_1$ (см. выше), можно построить схему энергетических уровней и электронных переходов ионов Cr^{3+} в структуре топаза (рис. 30). Отметим, что из-за несовпадения осей кристаллического поля различных октаэдрических позиций в структуре топаза наблюдается явно неэлементарное строе-

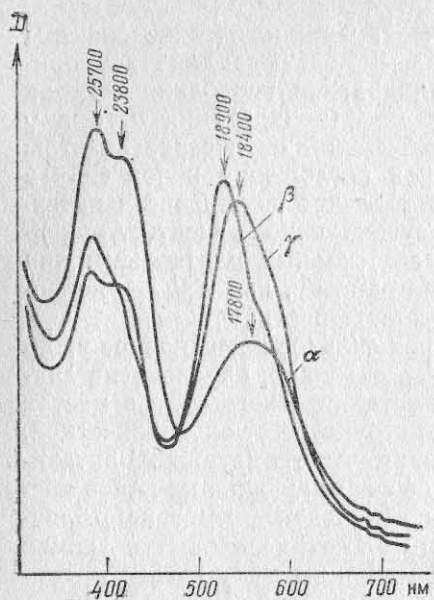


Рис. 29. Поляризованный оптический спектр поглощения густо-фиолетового уральского топаза

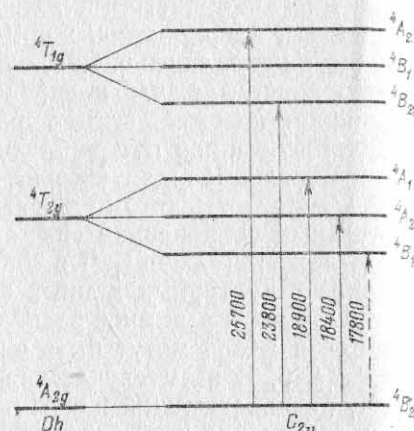


Рис. 30. Схема энергетических уровней иона Cr^{3+} в структуре топаза

ние полос поглощения $18\,400\text{ см}^{-1}$ и $18\,900\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 29), поскольку в этом случае при одной и той же поляризации одновременно проявляются в той или иной степени все три перехода (${}^4B_2 \rightarrow {}^4A_1$, $\rightarrow {}^4A_2$ и $\rightarrow {}^4B_1$).

В оптических спектрах розовых хромсодержащих топазов проявляются, хотя и очень слабо, запрещенные по спину квартет-дублетные переходы (R - и R' -линии) (см. рис. 29).

Аналогичные вышеописанным спектры поглощения характерны для фиолетовых и сиреневых топазов из месторождения Оуро-Прето.

Результаты оптикоспектроскопического изучения желтых хромсодержащих уральских и бразильских топазов, тесно ассоциирующих с розовыми (фиолетовыми) разностями, показывают, что природа их окраски различна. Окраска желтых топазов из россыпей рек Каменки и Санарки обусловлена в основном интенсивным коротковолновым поглощением, край которого, захватывая видимую область, вызывает появление соответствующих цветовых тонов (рис. 31). Кроме того, в спектрах этих кристаллов отчетливо проявляются полосы поглощения $\sim 24\,100\text{ см}^{-1}$, $\sim 19\,000\text{ см}^{-1}$ и $\sim 17\,800\text{ см}^{-1}$, имеющие явно «занимствованную» интенсивность. После прогрева кристаллов при 500°C в течение 30 мин коротковолновое поглощение полностью исчезает, и цвет их становится

бледно-розовым. Окраска прогретых кристаллов обусловлена (см. рис. 31) полосами поглощения, по форме и спектральному положению близкими к полосам разрешенных переходов в ионах Cr^{3+} , рассмотренным выше.

Наиболее вероятно, что причиной желтой окраски каменных топазов являются дырочные центры O^- , присутствие которых обуславливает появление интенсивной широкой полосы поглощения в ближней УФ-области спектра [21], край которой фиксируется в оптических спектрах желтых топазов. Присутствие в таких кристаллах ионов Cr^{3+} придает топазу желтые оттенки, в отличие от дымчатой окраски, обусловленной только центрами O^- . Вариации в окраске (от розовых до соломенно-желтых цветов различных оттенков) обусловлены, очевидно, различным относительным содержанием центров окраски O^- и Cr^{3+} .

Иную природу имеет редкая оранжевая («хересово-желтая») окраска бразильских топазов из Оуро-Прето, в оптическом спектре которых кроме полос поглощения ионов Cr^{3+} проявляется четко выраженная интенсивная полоса поглощения $\sim 24\,100\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 31), ответственная за появление желтых и оранжевых тонов. По спектральному положению и поляризационным свойствам эта полоса аналогична полосе поглощения в бесхромовых желтых топазах (в частности, саксонских), что в соответствии с предлагаемой интерпретацией связано с образованием в структуре бразильских топазов «желтых» F -центров, характерных для кристаллов, обедненных фтором.

При нагреве кристалла из Оуро-Прето до 500°C оранжевая окраска полностью разрушается и кристалл становится бледно-фиолетово-розовым (сиреневым). Спектры поглощения свидетельствуют, что остаточная розовая окраска обусловлена примесью трехвалентного хрома. Таким образом, уникальная оранжевая окраска бразильских хромсодержащих топазов является комбинационной, т. е. обусловлена совместным красящим действием «желтых» F -центров и ионов Cr^{3+} .

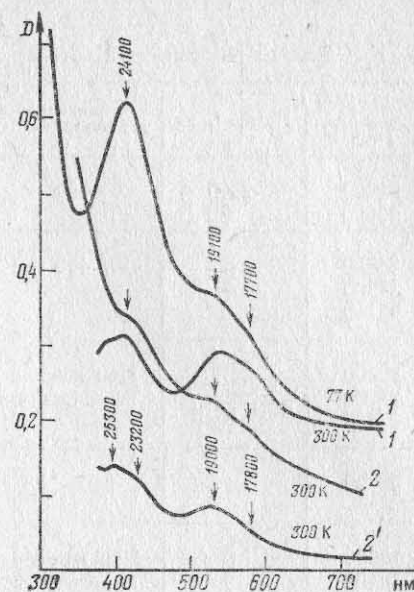


Рис. 31. Оптические спектры поглощения исходных (1 и 2) и термообесцвеченных (1' и 2') желтых топазов из месторождения Оуро-Прето, шт. Минас-Жерайс, Бразилия (1) и россыпей р. Санарки, Урал (2)

Таблица 4

Полосы поглощения в оптических спектрах природных топазов

Энергия полос поглощения, см ⁻¹	Поляризация	Термическая устойчивость, °C	Хромофорные центры
32000 26500	$\alpha \geq \beta$ γ	150	«Дымчатый центр» (O^- или SiO_4^{3-})
24800 24200 23700	β γ α	400	«Желтый центр» (F-центр в OH-топазах)
26000 25700 23800	β $\alpha > \beta \approx \gamma$ $\alpha \approx \gamma > \beta$	При нагреве не исчезают	Cr_6^{3+} (переход ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^5T_{1g}$)
22600	$\alpha \geq \beta$	200—250	«Розовый центр» (F-центр в F-топазах)
18900 18400 17500	β γ $\alpha > \beta \approx \gamma$	При нагреве не исчезают	Cr_6^{3+} (переход ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$)
15300	α	450—500	«Голубой центр» (R-центр)
14600 14300	—	При нагреве не исчезают	Cr_6^{3+} (R-линии)

Изложенные выше представления о природе и особенностях окраски различных цветовых разновидностей топазов, в том числе природе отдельных полос в их оптических спектрах поглощения, представлены в сводных таблицах 4 и 5.

ГРАНАТЫ

Ювелирные разности минералов группы гранатов весьма широко представлены среди природных драгоценных камней, что определяется с одной стороны, высокими ювелирными качествами этих самоцветов, а с другой — широкой их распространенностью и возможностью попутной добычи при комплексной разработке месторождений полезных ископаемых. Большая часть ювелирных гранатов, за исключением родолита и демантоида, относится к драгоценным камням IV порядка [11].

Таблица 5

Окраска и плеохроизм природных топазов

Общая окраска	Плеохроизм			Хромофорные центры	
	a (α)	b (β)	c (γ)		
				Бесцветные топазы	Хромосодержащие топазы
Дымчатый (светло-коричневый)	Коричневый	Светло-желтый	Бесцветный	O ⁻ (SiO ₄ ³⁻)	
Розовый	Розовый	Бледно-розовый	Бесцветный	F-центр (F-топазы)	
Красновато-коричневый («винный»)	Красный	Светло-красный	Желтый	F-центр + O ⁻	
Желтый (золотистый)	Желтый	Светло-желтый	Бесцветный	F-центр (F, OH-топазы)	
Голубой	Голубой	Бесцветный	Бесцветный	R-центр	
Зеленый (желтовато-зеленый) или голубовато-зеленый	Бледно-зеленый	Светло-желтый	Бесцветный	F-центр + R-центр	
Желтый	Желтый	Бледно-желтый	Бледно-розовый	O ⁻ + Cr ₆ ³⁺	
Красно-оранжевый до красного	Желтый	Розовато-желтый	Желтовато-розовый	F-центр + Cr ₆ ³⁺	
Фиолетовый	Желтовато-розовый	Бледно-фиолетовый	Густо-фиолетовый	Cr ₆ ³⁺	

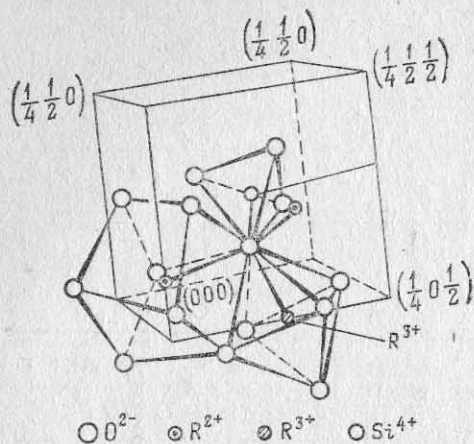


Рис. 32. Фрагмент структуры граната

Минералы группы гранатов относятся к островным силикатам с общей кристаллохимической формулой $R^{3+}_2R^{2+}_3[SiO_4]_3$, где $R^{2+}=Ca, Mg, Mn, Fe$, а $R^{3+}=Al, Fe, Mn, Cr, Ti, Zr$. Структура гранатов составлена тетраэдрами SiO_4 и октаэдрами $R^{3+}O_6$, связанными между собой вершинами в каркас. Двухвалентные катионы R^{2+} располагаются в полостях каркаса и окружены восемью ионами кислорода, занимающими вершины координационного полиэдра, имеющего форму сильно искаженного куба. Все координационные полиэдры

структуры граната в различной степени искажены; формы координационных полиэдров и характер их сочленения в структуре показаны на рис. 32.

В зависимости от степени изоморфизма между Mg и Ca , Mg и Fe , Fe и Mn , Al и Cr , Fe и Al и вариантов сочетания R^{2+} — R^{3+} -катионов выделяются различные изоморфные серии (ряды), между крайними членами которых существует совершенный изоморфизм.

Наиболее известными крайними членами изоморфных рядов гранатов являются: пироп $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$,grossуляр $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$, алмандин $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$, андрадит $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$, спессартин $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$ и уваровит $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$.

Таблица 6

Химический состав ювелирных гранатов

Компоненты	Разновидность							
	1(8)*	2(28)	3(6)	4(6)	5(9)	6	7(20)	8(2)
SiO ₂	40,86	39,47	42,14	42,62	42,46	39,5	42,16	41,93
TiO ₂	0,20	0,48	0,33	0,40	0,64	0,20	0,38	0,41
Al ₂ O ₃	16,31	14,71	20,35	21,56	22,12	17,7	21,34	21,58
Cr ₂ O ₃	9,32	9,49	4,37	2,47	0,44	5,5	1,80	2,11
Fe ₂ O ₃	—	—	0,99	1,52	2,62	—	1,27	1,87
U ₂ O ₃	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.
MnO	0,41	0,51	0,56	0,40	0,40	0,24	0,34	0,33
FeO	3,03**	8,97**	6,42	6,92	7,94	16,2**	7,60	7,07
MgO	20,21	13,46	19,97	19,68	18,49	11,6	20,40	20,40
CaO	4,40	11,84	4,58	4,64	4,78	9,0	4,63	4,79
Сумма	99,70	98,93	99,71	100,20	99,89	99,9	99,92	100,39

Компоненты	Разновидность								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO ₂	He опр.	He' опр.	He опр.	He опр.	40,3	38,67	35,22	35,22	40,41
TiO ₂	0,05	0,07	1,08	0,26	0,05	0,21	0,30	0,17	0,01
Al ₂ O ₃	20,00	25,00	23,00	20,00	21,8	22,12	0,27	0,096	21,49
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	0,14	—	0,04	0,29	—
Fe ₂ O ₃	0,00	0,27	0,45	5,03	—	He опр.	31,12	30,35	He опр.
U ₂ O ₃	—	—	—	—	0,71	0,68	He опр.	He опр.	0,13
MnO	2,6	30,0	0,11	1,10	18,2	1,52	0,06	0,06	0,06
FeO	33,58	11,97	0,45	1,98	1,2	—	0,29	0,21	0,001
MgO	4,25	0,20	0,94	0,17	12,0	0,74	0,13	0,04	0,13
CaO	1,90	—	32,00	29,00	5,3	35,52	32,73	32,70	39,37
Сумма	—	—	—	—	—	99,46	100,16	100,00	101,60

* В скобках количество анализов.

** Все железо в виде FeO. 1—5 — гранаты из трубки «Мир» (Якутия) [17]: 1 — малиновый, 2 — зеленый, 3 — лиловый, 4 — красный, 5 — оранжевый; 6 — пироп красно-зеленый с «александритовым эффектом»; 7 — красный пироп из перидотитов ЧССР [17]; 8 — красный пироп из россыпей ЧССР [17]; 9 — алмандин (шт. Майсур, Индия). По Р. К. Мурр и У. Уайту; 10 — алмандин (Мания, Мадагаскар); 11 — спессартин (Пикос-де-Ковалос, Бразилия); 12 — grossуляр (Чихуахуа, Мексика); 13 — grossуляр (Баба, Калифорния, Мексика); 14 — пироп с александритовым эффектом (Умба, Танзания) [43]; 15 — светло-зеленый grossуляр (Цаво, Кения). По К. Шметцеру и Дж. Оттеману; 16 — светло-зеленый с желтоватым оттенком демантоид (Урал). По А. И. Александрову; 17 — зеленый демантоид (Урал) [1]; 18 — голубовато-зеленый grossуляр (Мерелани, Танзания). По К. Шметцеру и Дж. Оттеману.

Химический состав любого граната можно условно выразить через содержание этих крайних членов или миналов, а также некоторых других, практически не встречаемых в чистом виде, например кноррингита ($Mg_3Cr_2[SiO_4]_3$) или «гипотетических» миналов.

Чаще всего природные гранаты имеют сложный химический состав, включающий несколько миналов (табл. 6). В этом случае кристаллическая разность получает название по миналу, содержание которого наибольшее. Гранаты, состав которых соответствует крайним членам изоморфных рядов или достаточно близок к ним, встречаются очень редко. Для непрерывной серии изоморфных смесей между пиропом, алмандином и спессартином употребляется термин «пиральспит», а для другой изоморфной серии (уваровит — grossуляр — андрадит) — термин «уграндит». Существует также ряд более специальных названий гранатов различных промежуточных составов, которые употребляются значительно реже.

Окраска природных гранатов изменяется в очень широких пределах как по тональности, так и по густоте. По разнообразию цвета ювелирные гранаты уступают, пожалуй, только корундам (рубинам и сапфирам) и значительно превосходят все другие известные самоцветы.

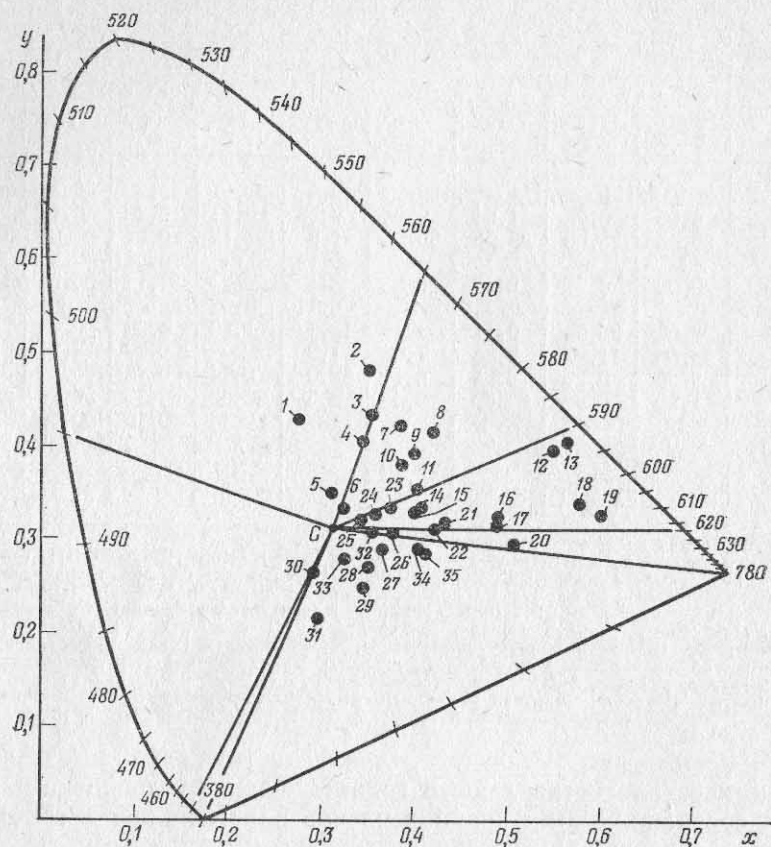


Рис. 33. Цветовые координаты ювелирных гранатов:
1 — уваровит; 2—4, 7 — демантоиды; 5, 6 — гроссуляры; 8, 10, 12, 18—20, 25, 28—35 — пиропы; 9, 13, 23, 24 — гессониты; 11, 14—17, 21, 22, 26, 27 — альмандины

Разнообразие окрасок природных гранатов из кимберлитов Якутии продемонстрировано с помощью метода цветных координат. На рис. 33 показано положение точек цветности различных гранатов на цветовой диаграмме. Цветовые параметры были рассчитаны для образцов толщиной $1,0 \pm 0,1$ мм. Такая толщина — достаточно большая, чтобы сохранить характерную окраску и достаточно малая, чтобы точно передать тонкие цветовые оттенки, которые, как правило, слабо проявляются в массивных образцах. Например, почти все альмандины в зернах размером более 0,5 см кажутся густо-красными, практически непрозрачными, тогда как в пластинках толщиной 1 мм эти камни проявляют разнообразнейшую гамму оттенков.

Среди гранатов изоморфной серии *пиральспитов* наиболее ценными в ювелирном плане являются пироп, альмандин, а также

разности промежуточного состава («пирандины»). Спессартин из-за редкости находок кондиционных кристаллов в массовом ювелирном производстве не используется.

Наиболее высоко ценятся ювелирные разности, по химическому составу соответствующие примерно двум частям пироповой компоненты и одной части альмандиновой, — так называемые родолиты. Окраска родолитов обычно варьирует от розовой и розовато-красной до пурпурной.

Промышленные коренные месторождения ювелирного пироба, несмотря на довольно значительную распространенность этого граната, известны только в кимберлитах Якутии и Африки, а также в эруптивных базальтовых брекчиях Чехословакии [11]. С коренными источниками обычно связаны элювиально-делювиальные россыпные месторождения, также имеющие важное промышленное значение.

Альмандин, в отличие от пироба, встречающегося только в магматических породах, имеет более разнообразный генезис и более широкое распространение (самой распространенный гранат). Ювелирные разности его обычно добывают из россыпей попутно с добычей других более ценных самоцветов (Шри-Ланка, Бразилия, Индия, Мадагаскар, США).

Ювелирный спессартин, или, вернее, гранаты альмандин-спессартинового состава добывают попутно с другими драгоценными камнями из натриево-литиевых пегматитовых жил в США и на о. Мадагаскар. Известны также находки ювелирных спессартинов в Швеции, Мексике, Италии и других странах.

Собственно пироп $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$ — минерал бесцветный, так как в нем не содержатся ионы-хромофоры, т. е. ионы переходных металлов. Однако в природе чистые пиропы практически не встречаются: обычно в них присутствуют хотя бы в небольших концентрациях примеси других минералов, в том числе и таких, которые содержат ионы переходных металлов (Cr^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} , V^{3+}) и вызывают появление окраски.

Постоянной примесью в образцах преимущественного пиропового состава является альмандиновый компонент, т. е. примесь ионов Fe^{2+} , которые изоморфно замещают ионы Mg^{2+} в восьми-вершинниках структуры граната (см. рис. 32). При достаточно высоких концентрациях (и отсутствии других, более «сильных» хромофоров) в таких пиробах появляются розовые оттенки различной интенсивности, а в оптических спектрах — полосы поглощения ионов Fe^{3+} , совершенно аналогичные полосам поглощения в спектрах альмандинов, которые будут рассмотрены ниже.

Чаще всего, когда говорят о ювелирных пиробах, подразумевают красные хромсодержащие разности, цвет которых очень похож на цвет рубинов, что в прошлом нередко использовалось для имитаций и подделок под последние.

Цвет красного чешского граната считается классическим («эталонным») цветом пироба; в зернах достаточно большого размера

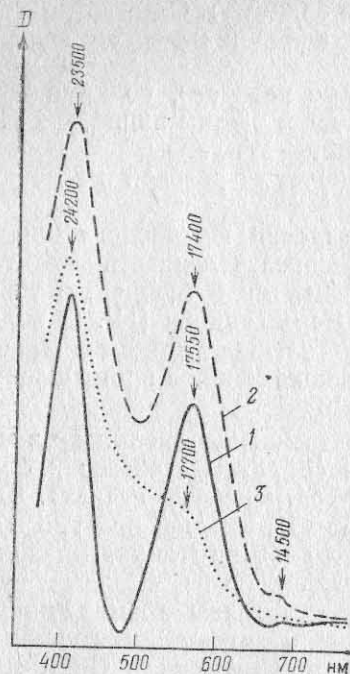


Рис. 34. Оптические спектры поглощения разноокрашенных Cr^{3+} -содержащих пиропов из кимберлитов Якутии:

1 — фиолетовый; 2 — красный; 3 — красновато-оранжевый

и особенно в граненых вставках «богемский» пироп слегка просвечивает, загораясь от бликов света темно-красным «гранатовым» огнем, что составляет известность и мировую славу этого самоцвета. Близки к нему по цвету и наши отечественные якутские пиропы.

Известный английский геммолог Г. Смит тем не менее весьма низко оценивает ювелирные достоинства «богемских» гранатов, явно отдавая предпочтение пиропам из других месторождений, особенно из Южной Африки, так называемым «капским рубинам» [25]. Он считает, что богемский гранат имеет не слишком привлекательный желтовато-красный цвет. Не исключено, что в данном случае автор имеет в виду другие цветовые разновидности пиропов из Чехословакии, цвет которых, по данным колориметрических измерений (см. рис. 33, обр. 12), действительно содержит желтые или оранжевые оттенки. Однако в основной массе «богемские» гранаты красивого кроваво-красного цвета и, по мнению большинства специалистов, весьма эффектны в ювелирных изделиях, особенно в комбинации с другими самоцветами.

Из приведенных на рис. 34 и 35 оптических спектров поглоще-

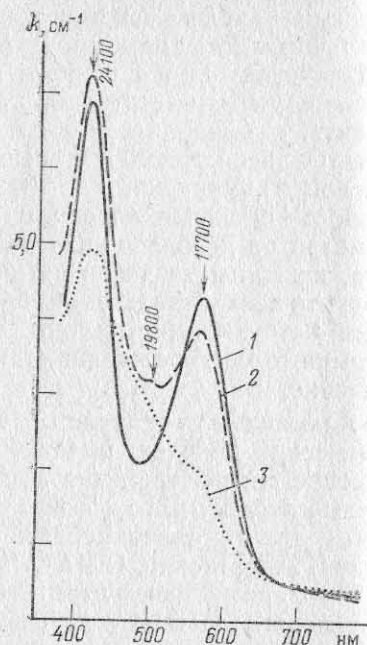


Рис. 35. Оптические спектры поглощения разноокрашенных чешских («богемских») пиропов:

1 — красный; 2 — густо-кроваво-красный; 3 — красновато-оранжевый

ния видно, что пиропы окрашены преимущественно примесью ионов Cr^{3+} , которые изоморфно замещают ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях гранатовой структуры: в оптических спектрах этих самоцветов фиксируются две широкие интенсивные полосы поглощения в видимой области спектра $\sim 17\,700\text{ см}^{-1}$ и $\sim 24\,100\text{ см}^{-1}$, интенсивность, форма и ширина которых характерны для всех Cr^{3+} -содержащих соединений. Отметим, что в спектрах обр. 1 и 2 на рис. 34 полосы поглощения Cr^{3+} несколько смещены в длинноволновую область, что свидетельствует о вариациях в составе второй координационной сферы ионов хрома в этих образцах (см. ниже). Кроме указанных полос разрешенных по спину переходов ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ и $\rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ (полосы $17\,700$ и $24\,100\text{ см}^{-1}$, соответственно) в некоторых образцах проявляются слабые узкие линии поглощения в области $\sim 14\,500\text{ см}^{-1}$, также обусловленные электронными переходами в ионах Cr_6^{3+} (R- и R'-линии).

Как видно из рис. 34 и 35, вариации в интенсивности и тональности окраски хромосодержащих пиропов обусловлены изменением как абсолютной, так и относительной интенсивности полос поглощения $17\,700$ и $24\,100\text{ см}^{-1}$, что обуславливает различную глубину «окон прозрачности» в синей и красной областях спектра. Поскольку окраске гранатов представляет собой в данном случае смесь синего и красного излучения, прошедшего через указанные «окна прозрачности», то изменения в величинах пропускания в этих «окнах» отражаются на общей тональности цвета. Как видно из оптических спектров, такое изменение соотношения интенсивностей полос поглощения ионов Cr_6^{3+} вызвано влиянием других хромоморфных центров. Так, повышение интенсивности более коротковолновой полосы $24\,100\text{ см}^{-1}$, характерное для образцов с преобладанием красной, а при пониженном содержании хрома и желтой компоненты в окраске обусловлено, очевидно, наличием интенсивного УФ-поглощения, край которого попадает в видимую область. С другой стороны, отмечаемое в некоторых фиолетовых образцах относительное усиление полосы поглощения $17\,700\text{ см}^{-1}$ [17] связывается с ослаблением или полным отсутствием дополнительного УФ-поглощения и усилением поглощения в области $17\,500\text{—}20\,000\text{ см}^{-1}$.

Как показало сравнительное мессбауэровское изучение разноокрашенных пиропов [17], усиление коротковолнового поглощения и, соответственно, усиление красной компоненты в окраске, столь характерное для высокохромистых кроваво-красных «богемских» гранатов, может быть объяснено повышенным содержанием ионов Fe^{3+} . Однако в интерпретации особенностей этого поглощения пока нет однозначности, хотя в целом, несомненно, оно связано с полосой переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Смещение коротковолнового края этой полосы в видимую область спектра может быть объяснено несколькими факторами: 1) присутствием в структуре граната тетраэдрических комплексов Fe^{3+} (ионов Fe^{3+} в позициях Si^{4+}), полоса переноса заряда в которых характеризуется более длинно-

волновым положением; 2) меньшими размерами Fe^{3+} -содержащих октаэдров в существенно магниевых гранатах, т. е. присутствием гипотетического «кохаритового» минала $\text{Mg}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$, или 3) участием ионов Ti^{4+} в образовании обменно-связанных пар с ионами Fe^{3+} (так называемый Ti-эффект). Отметим только, что квадрупольный дублет ионов Fe^{3+} в ЯГР-спектрах таких гранатов отличается по параметрам от квадрупольного дублета ионов Fe^{3+} в уграндитах и Fe_4^{3+} в шерломитах и меланитах.

Усиление коротковолновой полосы поглощения ионов Cr^{3+} за счет наложения ее на край интенсивной полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ отмечается во всех изученных цветовых разновидностях чешских пиропов (см. рис. 35), при этом указанные выше вариации в окраске этих самоцветов определяются в основном содержанием примеси Cr^{3+} : при пониженных содержаниях хрома пиропы имеют более бледную красновато-оранжевую окраску (см. рис. 35, 3), а в образцах с более высоким содержанием ионов Cr^{3+} (см. рис. 35, 1, 2) появляются более интенсивные красные и густокрасные тона (см. рис. 33, 18—20). Подобная ситуация наблюдается и во многих якутских пиробах, хотя они реже достигают той специфической густо-крово-красной окраски, которой отличаются «богемские» гранаты. Чаше же в спектрах якутских пиропов наблюдается пониженная интенсивность УФ-поглощения ионов Fe^{3+} , такие камни характеризуются четко выраженной фиолетовой (пурпурной) составляющей в окраске. В работе [17] отмечается также возможность усиления фиолетовых оттенков в пиробах за счет дополнительного поглощения ионов Fe^{2+} в области 17 500—20 000 cm^{-1} .

Несомненный интерес в геммологическом аспекте представляют гранаты с так называемым «александритовым эффектом» — способностью существенно изменять свой цвет в зависимости от характера (спектрального состава) освещения. В последние годы появилось много работ, посвященных исследованию веществ с александритоподобной окраской, в том числе и гранатов. Анализ опубликованных данных позволяет выделить три типа таких гранатов, значительно отличающихся своим химическим составом, а следовательно, и причинами появления александритового эффекта.

Описанный в гл. 5 механизм изменения окраски при смене освещения (александритовый эффект) наблюдается в некоторых гранатах пироп-уваровитового состава из кимберлитовых трубок Якутии (1-й тип александритовой окраски в гранатах). На рис. 36 показано положение точек цветности такого граната на диаграмме, вычисленное для различных источников освещения. Для сравнения также показаны точки цветности обычного красного пироба и зеленого уваровита. В отличие от последних, цвет пироба с александритовым эффектом существенно изменяется по тональности при смене освещения: для источника С, имитирующего дневное освещение, он зеленый ($\lambda_h = 547 \text{ nm}$), а для источника А (лампа накаливания) — красный ($\lambda_h = 610 \text{ nm}$).

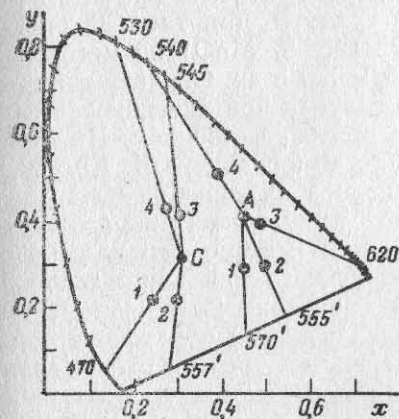


Рис. 36. Положение на цветовой диаграмме точек цветности для источников освещения С и А, имитирующих дневное и искусственное (лампа накаливания) освещение:

1 — пироп, обладающий сине-пурпурным александритовым эффектом; 2 — красный пироп; 3 — гранат, обладающий красно-зеленым александритовым эффектом; 4 — зеленый уваровит

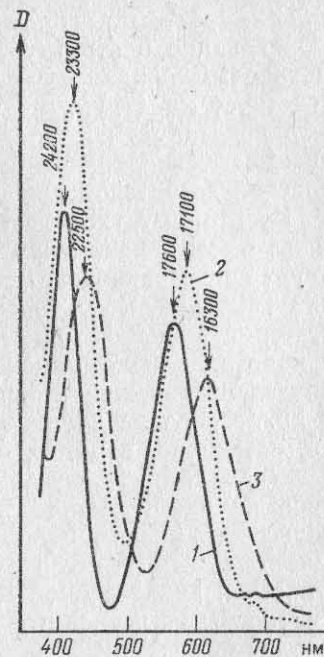


Рис. 37. Оптические спектры поглощения разноокрашенных гранатов:

1 — пироп с сине-пурпурным александритовым эффектом; 2 — гранат с красно-зеленым александритовым эффектом; 3 — зеленый уваровит

Энергии полос поглощения ионов Cr^{3+} в спектрах пиропов с александритовой окраской лежат в области «критических» значений (17 100—17 300 cm^{-1} для полосы перехода ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ и 23 300—24 100 cm^{-1} для полосы перехода ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, что и является причиной избирательной чувствительности их цвета к освещению. Такое промежуточное между пиропом и уваровитом значение энергий полос поглощения (рис. 37) является отражением промежуточного между этими крайними членами состава гранатов с «александритовым эффектом» (см. табл. 6). Роль примеси ионов Ca^{2+} , являющихся для ионов Cr^{3+} внешнесферными (ионами второй координационной сферы), заключается в «разрыхлении» структуры пироба, т. е. удлинении межионных расстояний, в том числе и расстояний металл — лиганд в Cr^{3+}O_6 -октаэдрах. Поскольку сила кристаллического поля Dq является функцией расстояния (R) центральный атом-лиганд ($Dq \sim 1/R^5$), удлинение связей $\text{Cr} - \text{O}$ приводит к уменьшению Dq и понижению энергии перехо-

дов ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ и $\rightarrow {}^4T_{1g}$ в ионах хрома до «критических» значений. Образование в структуре пироба более крупных по сравнению с магниевыми кальциевых полиэдров при изоморфизме $Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$ действует на структуру граната совершенно аналогично нагреванию кристалла, которое, как и в рубине, вызывает появление так называемого термохромного эффекта — изменения окраски от красной до зеленой при нагревании до определенной температуры.

Ко второму типу гранатов с александритовым эффектом относятся хром-и ванадийсодержащие гранаты (см. табл. 6, обр. 14) пироп-спессартинового ряда (до 25 вес. % MnO) из месторождений Танзании, Вост. Африки, Шри-Ланки и др. Окраска таких гранатов описывается как зеленовато-голубая при дневном освещении и красная или карминово-красная при искусственном. По данным оптикоспектроскопического изучения, выполненного К. Шметцером и др. [43], более длинноволновая полоса поглощения ионов хрома (и, возможно, ванадия) в спектрах таких гранатов расположена в интервале от $17\,350\text{ см}^{-1}$ до $17\,600\text{ см}^{-1}$. Коротковолновая T_F -полоса не наблюдается из-за маскирующего влияния интенсивных полос поглощения ионов Mn^{2+} в диапазоне $23\,700\text{—}24\,500\text{ см}^{-1}$. Цветовые изменения различны для различных образцов и определяются в значительной мере поглощением примеси Fe^{2+} (альмандинового минала), которое попадает в зеленое окно прозрачности и влияет на соотношение смешиваемых компонент цвета — красной и зеленой.

Понятно, что роль «разрыхляющего» элемента в структуре таких александритоподобных гранатов кроме ионов Ca^{2+} (см. табл. 6) играет примесь ионов Mn^{2+} , которые значительно крупнее замещаемых ионов Mg^{2+} (ионные радиусы равны $0,091$ и $0,074\text{ нм}$ соответственно); так же, как и в случае обогащенных кальцием пиропов, вхождение ионов Mn^{2+} в структуру сопровождается увеличением расстояний $Cr-O$ и смещением вследствие этого полос поглощения ионов Cr^{3+} в область «критических» значений.

Третий тип гранатов с александритовым эффектом представлен высокохромистыми пиропами ($Cr_2O_3 = 5\text{ вес. \%}$) из некоторых алмазоносных кимберлитовых трубок Юж. Африки и Зап. Якутии. При дневном освещении такие гранаты имеют голубую, синюю и фиолетово-синюю окраску, а при искусственном освещении — пурпурную (фиолетово-красную). Цветовые координаты такого пироба для различных источников освещения (C и A) показаны на рис. 36 (обр. 1), из которого видно, что его окраска изменяется от синей ($\lambda_k \approx 470\text{ нм}$) до пурпурной ($\lambda_k \approx 521\text{ нм}$) при смене освещения от дневного до искусственного (лампа накаливания).

Как видно из рис. 37, энергия полос поглощения ионов Cr^{3+} в пиропе с сине-пурпурным александритовым эффектом мало отличается от энергии полос поглощения этих же ионов в обычном красном пиропе, хотя и несколько уменьшена в сторону «критических» значений, что, по-видимому, вызвано повышенным содержанием примеси Cr_2O_3 . Так, например, по данным Г. Карстеса,

в пиропе с содержанием $6,22\text{ вес. \%}$ полоса T_Δ ионов Cr^{3+} смещается до $17\,200\text{ см}^{-1}$. Однако необычно высокая прозрачность коротковолнового окна пропускания при большой интенсивности полос поглощения ионов Cr^{3+} ($k_{T_\Delta} = 15\text{—}20\text{ см}^{-1}$, $k_{T_F} = 22\text{—}29\text{ см}^{-1}$) обуславливает отчетливое визуальное восприятие синего (или голубого) оттенка окраски при дневном освещении. Поскольку чувствительность человеческого глаза к синему цвету значительно меньше, чем к зеленому или красному, сине-пурпурный александритовый эффект хорошо наблюдается лишь в кристаллах с преобладающим пропусканием в синей области.

Как уже отмечалось, интенсивность пропускания хромсодержащих пиропов в высокочастотном окне прозрачности в значительной мере определяется интенсивностью УФ-полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$. Ее отсутствие в спектрах поглощения пиропов с сине-пурпурной «александритовой» окраской может стать причиной столь необычного соотношения синего и красного окон пропускания.

Кроме хромокрашенных разностей весьма эффектным ювелирным материалом являются другие цветовые разновидности пироба. Как уже отмечалось, одним из наиболее дорогостоящих самоцветов из группы гранатов является родолит — гранат пироп-альмандинового состава. Цвет родолита определяется примесью альмандинового компонента, а оптические спектры родолитов, по Б. Мэртину и Г. Джонесу, аналогичны оптическим спектрам ионов Fe^{2+} в альмандинах.

Из цветовых разновидностей бесхромистого пироба из кимберлитов Якутии несомненный интерес в геммологическом аспекте представляют кристаллы, окрашенные в оранжевый различных оттенков (от бледно-розовато-оранжевого до густо-оранжевого, см. рис. 33, обр. 8, 10, 25) цвет. Наиболее характерные оптические спектры таких гранатов показаны на рис. 38. По своим цветовым параметрам эти самоцветы весьма близки к таким драгоценным камням как гессонит, спессартин, бразильский хересово-желтый топаз, оранжевый циркон и некоторые другие самоцветы.

Спектры оптического поглощения оранжевых пиропов имеют весьма сложную конфигурацию и отличаются большим количеством полос и линий поглощения в видимой области. Оранжевые оттенки в окраске этих самоцветов (см. рис. 38, 1 и 2) связаны с наличием в фиолетовой области спектра широкой интенсивной полосы поглощения $24\,000\text{ см}^{-1}$, тогда как оранжево-розовая окраска (см. рис. 38, 3) обусловлена пониженной интенсивностью этой полосы и серией более слабых полос поглощения $14\,400$, $17\,700$, $19\,300$, $19\,800\text{ см}^{-1}$, аналогичных по общей конфигурации и близких по энергии к полосам запрещенных переходов в ионах Fe^{2+} в оптических спектрах альмандинов. О присутствии в этих образцах значительной доли альмандиновой компоненты свидетельствуют также данные мессбауэровской спектроскопии [17] и химического анализа (см. табл. 6).

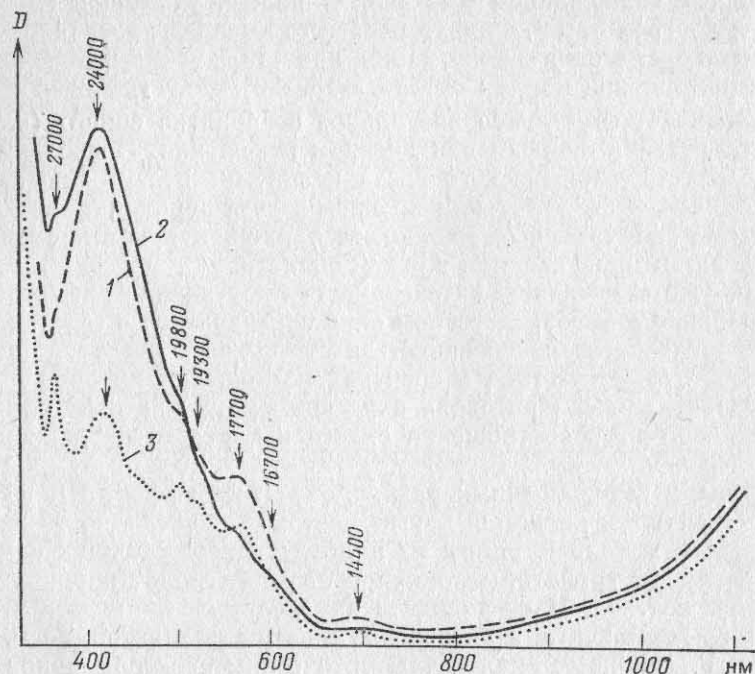


Рис. 38. Оптические спектры поглощения бесцветных пиропов из кимберлитов Якутии:
1—2 — оранжевых; 3 — розовато-оранжевого

По данным ЯГРС [17], кроме ионов Fe_8^{2+} в таких пиропе присутствуют ионы Fe^{3+} . Однако, принимая во внимание ширину и интенсивность полосы поглощения $24\,000\text{ см}^{-1}$, ответственной за появление оранжевой окраски, ее нельзя приписать запрещенным $d-d$ -переходам в ионах Fe^{2+} или Fe^{3+} . С учетом повышенного содержания примеси титана в таких кристаллах эта полоса была отнесена А. Н. Платоновым и др. к электронным переходам с переносом заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ между расположенными в соседних координационных полиэдрах ионами. Не исключена связь этой полосы с обменно-связанными парами $\text{Fe}^{3+} - \text{Ti}^{4+}$, усилением интенсивности перехода ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$, 4E_g в ионах Fe^{3+} вследствие Тi-эффекта. Во всяком случае, совместное участие ионов титана и железа в формировании полосы поглощения $24\,000\text{ см}^{-1}$ и обусловленной ею оранжевой окраски бесцветных пиропов сомнений не вызывает.

Как видно из рис. 38, определенное влияние на появление желтых и оранжевых тонов окраски в таких гранатах имеет также и край коротковолнового поглощения, который, по аналогии с другими гранатами, может быть приписан полосам переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$.

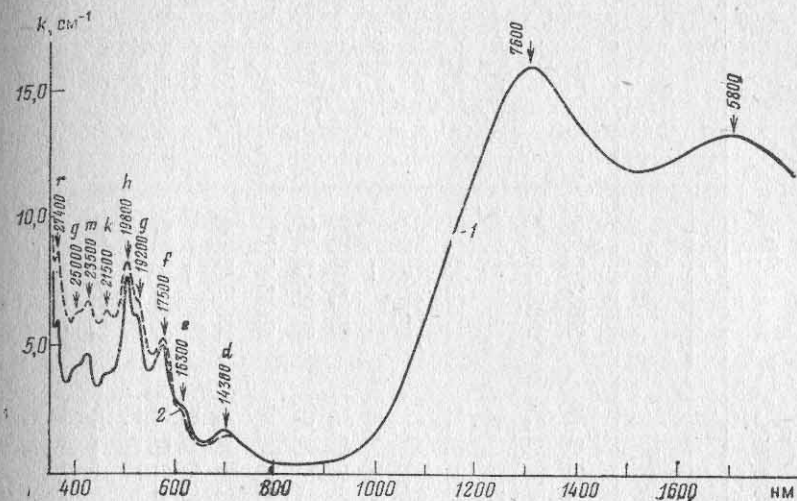


Рис. 39. Оптические спектры поглощения разноокрашенных альмандинов:
1 — фиолетово-красный (Китильское, Карелия); 2 — оранжево-красный (р. Тесьма, Урал).
Малые латинские буквы — обозначение полос, принятых Р. Муром и У. Уайтом; см. табл. 7

Описанные выше типы окрасок ювелирных гранатов из кимберлитов Якутии далеко не полностью охватывают все возможные количественные сочетания хромофорных центров на ионах хрома, железа и титана, обуславливающих разнообразие цветов гранатов из различных парагенезисов в кимберлитах. Детальный анализ оптических спектров и цветовых параметров гранатов из различных глубинных минеральных ассоциаций в кимберлитовых трубках Якутии дан в работах С. С. Мацюка и др.

В окраске гранатов, близких по составу к крайнему члену изоморфной серии — альмандину ($\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$), основную роль играют ионы Fe^{2+} ; содержание FeO достигает в альмандинах 38 вес. % [17]. По этой же причине в оптических спектрах альмандинов проявляются весьма характерные для ионов Fe_8^{+2} полосы поглощения (рис. 39), обусловленные как разрешенными (полосы в ближней ИК-области $8000-4000\text{ см}^{-1}$), так и запрещенными по спину электронными $d-d$ -переходами (полосы поглощения в видимой и прилегающей к ней УФ-области).

Разрешенные по спину электронные переходы в ионах Fe_8^{2+} (переходы ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ в кубическом приближении) проявляются в виде трех широких интенсивных полос поглощения с максимумами $\sim 7600\text{ см}^{-1}$, $\sim 5800\text{ см}^{-1}$ и $\sim 4500\text{ см}^{-1}$. Присутствие в области перехода ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ трех полос поглощения обусловлено низкой локальной симметрией позиции ионов Fe^{2+} в структуре граната, что приводит к расщеплению как возбужденного 5T_2 - так и основного 5E -уровней. Однозначного приписывания полос поглощения

Полосы запрещенных по спине переходов в оптических спектрах пиральспитов

В скобках дана величина поглощения $\lg \frac{1}{T} / t$, в мм^{-1} . По данным Р. Мура и У. Уайта

Полосы	Образцы*						Отнесение полос
	Al-77	Al-76	Al-68	Sp-70	Sp-53	Sp-59	
d	14278 (0,14)	14378 (0,15)	14473 (0,13)	14641 (0,07)	14619 (0,09)	14368 (0,06)	Fe_8^{2+}
e	16300 (0,22)	16300 (0,24)	16313 (0,19)	16515 (0,11)	16667 (0,14)	16280 (0,07)	Fe_8^{2+}
f	17473 (0,44)	17416 (0,47)	17482 (0,39)	17708 (0,24)	17575 (0,20)	17398 (0,12)	Fe_8^{2+}
g	19176 (0,56)	19098 (0,53)	19249 (0,46)	19285 (0,26)	19157 (0,21)	19105 (0,15)	Fe_8^{2+}
h	19841 (0,66)	19798 (0,62)	19806 (0,53)	19873 (0,29)	19802 (0,30)	19840 (0,21)	Fe_8^{2+}
i	20088 (0,05)	20113 (0,06)	20101 (0,03)	20285 (0,01)	20100 (0,07)	—	Fe_8^{2+}
j	20907 (0,05)	20808 (0,05)	20999 (0,04)	20661 (0,09)	20600 (0,06)	21009 (0,03)	Mn^{2+}
k	21636 (0,12)	21621 (0,09)	21650 (0,07)	21782 (0,05)	21671 (0,07)	21692 (0,05)	$\text{Fe}_8^{2+} (\text{Mn}^{2+})^{**}$
l	22878 (0,04)	22840 (0,04)	—	—	22936 (0,02)	22883 (0,01)	Fe_6^{3+}
m	23337 (0,16)	23468 (0,18)	24557 (0,14)	23321 (0,16)	23256 (0,17)	23529 (0,06)	$\text{Fe}_6^{3+} (\text{Mn}^{2+})^{**}$
n	—	—	—	23703 (0,46)	23600 (0,25)	—	Mn^{2+}
o	—	24242 (0,04)	24278 (0,02)	24200 (0,25)	24272 (0,19)	24200 (0,02)	Mn^{2+}
p	—	24533 (0,08)	24498 (0,13)	24516 (0,88)	24459 (0,79)	24450 (0,06)	Mn^{2+}
q	25025 (0,06)	24931 (0,09)	25000 (0,05)	—	—	25063 (0,04)	Fe_8^{2+}
r	27174 (0,15)	27114 (0,10)	27211 (0,07)	27000 (0,12)	27050 (0,17)	27248 (0,05)	$\text{Fe}_6^{3+} (\text{Mn}^{2+})^{**}$

* Цифровой индекс в названии образца обозначает содержание основного альмандинового (Al) или спессартинного (Sp) компонента.
** В скобках отнесение согласно данным К. Мангера и К. Фрейгруппа.

7600 см^{-1} , 5800 см^{-1} и 4500 см^{-1} в структурах гранатов электронным переходам в кристаллическом поле симметрии D_2 в литературе нет.

Цвет альмандинов обусловлен серией полос и линий поглощения в видимой области спектра (см. рис. 39), связанных преимущественно с запрещенными по спине переходами в ионах Fe_8^{2+} . Детальный анализ оптических спектров альмандинов в видимой области приведен в работах П. Г. Мэннинга, Р. К. Мура, У. Уайта. Отнесение запрещенных по спине полос поглощения к тем или иным хромофорным ионам приведено в табл. 7.

Окраска ювелирных альмандинов варьирует в довольно широких пределах — от оранжево-красной (обр. 11, рис. 33) и розовато-красной (обр. 14, 15) до красной (обр. 21, 22) и фиолетово-красной (обр. 27). Как видно из оптических спектров (см. рис. 39), такое изменение окраски определяется соотношением величины пропускания преимущественно в двух окнах прозрачности сложной конфигурации — в сине-фиолетовой (400—500 нм) и красной (600—700 нм) областях. С изменением этого соотношения в пользу коротковолнового окна увеличивается пурпурная (фиолетовая) составляющая в окраске, а относительное увеличение количества пропускаемого излучения в красном окне приводит к появлению более красных оттенков*.

Указанные изменения в тональности и интенсивности окраски альмандинов вызваны изменениями их химического состава. Несмотря на то что цвет этих камней вызван полосами запрещенных переходов в ионах Fe_8^{2+} , высокое содержание последних и низкая локальная симметрия (D_2) комплексов Fe^{2+}O_8 в структуре граната обуславливают достаточно высокую интенсивность этих полос и, соответственно, густую окраску, из-за которой большинство ювелирных вставок из альмандинов приходится изготавливать в виде выпукло-вогнутой линзы серповидного профиля (карбункула) с целью уменьшения толщины и ослабления цвета камня [48]. Ослабление полос поглощения в видимой области и, как следствие, уменьшение густоты окраски в некоторых альмандинах может быть объяснено уменьшением концентрации ионов Fe^{2+} при изоморфном вхождении в структуру пиропового и, в меньшей мере, спессартинного иgrossулярового компонента (изоморфизм $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, Mn^{2+} , Ca^{2+}). Характерным примером такого изменения окраски при «разбавлении» альмандина пироповым компонентом является розовый цвет родолита, который, как и альмандин (см. выше), окрашен полосами поглощения ионов Fe_8^{2+} .

Изменение тональности окраски альмандинов (от фиолетовой через красную до оранжевой) не может быть объяснено только из-

* Большинство ювелирных альмандинов, по данным их колориметрического изучения, характеризуются красной тональностью в окраске, и лишь немногие камни отличаются фиолетовой или оранжеватой компонентой цвета. В ювелирном деле больше всего ценятся густо-красные (цвета «бургундского вина» [48]) кристаллы.

менением концентрации ионов Fe^{2+} . Нами предполагается, что относительное усиление поглощения в коротковолновой части видимого диапазона (сравни спектры на рис. 39), приводящее к появлению красных и оранжевых оттенков в окраске таких самоцветов, обусловлено влиянием крыла интенсивного УФ-поглощения, связанного с полосой переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Отметим, что по данным П. Мэннинга, наличие в спектрах алмандинов полосы $\sim 27\,000\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 39, r -полоса) свидетельствует о присутствии в его структуре примеси ионов Fe^{3+} ; эта полоса обусловлена переходом ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g ({}^4D)$ в ионах Fe^{3+} .

В окраске спессартинов (обычно это гранаты преимущественно спессартинового состава со значительной примесью алмандинового минала) обычно принимают участие два хромофорных иона — Mn^{2+} и Fe^{2+} . На рис. 40 показан оптический спектр поглощения граната спессартин-алмандинового состава (см. табл. 6, обр. 11), в котором основная часть полос поглощения в длинноволновой области спектра обусловлена ионами Fe^{2+} : по спектральному положению, форме и другим спектроскопическим параметрам эти полосы аналогичны таковым в спектрах алмандинов (см. табл. 7)*. Кроме того, в спектрах природных спессартинов в ближней ИК-области обычно проявляются более интенсивные полосы разрешенных по спину электронных переходов в ионах Fe^{2+} .

Полосы поглощения ионов Mn^{2+} проявляются в коротковолновой части видимой области и ближнем ультрафиолете (см. рис. 40, полосы k, m, n, o, p, r) и совместно с интенсивным краем ультрафиолетового поглощения вызывают появление в спессартинах желтых и оранжевых тонов окраски.

Среди гранатов этой изоморфной серии *уграндитов* в ювелирных целях используютсяgrossуляры и андрадиты; уваровит из-за небольших размеров кристаллов иногда применяется для декоративных изделий.

Обычный бледно-зеленый grossуляр мало пригоден как ювелирный материал из-за слабой прозрачности кристаллов, однако оранжевая высокожелезистая разновидность grossуляра, называемая гессонитом, хорошо известна ювелирам и является драгоценным камнем, не уступающим по стоимости таким самоцветам, как алмадин, пироп, турмалин и др. До последнего времени ювелирный гессонит добывали главным образом на комплексных россыпных месторождениях самоцветов Шри-Ланки. Две другие разно-

* По данным К. Лангера и К. Р. Френтрупа, полосы поглощения m и r в спектре спессартинов (см. табл. 7), приписанные ранее ионам Fe^{3+} , обусловлены ионами Mn^{2+} . По этой причине отнесение аналогичных полос в спектрах алмандинов к ионам Fe^{3+} также может быть поставлено под сомнение. Если предположить, что они обусловлены примесью Mn^{2+} , то усиление коротковолнового поглощения в спектрах алмандинов можно связать с хромофорным действием этих ионов, которые, как известно (см. рис. 40), обуславливают сильное поглощение в области $23\,000\text{—}24\,000\text{ см}^{-1}$ и довольно интенсивный край коротковолнового поглощения, хорошо проявляющийся в спектре синтетического спессартина.

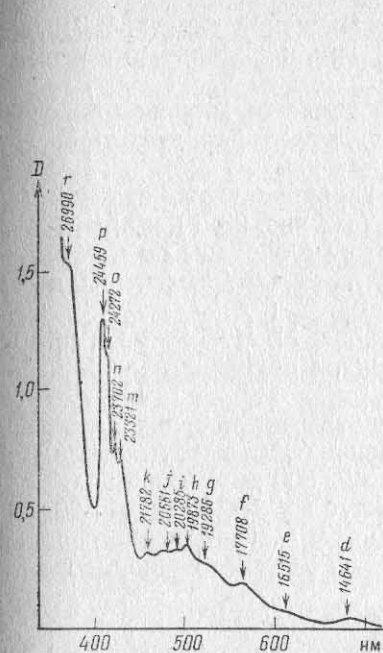


Рис. 40. Оптический спектр поглощения спессартина из Бразилии. По Р. Муру и У. Уайту

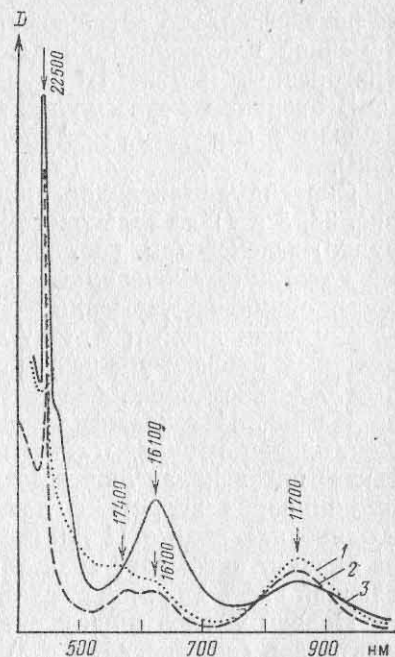


Рис. 41. Оптические спектры поглощения разноокрашенных уральских демантоидов:

1 — желтый; 2 — светло-зеленый; 3 — изумрудно-зеленый

видности — трансваальский жад (иногда она называется также южно-африканским жадом) и мраморный grossуляр — используются в основном как поделочный или облицовочный камень. Совсем недавно большую популярность приобрели прозрачные, бесцветные и зеленые grossуляры из месторождений Танзании и Кении и ювелирные гессониты из месторождения Джефри в Канаде. Кроме того, известные grossуляры желтого, коричневого, фиолетово-красного, оранжево-красного цвета, которые, однако, редко используются в качестве ограночного материала из-за их малой распространенности и дефектности кристаллов.

Самой красивой по окраске, блеску и световой игре среди гранатов по праву считается редкая прозрачная, окрашенная в зеленые, зеленовато-желтые и изумрудно-зеленые цвета разновидность андрадита — демантоид. Своё название «бриллиантоподобный» этот самоцвет получил из-за большой дисперсии показателя преломления, равной для интервала $B - G$ 0,057; по этой характеристике он превосходит даже алмаз, дисперсия которого для этого же интервала равна 0,044. Большая дисперсия показателя преломления обуславливает сильную световую «игру» камня, хотя этот

эффект несколько затушевывается интенсивной окраской. По современной классификации демантоид, как и родолит, относится к драгоценным камням III порядка [11].

В отличие отgrossуляра, который является довольно распространенным гранатом, месторождения демантоида весьма ограничены.

Окраска демантоидов широко варьирует от зеленой (см. рис. 33, 3 и 4) до зеленовато-желтой (см. рис. 33, 7) и ярко-(изумрудно)-зеленой (см. рис. 33, 2). Некоторые образцы по цвету весьма напоминают ювелирные оливины, из-за чего демантоид в свое время ошибочно называли «хризолитом».

Согласно данным А. И. Александрова, М. Н. Тарана и др., вариации в окраске уральских демантоидов обусловлены хромофорным действием ионов железа и хрома.

На рис. 41 показаны типичные спектры поглощения разноокрашенных демантоидов, главными особенностями которых являются: узкая интенсивная линия поглощения $22\,500\text{ см}^{-1}$ и две более слабые широкие полосы поглощения — дублет $16\,100$ и $17\,400\text{ см}^{-1}$ и одиночная полоса $11\,700\text{ см}^{-1}$. Кроме того, существенное влияние на окраску оказывает край интенсивного УФ-поглощения, захватывающий часть видимой области.

Полосы поглощения в спектрах бледно-зеленых и желтых демантоидов (см. рис. 41, 1 и 2), не содержащих примеси хрома (см. табл. 6), обусловлены электронными $d-d$ -переходами в ионах Fe^{3+} , которые являются видообразующими для этих гранатов: со-

держание Fe_2O_3 в них достигает $31,82\text{ вес. \%}$ [11]. Отнесение полос в оптических спектрах демантоидов к электронным переходам в ионе Fe^{3+} дано в табл. 8. Теоретический расчет схемы энергетических уровней ионов Fe^{3+} в кристаллическом поле структуры андрадита показал хорошее согласие с экспериментальными значениями энергии переходов при $Dq=1237\text{ см}^{-1}$, $B=722\text{ см}^{-1}$ и $C=2825\text{ см}^{-1}$ [48]. По данным В. М. Тереховой и др., высокая интенсивность полос запрещенных по спину переходов в ионах Fe^{3+} в демантоиде объясняется наличием обменно-связанных пар $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$. Расщепление полосы поглощения ${}^6A_{1g}\rightarrow{}^4T_{2g}$ (дублет $16\,100-17\,400\text{ см}^{-1}$), по данным М. Н. Тарана и др., обусловлено, вероятно, искажением Fe^{3+}O_6 -октаэдров.

Окраска хромсодержащих (до $1,04\text{ вес. \% Cr}_2\text{O}_3$) ярко-зеленых и изумрудно-зеленых демантоидов обусловлена (см. рис. 41, 3) совместным хромофорным действием ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} ; последние изоморфно входят в октаэдрические позиции структуры андрадита, замещая ионы Fe^{3+} (примесь уваровитового минала). Энергия длинноволновой полосы поглощения ${}^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{2g}$ ионов Cr^{3+} в демантоиде ($\sim 16\,100\text{ см}^{-1}$) близка к энергии соответствующего перехода в уваровите ($\sim 16\,250\text{ см}^{-1}$). Присутствие полосы ${}^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{1g}$ (Cr^{3+}) в спектрах демантоидов отмечается в виде искажения коротковолнового края поглощения.

Возникновение желтых окрасок в демантоидах (см. рис. 41, 1) объясняется примесью ионов Fe_4^{3+} , обуславливающих (по М. Н. Тарану и др.) интенсивную УФ-полосу переноса заряда $\text{O}^{2-}\rightarrow\text{Fe}_4^{3+}$ или (по Ф. Росту и др.) титана, в частности ионов Ti^{4+} , вызывающих, как в некоторых пиробах, усиление интенсивности полос запрещенных переходов в ионах Fe^{3+} (Ti-эффект).

Окраска бледно-зеленых grossуляров имеет ту же природу, что и окраска бесхромистых демантоидов, т. е. она обусловлена примесью ионов Fe^{3+} , входящих в октаэдрические позиции структуры (примесь андрадитового минала). По этой причине оптические спектры Fe^{3+} -содержащих grossуляров аналогичны спектрам демантоидов: в них проявляются такие же полосы поглощения (рис. 42, см. табл. 8), только гораздо меньшей интенсивности.

П. Мэннинг считает, что определенное влияние на спектроскопические характеристики ионов Fe^{3+} в grossулярах оказывают изоморфные замещения во второй координационной сфере (изоморфизм $\text{Si}^{4+}\rightarrow 4\text{H}^+$), которые приводят к значительному уширению полосы поглощения $\sim 23\,000\text{ см}^{-1}$ (${}^6A_{1g}\rightarrow{}^4A_{1g}$, 4E_g) по сравнению со спектрами других Fe^{3+} -содержащих гранатов. Этот эффект, как показали исследования П. Мэннинга и М. Трикера, так же, как и уширение линий квадрупольного дублета ионов Fe_6^{3+} в ЯГР-спектрах grossуляров, возникает из-за вариации силы кристаллического поля этих ионов при замещениях в соседних тетраэдрических позициях, когда часть ионов Fe_6^{3+} имеет в качестве «вторых ближайших соседей» не 6Si^{4+} а $5\text{Si}^{4+}+\text{H}^+$ или $4\text{Si}^{4+}+2\text{H}^+$.

Оранжевая окраска высокожелезистых grossуляров-гессонитов

Таблица 8

Полосы поглощения в оптических спектрах разноокрашенных демантоидов и grossуляров

Энергия полос поглощения, см^{-1}				Хромофорный ион	Электронный переход
Ярко-зеленый демантоид	Светло-зеленый демантоид	Бледно-зеленый grossуляр	Оранжевый гессонит		
11700	11700	11500	11800	Fe_6^{3+}	${}^6A_{1g}\rightarrow{}^4T_{1g}$
16100	—	—	—	Cr_6^{3+}	${}^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{2g}$
—	16200	15800	—	Fe_6^{3+}	${}^6A_{1g}\rightarrow{}^4T_{2g}$
—	17400	17100	—		
—	—	—	19000	Fe_4^{3+}	${}^6A_1\rightarrow{}^4T_1$
—	—	—	21000	Fe_4^{3+}	${}^6A_1\rightarrow{}^4T_2$
22500	22500	23000	23000	$\text{Fe}_6^{3+}(\text{Fe}_4^{3+})$	${}^6A_{1g}\rightarrow{}^4A_{1g}$, 4E_g
—	—	—	24500	Fe_4^{3+}	${}^6A_1\rightarrow{}^4T_2$ (4D)
—	—	24800	24800	Fe_6^{3+}	${}^6A_{1g}\rightarrow{}^4T_{2g}$ (4D)

(см. рис. 33, 9, 13, 23 и 24) появляется в результате дополнительного поглощения в коротковолновой части видимого диапазона спектра (см. рис. 42), которое фиксируется в виде полос поглощения 19 000, 21 000 и 24 500 см^{-1} , наложенных на спектр ионов Fe^{3+} . Первоначально эти полосы были отнесены к электронным переходам в тетраэдрических ионах Fe^{3+} (в позиции ионов Si^{4+}).

На основании оптикоспектроскопического и мессбауэровского исследованияgrossуляров различного состава П. Мэннинг и М. Трикер приписали эти полосы разрешенным по спину электронным переходам в ионах Mn^{2+} , а полосу 24 500 см^{-1} — ионам Mn^{3+} . Отметим, что приписывание полос 19 000 и 21 000 см^{-1} ионам Mn^{3+} не согласуется с данными К. Р. Френтрупа и К. Лангера по спектроскопическому изучению Mn^{3+} -содержащих синтетических гранатов, в которых полосы поглощения, обусловленные спин-разрешенными $d-d$ -переходами в этих ионах, наблюдались при 17 000 и 20 400 см^{-1} (переходы на расщепленный тригональным полем уровень ${}^5T_{2g}$). Кроме того, низкое содержание примеси Mn в grossулярах и отсутствие корреляции между ним и интенсивностью полос поглощения 19 000 и 21 000 см^{-1} (согласно данным Р. Мура и У. Уайта) склоняет нас к первоначальной интерпретации оптических спектров гессонитов (см. табл. 8), т. е. к отнесению полос поглощения 19 000 и 21 000 см^{-1} к переходам ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ и 4T_2 , соответственно, в ионах Fe^{3+} . Переход $\rightarrow {}^4A_1$, 4E , по-видимому, близок по энергии к соответствующему переходу в ионах Fe^{3+} (не исключено поэтому, что упомянутое выше уширение полосы поглощения

$\sim 23\,000\text{ см}^{-1}$ в grossулярах частично обусловлено этим обстоятельством). Отметим, что вычисленные П. Мэннингом и М. Трикером значения силы осцилляторов ионов Fe^{3+} в октаэдрических и тетраэдрических позициях в grossуляре (4×10^{-6} и $2,5 \times 10^{-4}$ соответственно) не противоречат выводам Дж. Фэя и Д. Хогарта об усилении на 1—2 порядка интенсивности переходов ионов Fe^{3+} в тетраэдрических позициях по сравнению с октаэдрическими в тетраферрифлогопите.

Зеленые различной интенсивности и густоты цвета grossуляры из Кении и Танзании, получившие название «цаворит» (по названию национального заповедника Цаво в Кении), окрашены, по мнению большинства исследователей, примесью ионов V^{3+} . Химический состав этих самоцветов приведен в табл. 6, а оптические спектры поглощения — на рис. 43. Окраска цаворитов обусловлена двумя широкими полосами поглощения $\sim 16\,500$ и $\sim 23\,500\text{ см}^{-1}$, которые, по К. Шметцеру и Дж. Оттеману, связаны с разрешенными по спину электронными переходами ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$ и ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1({}^3P)$ соответственно в ионах V^{3+} . Определенное влияние на тональность окраски, как это видно из рис. 43, оказывает край интенсивного коротковолнового поглощения, которое, как и в других гранатах, по-видимому, обусловлено примесью ионов Fe^{3+} (полоса переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$).

В литературе имеются также отрывочные сведения о находках ювелирных кристаллов розового grossуляра, окраска которых, судя по описанию цвета этих кристаллов (ярко-розовый, сиреневато-розовый), может быть связана с примесью ионов Mn^{3+} .

ТУРМАЛИНЫ

Большинство цветовых разновидностей ювелирного турмалина — голубые, зеленые, синие, желтые, оранжевые, коричневые — по классификации Е. Я. Киевленко и др. [11] относятся к драгоценным камням IV порядка. Исключением является только рубеллит — турмалин розового или красного цвета, входящий в группу самоцветов III порядка. Разнообразная и яркая окраска, сильный дихроизм, придающий дополнительную привлекательность турмалину в ограниченном виде, а также крупные размеры кристаллов ювелирного качества по праву снизили турмалину славу одного из наиболее эффектных и популярных драгоценных камней.

Месторождения благородного турмалина связаны преимущественно с гранитными пегматитами различных типов — микроклиновыми, микроклин-альбитовыми и альбитовыми и известны в СССР, США, Бразилии, Афганистане и на о. Мадагаскар.

Размер кристаллов турмалина на разных месторождениях колеблется от нескольких сантиметров до десятков сантиметров в

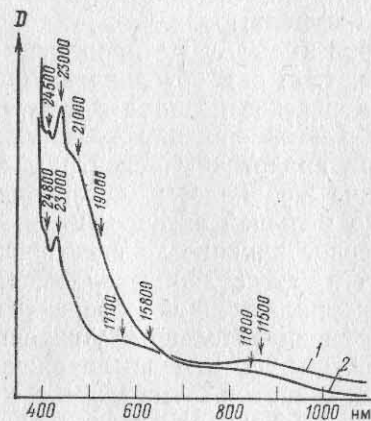


Рис. 42. Оптические спектры поглощения grossуляров:

1 — бледно-зеленый grossуляр; 2 — густо-оранжевый гессонит

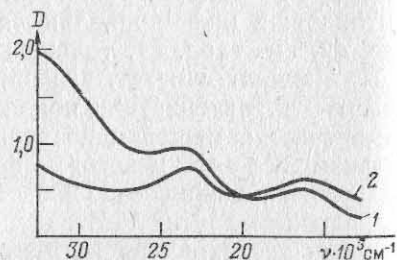


Рис. 43. Оптические спектры поглощения ванадийсодержащих grossуляров. По К. Шметцеру и Дж. Оттеману:

1 — голубовато-зеленый (Мелерани, Танзания); 2 — светло-зеленый (Цаво, Кения)

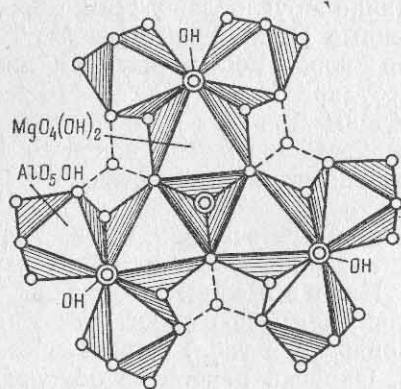


Рис. 44. Фрагмент кристаллической структуры турмалина (дравита)

вила около 4 т, а кристаллы турмалина достигали в длину 45 см.

Турмалин — сложный кольцевой силикат, обобщенная кристаллохимическая формула которого имеет вид $X_1Y_3Z_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH, F)_{3+1}$. В основе структуры турмалина лежат двухслойные кольцевые элементы, состоящие из шестерных колец SiO_4 -тетраэдров, ниже которых размещается фрагмент бруситового слоя из трех $YO_4(OH)_2$ -октаэдров (рис. 44). Каждый ион Y окружен четырьмя ионами кислорода и двумя гидроксильными, занимающими транспозиции.

Y-октаэдры сочетаются в структуре таким образом, что каждый из них имеет две общие грани с соседними двумя Y-октаэдрами, формируя таким образом «тригональные бруситовые ячейки» в плоскости (0001). Кроме того, каждый Y-октаэдр сочленен двумя другими гранями с парой искаженных ZO_5OH -октаэдров вверх и вниз по диагонали относительно плоскости (0001). Z-октаэдры формируют в структуре спиральные цепочки, вытянутые вдоль оси c. Позиции ионов Y (b-позиции) и Z (c-позиции) в дравите ($Y=Mg^{2+}$, $Z=Al^{3+}$) имеют точечную симметрию C_s и C_1 , соответственно.

Y—O расстояния в дравите варьируют от 0,202 до 0,212 нм (среднее 0,205 нм), а расстояние Z—O—от 0,189 до 0,198 нм (среднее 0,193 нм).

Ионы бора входят в турмалиновую структуру в тройной координации, помещаясь в центре одной из граней октаэдрической интерстиции, которая, в свою очередь, примыкает к двум Y-октаэдрам, «тригональной бруситовой ячейки». Атомы X ($X=Na$ или Ca) размещаются под кольцами Si_6O_{18} и ближайшими соседями имеют 10 ионов кислорода. Векторы, соединяющие ближайшие b—b, b—c и c—c-позиции, образуют с осью c соответственно углы 90° , $\sim 88^\circ$ и $\sim 30^\circ$. Для дравита расстояние b—b равно 0,304 нм, а b—c—0,296 нм.

длину. Но иногда обнаруживаются кристаллы ювелирного турмалина поистине гигантских размеров. Так, на знаменитом руднике Итатиана (Бразилия) в 1978 г. был вскрыт погреб с крупнейшими из известных в мире кристаллами ювелирного турмалина длиной до 1 м и шириной до 40 см при исключительной чистоте и яркости красной окраски. Здесь же были обнаружены участки пегматита с прекрасными кристаллами красного рубеллита в кварц-альбитовой массе, причем масса самого крупного штуфа этих минералов составляла около 4 т, а кристаллы турмалина достигали в длину 45 см.

Следует отметить ту особенность, что кристаллическая структура турмалина весьма благоприятна для образования сложных (кластерных) хромофорных центров (пар и триад), что, естественно, должно находить отражение в оптических спектрах, характере окраски и плеохроизма этого минерала.

В зависимости от вида катионов X, Y и Z в химической формуле турмалина (см. выше) и вариантов их изоморфных замещений выделяются сложные по составу изоморфные смеси и отдельные химические разновидности этого минерала. Для наиболее распространенных натриевых турмалинов ($X=Na$) главнейшими являются замещения типа $Mg^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ и $2Fe^{2+} \rightleftharpoons Li^+ + Al^{3+}$ (в Y-позиции). При этом выделяются три главных члена изоморфных серий: дравит $NaMg_3Al_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH, F)_{3+1}$; шерл $(Na, Ca)Fe_3Al_6 \times [Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH, F)_{3+1}$; эльбаит $Na(Li, Al)_3Al_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3 \times (OH, F)_{3+1}$.

Химические анализы обнаруживают совершенную смесимость в рядах шерл — дравит, шерл — эльбаит и ограниченную смесимость в ряду дравит — эльбаит. По другим данным, смесимость в ряду шерл — эльбаит также ограниченная. Кроме того, в турмалинах широко распространены замещения типа $Fe^{3+} \rightleftharpoons Al^{3+}$ вплоть до ферридравита $NaMg_3Fe_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH, F)_{3+1}$, $Na^+ + Al^{3+} \rightleftharpoons Ca^{2+} + Mg^{2+}$ вплоть до увита $CaMg_4Al_5[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH, F)_{3+1}$ и $Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-}$ с одновременной заменой $OH^- \rightarrow F^-$ вплоть до бюргерита $NaFe_6^{3+}Al_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3O_3F$.

Недавно установленный кальциевый аналог эльбаита — лидди-коатит — имеет идеальную формулу $(Ca, Li)Al_3Al_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3 \times [BO_3]_3(OH, F)_{3+1}$. Имеются сведения о существовании непрерывного изоморфизма между лидди-коатитом и эльбаитом. Кроме перечисленных известны редкие Cr-турмалины (Cr_2O_3 до 17 вес. %), V-турмалины (V_2O_5 до 5,8 вес. %), Ti-турмалины (TiO_2 до 3,8 вес. %). Постоянной примесью в турмалинах является марганец, содержание которого в шерлах доходит до 4 вес. %.

Благородные разности турмалина по химическому составу чаще всего близки к эльбаиту. Среди них по цвету принято выделять следующие ювелирные разности: ахроит (бесцветный), рубеллит (розовый до красного и фиолетово-красного*); верделит (зеленый различных оттенков) и индиголит (синий).

Естественно, что кроме перечисленных выше окрасок в кристаллах турмалина часто реализуется широкая гамма промежуточных цветов. Иногда в качестве ювелирного материала используют турмалины дравитового и увитового состава, окрашенные преимущественно в коричневые и бурые тона. В основной же своей массе разности дравитового, увитового и, в особенности, шерлового состава

* Интенсивно окрашенные в красный и фиолетово-красный цвет турмалины одно время называли сибиритами (или сибиритами). Сейчас этот термин практически вышел из употребления.

имеют слишком темную окраску для того, чтобы их можно было использовать в ювелирных целях.

В виде кристаллов, пригодных для ювелирных целей, встречается лиддигоатит, который так же, как и эльбаит, может быть окрашен в розовые, красные, зеленые, голубые и синие цвета. Чаще же всего ювелирный лиддигоатит окрашен в коричневый цвет.

Нередко появляются сообщения о ювелирных турмалинах необычных окрасок. Например, П. Зваан исследовал турмалины из Умба (Танзания) изумрудно-зеленого цвета.

Л. Н. Россковский и С. И. Коноваленко также описали турмалин из редкометальных пегматитов Гиндукуша, который по красоте и цвету может соперничать с изумрудами. В отличие от танзанийских и кенийских изумрудно-зеленых турмалинов, турмалины Гиндукуша, по нашим данным, окрашены в основном примесью закисного железа.

Дж. Стефан исследовал турмалины ювелирного качества, цвет которых в зависимости от освещения изменялся от темно-зеленого до желтовато-зеленого с оранжевыми и красноватыми бликами. По данным микросондирования, окраска этого самоцвета вызвана, по-видимому, примесями хрома и (или) ванадия. Наличие узких линий поглощения в области 570—630 нм и интенсивной линии 575 нм свидетельствует, по-видимому, о ведущей роли ионов Cr^{3+} в окрашивании этих турмалинов, так как эти линии связаны, скорее всего, с запрещенными по спину квартет-дублетными переходами в ионах Cr^{3+} (R - и R' -линии). Следует отметить, что структурное положение ионов Cr^{3+} в данном образце турмалина, по-видимому, иное чем в исследованном П. Мэннингом темно-зеленом Cr -содержащем турмалине из Каави (Финляндия). В его оптическом спектре проявляются две широкие интенсивные полосы поглощения 17 000 и 24 000 см^{-1} , обусловленные, соответственно, переходами ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ и $\rightarrow {}^4T_{1g}$ в ионах Cr^{3+} , однако совершенно отсутствуют R -линии поглощения ионов Cr^{3+} .

Очень часто в качестве ограночного материала используют зональные (полихромные) турмалины. Цветовые зоны в таких камнях оказываются расположенными самым различным образом (как параллельно, так и перпендикулярно удлинению кристалла) и представляют собой обычно резко ограниченные участки, окраска которых по своей природе аналогична вышеописанным цветовым разностям турмалина — ахрита, рубеллита, верделита и индиголита. Очень часто цветовые зоны располагаются параллельно оси кристалла таким образом, что в поперечном срезе внутренняя часть окрашена в красный цвет, а следующая за ней — бесцветная; по краям же кристалл окрашен в зеленый цвет. Такие полихромные турмалины называют «арбузными».

Окраска турмалинов имеет сложную природу, так как большей частью обусловлена целым рядом различных хромофорных центров, связанных, как показано выше, с присутствием разнозарядных ионов переходных металлов — железа, марганца, титана, реже —

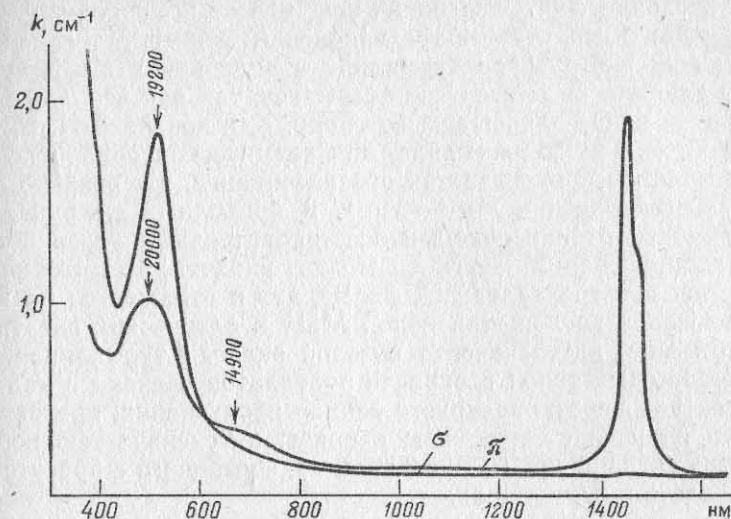


Рис. 45. Поляризованный оптический спектр поглощения розового рубеллита

хрома и ванадия в различных структурных позициях. В этой связи, а также с учетом особенностей кристаллической структуры турмалина, благоприятствующей образованию сложных (кластерных) центров окраски, становится понятной сложность оптических спектров турмалинов, в интерпретации которых до настоящего времени остается много спорных и до конца не выясненных моментов.

Наиболее простые оптические спектры характерны для розового рубеллита (рис. 45): в них проявляются широкие полосы поглощения в области 14 900 и 20 000 см^{-1} (π -поляризация) и 19 200 см^{-1} (σ -поляризация), которые совместно с коротковолновым краем поглощения обуславливают характерную окраску и плеохроизм ($\sigma > \pi$) этого ювелирного камня. Узкие линии поглощения, проявляющиеся в ближней ИК-области (1300—1500 нм) π -поляризованных спектров всех цветовых разновидностей турмалина, связаны, как показали Л. В. Никольская и М. И. Самойлович, с обертонами и составными колебаниями ОН-групп.

Результаты исследований химического состава разноокрашенных турмалинов свидетельствуют о том, что единственным хромофорным элементом, присутствующим в красных и розовых турмалинах в достаточном для окрашивания количестве, является марганец. На основании этого А. И. Бахтин, В. М. Винокуров, Н. Е. Веденеева и др. отнесли полосы поглощения в видимой области оптического спектра рубеллитов к разрешенным по спину $d-d$ -переходам в ионах Mn^{2+} (${}^6E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ в приближении октаэдрического кристаллического поля). Отсутствие прямой корреляции между интенсивностью розовой окраски и содержанием марганца в рубел-

литах обусловлено [37], очевидно, тем, что не все количество марганца входит в структуру в трехвалентной форме. Марганец, присутствующий в структуре турмалина в виде ионов Mn^{2+} , существенного влияния на окраску не оказывает, так как все $d-d$ -переходы в этих ионах запрещены по спину. Как показали Н. Е. Веденеева и С. В. Грум-Гржимайло, при термической обработке розовых турмалинов происходит их обесцвечивание, что связано с процессом восстановления $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$. В природных же рубеллитах в зависимости от окислительно-восстановительных условий среды минералообразования марганец может входить в структуру как в двух, так и в трехвалентной форме, что и отражается на интенсивности полос поглощения ионов Mn^{3+} в оптических спектрах и, соответственно, интенсивности розовой окраски турмалинов. Примесь фиолетовых тонов в окраске рубеллитов связана с наличием в их спектрах коротковолнового «окна» пропускания, прозрачность которого определяется, в свою очередь, интенсивностью коротковолнового поглощения ($E > 25\,000\text{ см}^{-1}$), связанного с присутствием ионов железа в турмалинах.

По данным Р. Уилкина и др., в оптических спектрах ахроитов проявляются очень слабые полосы, аналогичные полосам поглощения ионов Mn^{3+} в спектрах рубеллитов. Вполне вероятно, что в структуре этой разновидности природного турмалина примесь марганца находится преимущественно в форме Mn^{2+} . Это подтверждается опытами К. Нассау [39] по искусственному облучению ахроитов.

Окраска железосодержащих разновидностей ювелирного турмалина связана с серией различных по спектральному положению, ширине и интенсивности полос оптического поглощения в видимой и ближней ИК-областях спектра (рис. 46, 47, 48 и 49).

Общей особенностью оптических спектров турмалинов, приведенных на рис. 46—49, являются широкие полосы поглощения в области $\sim 14\,000\text{ см}^{-1}$ и $8500\text{—}9100\text{ см}^{-1}$, проявляющиеся как σ -, так и в π -поляризациях. Согласно с данными многочисленных исследований турмалинов методами оптической и мессбауэровской спектроскопии и с результатами изучения их химического состава, эти полосы обусловлены присутствием в структуре исследованных образцов примеси железа. Результаты мессбауэровских исследований свидетельствуют, что ионы железа входят в структуру в несколько неэквивалентных позициях. Так, по А. С. Марфунину, Н. В. Гореликовой и др., основная часть примеси железа в турмалинах находится в двухвалентной форме, и ионы Fe^{2+} занимают обе октаэдрические позиции (b и c) [47 и др.]. Характерно, что при небольших концентрациях примеси железа (5—7 вес. % FeO) ионы Fe^{2+} занимают преимущественно b -позиции (от 80 до 90 % от общего содержания железа), а при повышении железистости в шерлах (до 12 вес. % FeO) соотношение $Fe^{2+}(b):Fe^{2+}(c)$ становится равным примерно 8:7 [47]. Это дает основание утверждать, что в ювелирных низкожелезистых турмалинах основная

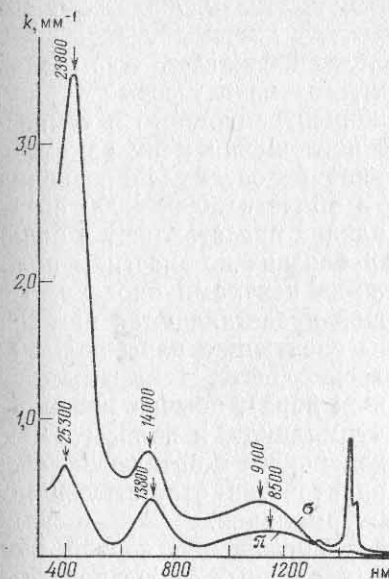


Рис. 46. Поляризованный оптический спектр поглощения зеленого верделита

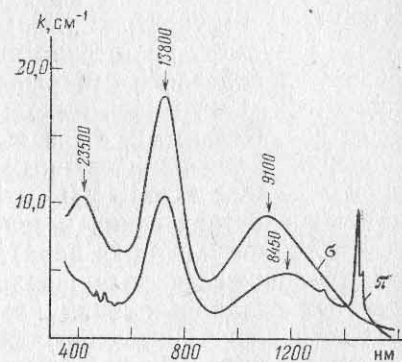


Рис. 47. Поляризованный оптический спектр поглощения зеленовато-голубого турмалина

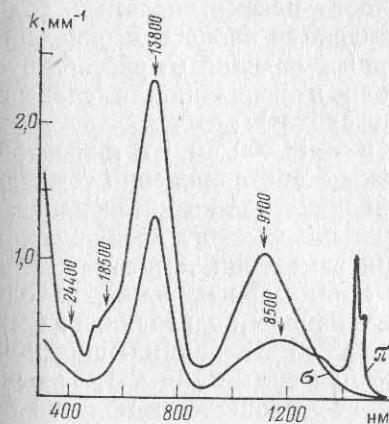


Рис. 48. Поляризованный оптический спектр поглощения синего индиголита

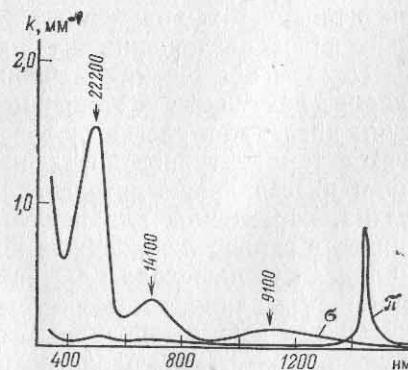


Рис. 49. Поляризованный оптический спектр поглощения коричневого драгита

часть окисного железа занимает преимущественно более крупные октаэдрические *b*-позиции.

Анализ оптических спектров железосодержащих турмалинов различной окраски путем разложения их на гауссовы кривые [49] и, в особенности, исследование концентрационного и температурного поведения оптических полос поглощения и их изменения при термообработке кристаллов в различных средах [45] позволили установить, что полосы поглощения в области $8000\text{--}9000\text{ см}^{-1}$ и $14\,000\text{ см}^{-1}$ в π -спектрах ($E||c$) турмалинов представляют в общем случае результат наложения двух пар близких по энергиям полос, связанных с различными «железистыми» центрами окраски. Так, в работе Г. Смита [45], выводы которой представляются нам наиболее убедительными, были выделены следующие пары полос поглощения в π -поляризованных оптических спектрах турмалинов: полосы ~ 7900 и $\sim 13\,400\text{ см}^{-1}$ (первая пара), обычно проявляющиеся в спектрах синих и зеленых турмалинов, и полосы ~ 9000 и $\sim 13\,400\text{ см}^{-1}$ (вторая пара), проявляющиеся в оптических спектрах высокожелезистых шерлов и практически отсутствующие в спектрах ювелирных синих и зеленых турмалинов.

Соотношение интенсивностей полос поглощения первой пары остается примерно одинаковым для различных образцов (см. рис. 46—49), что позволяет отнести их к одному и тому же центру окраски. Температурное поведение (ослабление интенсивности при понижении температуры) и линейная зависимость их интенсивности от содержания примеси FeO дали основание Г. Смит [45] приписать полосы первой пары (7900 и $13\,400\text{ см}^{-1}$ в π -поляризации) компонентам перехода ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в ионах Fe^{2+} , занимающих *b*-позиции в структуре турмалина. Такое отнесение хорошо согласуется с данными ЯГР-исследований железосодержащих турмалинов и с результатами термической обработки кристаллов на воздухе при 800°C : при прокаливании интенсивность рассматриваемых полос поглощения заметно падает, что объясняется процессом окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Низкая точечная симметрия *b*-позиций C_s способствует расщеплению вырожденного 5E -уровня и появлению в спектрах двух полос поглощения в области перехода ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$.

Полосы поглощения $\sim 9000\text{ см}^{-1}$ и $\sim 13\,400\text{ см}^{-1}$ в π -спектрах шерлов ведут себя совершенно одинаково при понижении температуры кристалла, слегка сужаясь и увеличиваясь по интенсивности. Такое температурное поведение, когда полосы поглощения сохраняют интегральную интенсивность при изменении температуры образца, характерны для переходов в хромофорных ионах, находящихся в сильно искаженных координационных полиэдрах. Г. Смит приписал их переходам ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в ионах Fe^{2+} , занимающих *c*-позиции турмалиновой структуры (точечная симметрия C_1). Так же, как и для Fe^{2+} в *b*-позициях, появление двух полос в области перехода ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ обусловлено низкой симметрией координационного полиэдра, приводящей к полному снятию орбитального вырождения.

Полосы поглощения $\sim 9000\text{ см}^{-1}$ и $\sim 13\,800\text{ см}^{-1}$ в σ -спектрах ($E \perp c$) железосодержащих турмалинов (см. рис. 46—49) представляют собой третью группу полос, связанных с присутствием в структуре турмалина примеси ионов железа. Зависимость интенсивности этих полос от концентрации примеси FeO имеет сложную нелинейную форму, различную для обеих полос; понижение температуры кристалла от комнатной до гелиевой сопровождается существенным усилением их интенсивности, тоже отличающейся по величине для той и другой полосы [45]. Поскольку соотношение интенсивностей полос $13\,800\text{ см}^{-1}$ и 9000 см^{-1} ($E \perp c$) с увеличением в кристаллах содержания железа изменяется от ~ 2 до ~ 1 , очевидно, что эти полосы обусловлены различными центрами окраски. При прокаливании кристаллов при 800°C сначала наблюдается усиление указанных полос поглощения, а при очень длительной термообработке (380 ч и более) — ослабление, причем полоса $\sim 13\,800\text{ см}^{-1}$ разрушалась гораздо быстрее полосы $\sim 9000\text{ см}^{-1}$, а при прокаливании в течение 1000 ч первая полоса полностью исчезала, тогда как вторая только уменьшалась по интенсивности, что еще раз подтвердило различную природу этих полос поглощения. При этом в оптических спектрах, как в σ -, так и в π -поляризации, появились новые полосы поглощения в области $17\,000\text{--}22\,000\text{ см}^{-1}$.

Указанные выше особенности позволили отнести σ -поляризованные полосы поглощения $\sim 9000\text{ см}^{-1}$ и $13\,800\text{ см}^{-1}$ в оптических спектрах синих и зеленых турмалинов к электронным переходам в парах $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$, возникающих при вхождении разновалентных ионов железа в смежные координационные полиэдры кристаллической структуры. Г. Смит приписывает их электронным переходам в ионах $\text{Fe}^{2+}(c)$ и $\text{Fe}^{2+}(b)$, соответственно, усиленным обменным взаимодействием с соседними Fe^{3+} -ионами, т. е. переходам типа $\text{Fe}^{2+}({}^5T_2) + \text{Fe}^{3+}({}^6A_1) \rightarrow \text{Fe}^{2+}({}^5E) + \text{Fe}^{3+}({}^6A_1)$ в обменно-связанных парах $\text{Fe}^{2+}(c) - \text{Fe}^{3+}(b)$ и $\text{Fe}^{2+}(b) - \text{Fe}^{3+}(b)$ [45].

Интерпретация полос поглощения $\sim 9000\text{ см}^{-1}$ и $13\,800\text{ см}^{-1}$ как полос обменно-связанных пар $\text{Fe}^{2+}(c) - \text{Fe}^{3+}(b)$ и $\text{Fe}^{2+}(b) - \text{Fe}^{3+}(b)$ хорошо объясняет их поляризационные свойства, поскольку векторы $b - c$ и $b - b$, как уже отмечалось, образуют с осью *c* углы ~ 88 и 90° , соответственно, а для полос переходов, разрешенных (усиленных) обменным взаимодействием в парах ($\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ или $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$, например, по А. И. Бахтину и др.) характерна строгая поляризация вдоль направления взаимодействия металл — металл.

Синяя окраска в турмалинах — индиголитах, как видно из спектра на рис. 48, кроме повышенной интенсивности полос поглощения ионов $\text{Fe}^{2+}(b)$ и пар $\text{Fe}^{2+}(b) - \text{Fe}^{3+}(b)$, обусловлена дихроичной ($\sigma > \pi$) полосой поглощения в области $\sim 18\,500\text{ см}^{-1}$. Эта полоса значительно увеличивается по интенсивности при понижении температуры образца и более отчетливо проявляется в кристаллах с повышенным содержанием примеси железа [45]. В этой

же работе, так же как и в работе Дж. Фэй и др. [47], было установлено усиление полосы $18\,500\text{ см}^{-1}$ при термическом окислении кристалла на воздухе, что позволило отнести ее к электронным переходам с переносом заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в парах типа $b-b$ или $b-c$.

Таким образом, турмалин является минералом, в оптических спектрах которого весьма четко проявляются два типа парного взаимодействия между ионами железа — обменное взаимодействие пар $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$, проявляющееся в усилении разрешенных по спину $d-d$ -переходов в ионах Fe^{2+} , и взаимодействие типа переноса заряда («осциляции валентности») между двумя соседними разнозарядными ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Появление зеленых и коричневых окрасок в Fe^{2+} -содержащих турмалинах связано (см. рис. 46 и 49) с очень интенсивной дихроичной ($\sigma \gg \pi$) полосой поглощения в области $22\,000-25\,000\text{ см}^{-1}$, поляризационные свойства которой свидетельствуют о возможном участии в ее формировании пар хромоформных ионов. На рис. 47 и 48 видно, что такая же полоса проявляется и в спектрах голубых и синих турмалинов, хотя ее интенсивность значительно меньше, чем в спектрах зеленых, желтых и коричневых кристаллов. Относительно интерпретации широких интенсивных полос поглощения в области $22\,000-25\,000\text{ см}^{-1}$ у исследователей нет единого мнения: в работах различных авторов (А. И. Бахтин, В. М. Винокуров, П. Мэннинг и др.) эти полосы связываются и с $d-d$ -переходами в ионах Fe^{3+} , и с переносом заряда $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, и с обменным взаимодействием в парах $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$. В последнем случае отнесение этой полосы основывалось на наблюдении тонкой структуры полосы при 77 К , что, однако, дальнейшими исследованиями не подтвердилось. По данным Г. Смита [45], эта полоса поглощения при охлаждении лишь слегка сужается и растет по интенсивности, что согласуется с ее приписыванием переносу заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, так как и в других (Fe^{2+} , Ti^{4+})-содержащих минералах эта полоса характеризуется аналогичными свойствами.

Значительный диапазон изменения энергии полосы переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ (от $22\,000$ до $25\,000\text{ см}^{-1}$), возможно, обусловлен тем, что в ее формировании принимают участие различные типы пар $\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$: длинноволновое положение этой полосы может быть связано с переносом заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ между ионами, находящимися в c - и b -позициях (расстояние $b-c$ равно $0,296\text{ нм}$), а коротковолновое ее положение — с преимущественным участием пар типа $b-b$ (расстояние $b-b$ равно $0,304\text{ нм}$). Отметим, что и в том, и в другом случаях интенсивность полосы будет максимальной при $E \perp c$.

Определенное участие в окрашивании железосодержащих турмалинов принимает также дихроичный ($\sigma > \pi$) край коротковолнового поглощения, который можно связать с интенсивными УФ-полосами переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Как показали Дж. Фэй и др. [47], увеличение содержания примеси TiO_2 в железосодержащих

турмалинах приводит к заметному усилению коротковолнового поглощения в их структурах. Так называемый Ti -эффект авторы связывают с замещением ионов OH^- на O^{2-} при вхождении ионов Ti^{4+} в b - или c -позиции (изоморфизм $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ или $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$). В этом случае ион O^{2-} более поляризуем, чем замещаемый ион OH^- , что способствует усилению переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в соседнем Fe^{3+} -содержащем полиэдре.

Таким образом, цвета и оттенки железосодержащих турмалинов обусловлены различной интенсивностью полос поглощения ионов Fe^{2+} , обменно-связанных пар ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , полос переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Для голубых турмалинов характерна высокая интенсивность полос поглощения $d-d$ -переходов в ионах Fe^{2+} и пар $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ при пониженной интенсивности полосы переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, а появление синих окрасок в индиголитах обусловлено, кроме того, возникновением полосы переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в области $18\,000-18\,500\text{ см}^{-1}$.

С увеличением относительной интенсивности полос поглощения $22\,000-25\,000\text{ см}^{-1}$ (перенос заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$) в турмалинах преобладают зеленые и желтые тона окраски, а при очень высокой интенсивности полос $22\,000-25\,000\text{ см}^{-1}$, $18\,500\text{ см}^{-1}$ и $13\,800\text{ см}^{-1}$ кристаллы окрашиваются в бурые, коричневые (до черных) цвета.

При невысокой интенсивности полос обменно-связанных пар $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ и полос $d-d$ -переходов в ионах Fe^{2+} (b) полоса переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ вызывает появление желтых и оранжевых окрасок в турмалинах (см. рис. 49). Вполне вероятно, что редкая красная окраска высокожелезистых драгатов из Кении также обусловлена высокой интенсивностью этой полосы.

Влияние различных хромоформных элементов (Fe , Mn и Ti) на окраску турмалинов детально исследовано Р. Лекебушем с использованием колориметрических методов на примере 17 турмалинов различной окраски из месторождения Дара-Пич (Афганистан).

СПОДУМЕНЫ

Красиво окрашенные разности ювелирного сподумена, хотя и давно были известны минералагам и знатокам цветного камня, приобрели устойчивую репутацию ювелирного материала только в начале нашего столетия. Голубовато-розовые, густо-лиловые, изумрудно-зеленые и желтые прозрачные сподумены, характеризующиеся равномерной окраской глубокого тона, относятся к драгоценным камням IV порядка [11], занимая почетное место в одном ряду с турмалинами, цирконом, золотистыми и розовыми бериллами и другими традиционными самоцветами.

Сподумен $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ относится к группе клинопироксенов. Кристаллическая структура этого минерала состоит из вытянутых

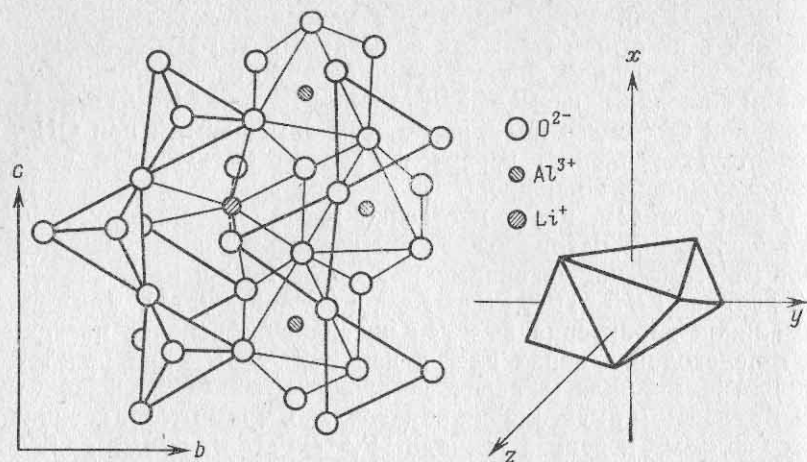


Рис. 50. Фрагменты кристаллической структуры сподумена:
1 — общий вид на плоскость bc ; 2 — позиция M2 и ее ориентация относительно ортогональных осей x, y, z ($y \parallel b, z \parallel c$)

вдоль оси c цепочек из кремнекислородных тетраэдров $(\text{SiO}_3)_\infty$, соединенных в боковом направлении катионами Al^{3+} и Li^+ , которые занимают структурные позиции M1 и M2, соответственно. Позиция M1 представляет собой искаженный кислородный октаэдр со средним значением расстояний $\text{Al}—\text{O}$, равным 0,1919 нм. Симметрия позиции, как показывает анализ рентгеноструктурных данных, близка к C_{2v} . Ось симметрии октаэдров M1 направлена параллельно кристаллографической оси b (рис. 50). Позиция M2, в отличие от других Ca , Na -содержащих клинопироксенов, где она представляет собой сложный восьмивершинник, в структуре сподумена является сильно искаженным октаэдром: два из восьми лигандов в этом случае удалены от центрального атома на расстояние 0,3144 нм, тогда как среднее расстояние от центра позиции до остальных шести лигандов равно 0,2211 нм. Локальная симметрия позиции M2 равна C_2 , ось второго порядка направлена, как и в случае M1, параллельно оси b . Общий вид полиэдра M2 и его ориентация относительно осей кристалла показаны на рис. 50.

В специальной и справочной минералогической литературе, а также в основных пособиях и руководствах по геммологии обычно упоминаются три основные цветовые разности сподуменов: розовые, сиреневые, лиловые до фиолетовых — кунциты, зеленые или изумрудно-зеленые — гиддениты, бесцветные, желтые и зеленовато-желтые — трифаны. К. Пшибрам (1959 г.) указывает на редкую ультрамариново-голубую разновидность сподумена из Бразилии. Описаны кристаллы ювелирного сподумена со сложным сочетанием оттенков — зеленовато-сиреневые, сине-зеленые, голубые, голубовато-зеленые, а также полихромные кристаллы с комбинацией розовых, лиловых, голубоватых и зеленых тонов. Такое ис-

ключительное многообразие цветов и оттенков сподумена свидетельствует о сложной природе его окраски: участии в его окрашивании различных хромофорных центров, определенная комбинация которых, а возможно, и каждый из них отражает специфику минералообразующей среды на разных стадиях формирования редкометалльных пегматитов.

Основным источником промышленной добычи ювелирного сподумена являются натриево-литиевые пегматиты. Крупные месторождения ювелирного сподумена известны в штатах Калифорния и Северная Каролина (США), шт. Минас-Жерайс (Бразилия), в р-не Нуристана (Афганистан), на о. Мадагаскар и в р-не «Каменного пояса» (Бирма).

Гидденит. Под этим названием нередко объединяются все сподумены с зеленой окраской, в том числе и хромсодержащие разности. Вполне очевидно, что отождествление зеленых сподуменов вообще и собственно хромсодержащих гидденитов может привести к ошибочным представлениям о распространенности гидденитов в редкометалльных пегматитах и роли хрома в процессе образования последних. Известно, что собственно хромсодержащий сподумен (гидденит), обладающий характерной изумрудно-зеленой окраской, встречается весьма редко и, как правило, в пегматитовых телах, залегающих среди пород основного состава, обогащенных хромом, ванадием, никелем, кобальтом и т. д. [11]. Ассоциация же гидденита с розовым и лиловым кунцитом, описанная для месторождений Вандербург и Сан-Педро (Калифорния, США), представляется весьма спорной: здесь, скорее всего, речь может идти о зеленом кунците, окраска которого не связана с примесью хрома. Еще К. Пшибрам, Э. В. Клаффи, а вслед за ними Н. С. Самсонова и В. Г. Фекличев отмечали, что зеленая окраска сподуменов может быть разной природы. В настоящее время это обстоятельство сомнения не вызывает.

Оптический спектр изученного нами гидденита из пегматитов Сибири (рис. 51) характеризуется наличием двух широких полос поглощения с максимумами $\sim 16\,100$ и $\sim 23\,200\text{ см}^{-1}$, отвечающих соответственно переходам $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ и $\rightarrow ^4T_{1g}$, в октаэдрически координированных ионах Cr^{3+} . В спектре достаточно четко фикси-

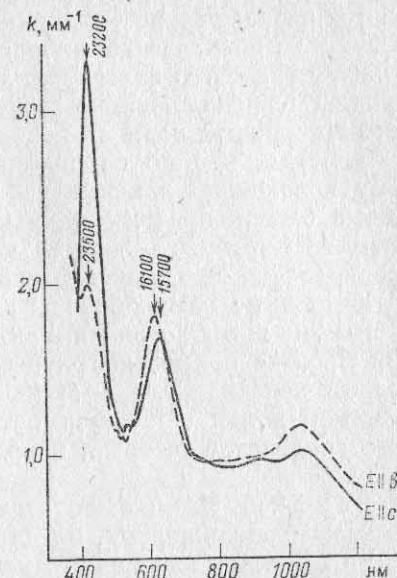


Рис. 51. Поляризованный оптический спектр поглощения ярко-зеленого гидденита

руются неразрешенные R -линии $14\,500\text{ см}^{-1}$, столь характерные для оптических спектров поглощения Cr^{3+} -содержащих минералов [21]. Судя по значению силы кристаллического поля ($Dq \approx 1610\text{ см}^{-1}$), ионы Cr^{3+} расположены в структуре гидденита в позиции M1, изоморфно замещаая ионы алюминия.

Отметим, что по спектроскопическим параметрам, спектральному положению и конфигурации области пропускания гидденит весьма близок к изумруду, в котором также реализуется изоморфизм $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ ($d_{\text{ср}} = 0,195\text{ нм}$); это обстоятельство определяет правильность описания окраски гидденита как изумрудно-зеленой.

Изученные нами образцы гидденита обладали красивым плеохроизмом: при $E \parallel c$ они имели яркую травяно-зеленую окраску, а при $E \parallel b$ — с примесью голубых тонов. Аномальная интенсивность полосы перехода ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ($23\,250\text{ см}^{-1}$) обусловлена, вероятно, участием ионов V^{3+} в формировании оптического спектра изученного гидденита, который, наряду с хромом, содержит 0,31 вес. % V_2O_3 .

Трифан. Нами были изучены оптические и мессбауэровские спектры бледно-желтых, бледно-зеленых и бледно-зеленовато-желтых кристаллов ювелирного качества из пегматитов Гиндукуша, а также некоторых непрозрачных светло-зеленых разновидностей сподумена из пегматитов Сибири и Северо-Запада СССР.

Типичный оптический спектр поглощения бледно-зеленовато-желтого трифана приведен на рис. 52. Основными его особенностями

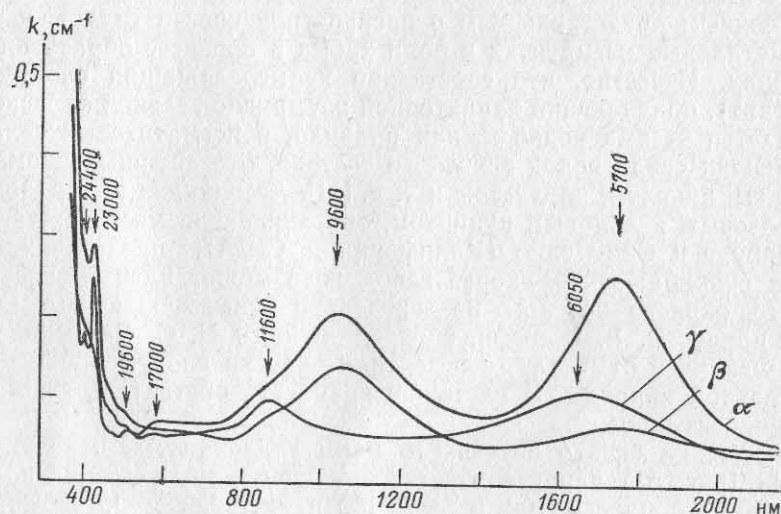


Рис. 52. Поляризованный оптический спектр поглощения зеленовато-желтого трифана

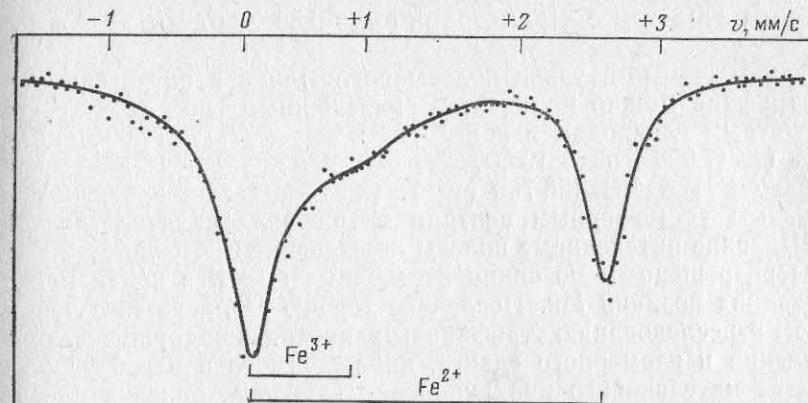


Рис. 53. Мессбауэровский спектр трифана

ми являются узкие слабые полосы поглощения в видимой и ближней УФ-областях спектра $\sim 26\,700$, $\sim 24\,400$, $\sim 23\,000$, $\sim 19\,600$ и $\sim 17\,000\text{ см}^{-1}$, а также более интенсивные широкие полосы поглощения в ближней ИК-области $\sim 11\,600$, $\sim 9\,600$, $\sim 6\,050$ и $\sim 5\,700\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения видимого диапазона совместно с коротковолновым краем поглощения определяют все вариации окраски исследованных образцов трифана.

В мессбауэровских спектрах прозрачных трифанов из пегматитов Гиндукуша и светло-зеленых сподуменов из пегматитов Сибири и Северо-Запада СССР наблюдается четко выраженный квадрупольный дублет с параметрами $\delta_{\text{НР}} = 1,44 \pm 0,01\text{ мм/с}$ и $\Delta = 2,56 \pm 0,02\text{ мм/с}$ (рис. 53). Кроме того, в низкоскоростной области спектра отчетливо проявляется дополнительное поглощение, свидетельствующее о наличии квадрупольного дублета с небольшим квадрупольным расщеплением.

Общий вид спектра поглощения трифана в видимой и ближней УФ-областях однозначно указывает на то что он обусловлен электронными переходами в ионах с d^5 -конфигурацией. Узкие полосы в спектре поглощения сподумена связаны, по Р. Ликобушу и др., с ионами трехвалентного железа, изоморфно замещающими ионы Fe^{3+} в позициях M1.

О присутствии ионов Fe^{3+} в изученных образцах свидетельствуют результаты ЯГР-исследования, в частности наличие неразрешенного квадрупольного дублета в низкоскоростной части мессбауэровского спектра (см. рис. 53). Расчет на ЭВМ площадей под квадрупольным дублетом ионов Fe^{3+} и дополнительного поглощения в низкоскоростной части показывает что изученных образцах содержится примерно равное количество Fe^{2+} и Fe^{3+} , а разложение спектра в базисе лоренцевых кривых дает возможность описать поглощение, обусловленное примесью ионов Fe^{3+} , квадрупольным расщеплением.

полным дублетом с параметрами $\delta_{np}=0,50\pm0,07$ мм/с и $\Delta=0,72\pm\pm0,14$ мм/с.

Таким образом, узкие полосы поглощения в оптическом спектре трифана можно приписать запрещенным по спину секстет-квартетным переходам в ионах Fe^{3+} : ${}^6A_{1g}\rightarrow{}^4T_{1g}$ ($\sim 11\,600$ см $^{-1}$), $\rightarrow{}^4T_{2g}$ ($\sim 17\,000$ и $\sim 19\,600$ см $^{-1}$), $\rightarrow{}^4A_{1g}$, 4E_g ($23\,000$ см $^{-1}$, $\rightarrow 24\,400$ см $^{-1}$) и 4E_g ($26\,700$ см $^{-1}$). Следует также заключить, что основным хромофорным центром в трифанах является ион Fe^{3+} .

Широкие интенсивные полосы поглощения в ИК-области приписаны разрешенным по спину переходам ${}^5T_2\rightarrow{}^5E$ в ионах Fe^{2+} , занимающих позиции M2. Последнее хорошо согласуется с данными по ЯГР-исследованию трифанов: значения квадрупольного расщепления и изомерного сдвига, наблюдаемого в мессбауэровском спектре интенсивного квадрупольного дублета, однозначно свидетельствуют о присутствии ионов Fe^{2+} в структуре изученных образцов.

Величина расщепления полосы перехода ${}^5T_2\rightarrow{}^5E$ (3700 см $^{-1}$) и спектральное положение ее компонент свидетельствуют о вхождении ионов Fe^{2+} в сильно искаженную октаэдрическую позицию M2 структуры сподумена, которая по размерам ($d_{cp}=0,2211$ нм) большая, чем позиции M1 в сподумене ($d_{cp}=0,1919$ нм) и в диопсиде ($d_{cp}=0,2077$ нм), но уступает, по Дж. Кларку и др., позиции M2 ($d_{cp}=0,2498$ нм) в последнем.

Вхождение ионов Fe^{2+} в Li-позицию сподуменовой структуры обусловлено, с одной стороны, размерными факторами, а с другой — стабилизирующим влиянием низкосимметричных координационных полиэдров на ионы с вырожденным основным состоянием. Изоморфизм $Li^+\rightarrow Fe^{2+}$ хорошо известен; его можно назвать классическим примером гетеровалентных замещений с изменением числа атомов: $2Li^+\rightarrow Fe^{2+}+V_{Li}$.

Учитывая достаточно широкую распространенность изоморфных замещений $Li^+\rightarrow Fe^{2+}$ в природных минералах, например слюдах и турмалинах, можно с полным основанием полагать, что вышеуказанная схема изоморфизма реализуется в сподумене, в частности в трифанах, представляющих, как правило, ранние генерации этого минерала.

Не исключено что в окрашивании трифанов определенное участие может принимать «зеленый» центр окраски кунцитов (см. ниже), о чем свидетельствуют результаты рентгеновского облучения изученных образцов: в процессе длительной (20 ч) экспозиции (W —антикатод, $U_a=45$ кв, $I_a=14$ ма) наблюдался заметный рост интенсивности полосы поглощения $\sim 11\,800$ см $^{-1}$ и так же, как в кунцитах, повышалась интенсивность второй полосы поглощения центра Mn^{3+} (M2) $\sim 16\,000$ см $^{-1}$ (см. ниже). После облучения кристалл приобретал более яркий зеленый оттенок. При отжиге облученного образца трифана его цвет и вид оптического спектра становятся аналогичными таковым для исходного образца, причем полоса $\sim 11\,800$ см $^{-1}$ полностью не отжигается даже при темпера-

турах выше 600°C , намного превышающих температурную устойчивость «зеленого» центра. Вполне вероятно, что в некоторых образцах трифана поглощение в области $11\,600$ — $11\,800$ см $^{-1}$ обусловлено совместным влиянием Fe^{3+} (M1) и «зеленого» кунцитового центра.

Кунциты. Особый интерес исследователей вызывает изменяющаяся природная и радиоационная окраска марганецсодержащих сподуменов (кунцитов) и их яркая рентгено-, фото- и термолюминесценция. Работами по изучению оптических спектров, люминесценции и электронного парамагнитного резонанса была установлена связь окраски этого минерала с примесью ионов марганца, а ее изменения в процессе облучения кристалла и последующей температурной обработки — с валентными превращениями последних.

В. Шмитц и Г. Лемани, а затем Ф. Хасан и М. Лабиб связывали причину появления розовой окраски в кунците с поглощением тетраэдрических комплексов Mn^{3+} (ионы Mn^{3+} в позиции ионов Si^{4+}), разрешенные по спину $d-d$ -переходы в которых обуславливают широкую полосу поглощения $\sim 18\,800$ см $^{-1}$ в оптических спектрах этого минерала. Появление зеленой окраски в результате облучения кристалла рентгеновскими лучами объясняется переходом ионов Mn^{3+} в четырехвалентное состояние, появляющиеся при этом в оптических спектрах интенсивные широкие полосы поглощения $10\,600$ см $^{-1}$ и $16\,100$ см $^{-1}$ приписаны разрешенным по спину $d-d$ -переходам в ионах Mn^{4+} (конфигурация d^3). Изменение окраски кунцита от зеленой до лиловой при прогреве облученного кристалла до 200°C или длительном воздействии дневного освещения связано, по мнению указанных выше авторов, с обратным процессом, т. е. с восстановлением ионов Mn^{4+} до трехвалентного состояния, а полное термообесцвечивание при 500°C — с дальнейшим восстановлением $Mn^{3+}\rightarrow Mn^{2+}$, когда все $d-d$ -переходы становятся запрещенными по спину (конфигурация d^5) и, следовательно, соответствующие им полосы поглощения имеют незначительную интенсивность.

Описанная выше интерпретация оптико-спектроскопических свойств и цветовых изменений марганецсодержащих сподуменов вызывает, однако, серьезные возражения. Прежде всего, само присутствие в сподумене «халькофильных» тетраэдрических комплексов Mn^{2+} , постоянных «спутников» цинка и кадмия — элементов сульфидных парагенезисов и продуктов их окисления — представляется нам весьма спорным. Более того, в ассоциации с кунцитами, как правило, наблюдаются розовые бериллы, турмалины (рубеллиты) и литиевые слюды (лепидолит и мусковит), окраска которых обусловлена октаэдрическими комплексами Mn^{3+} [21]. Вполне очевидно, что все эти минералы (в том числе и лиловый сподумен) образовались в условиях, способствующих вхождению примесей ионов Mn^{3+} в октаэдрические позиции структуры.

Необоснованным представляется также приписывание полосы поглощения $18\,800$ см $^{-1}$ в оптических спектрах кунцитов электрон-

ным переходам в ионах Mn^{3+} , находящихся в тетраэдрической координации. Действительно, многочисленные экспериментальные данные показывают, что в данной спектральной области (18 000—20 000 cm^{-1}) обычно проявляются полосы поглощения разрешенных по спину электронных переходов в ионах Mn^{3+} , находящихся в октаэдрическом лигандном окружении (переход ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ в приближении кубического поля). Принимая во внимание известное соотношение $Dq_{тетр.} = 4/9 Dq_{окт.}$, следует предполагать, что полосы поглощения, обусловленные переходами ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ в ионах Mn^{3+} , в случае их вхождения в тетраэдрическую позицию, будут проявляться в области 8000—9000 cm^{-1} . Отметим, что для других хромофорных ионов (например, для Fe^{2+}) указанное выше соотношение между $Dq_{тетр.}$ и $Dq_{окт.}$ выполняется довольно хорошо.

Присутствие ионов Mn_4^{3+} в кунците сомнительно и с позиции стабильности таких центров. Известно, что ион Mn^{3+} в большинстве случаев нестабилен и «охотно» окисляется до состояния Mn^{4+} или восстанавливается до двухвалентного состояния, так как в четырехвалентном состоянии ион марганца имеет наибольшую энергию стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП), а в состоянии Mn^{2+} — наиболее устойчивую электронную конфигурацию с пятью неспаренными электронами, имеющими максимальный суммарный спин. Только в сильных (октаэдрических) кристаллических полях и при наличии значительного искажения координационного полиэдра, вызывающего понижение вырождения основного состояния, а следовательно, и дополнительное понижение его энергии, ион Mn^{3+} становится относительно стабильным [29]. Так, в розовых турмалинах центры Mn_6^{3+} остаются стабильными до температуры 300—400 °С. Поскольку ЭКТП иона Mn^{3+} в тетраэдрической позиции более чем в три раза ниже, чем в октаэдрической, относительно высокая устойчивость лиловой окраски кунцита (~500 °С) не согласуется с ее приписыванием поглощению ионов Mn_4^{3+} . К этому следует добавить, что комплексы Mn_4^{3+} не обнаружены ни в каких соединениях; по крайней мере, нам не известны литературные данные, свидетельствующие о наличии таких центров в кристаллических структурах.

Нами было предпринято дополнительное изучение природы окраски марганецсодержащих сподуменов. Исследовались ювелирного качества кристаллы сподумена из пегматитов Гиндукуша с различной окраской — лиловые различной густоты, голубовато-лиловые, ярко-розовые серовато-синие, бледно-зеленые, а также зональные кристаллы с бледно-зеленой периферийной и лиловой внутренней частями.

На рис. 54 и 55 приведены поляризованные оптические спектры поглощения зеленой и лиловой частей зонального кристалла сподумена, полностью аналогичные спектрам отдельных розовых или зеленых кристаллов. Наиболее характерными особенностями спектров обеих зон являются широкие поляризованные полосы поглощения ~11 400, ~16 000 и ~18 700 cm^{-1} , интенсивность которых

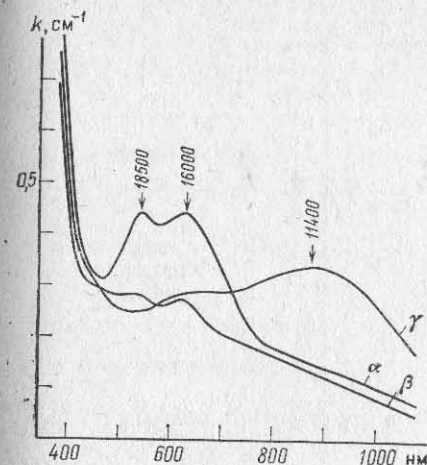


Рис. 54. Поляризованные оптические спектры поглощения природного зеленого Мп-содержащего сподумена

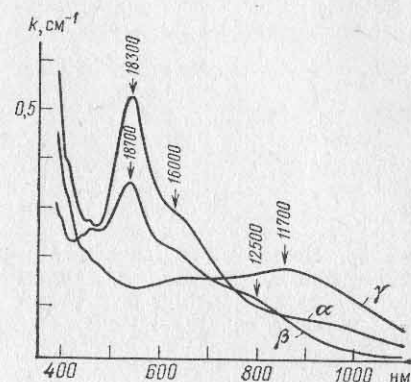


Рис. 55. Поляризованные оптические спектры поглощения природного лилового Мп-содержащего сподумена (кунцита)

различна: в зеленой зоне преобладают по интенсивности полосы поглощения 11 400 cm^{-1} и 16 000 cm^{-1} , а в лиловой — полоса 18 300 cm^{-1} . Таким образом, полосы поглощения 11 400 cm^{-1} и 16 000 cm^{-1} обусловлены центрами зеленой окраски, а полоса 18 700 cm^{-1} — центрами лиловой окраски. Этот вывод согласуется с данными упомянутых выше исследователей, изучавших температурные и радиационные изменения цвета природных марганецсодержащих сподуменов.

Поляризационные свойства полос поглощения в видимой области спектра (полосы 16 000 cm^{-1} и 18 300 cm^{-1}) определяют схему плеохроизма кунцитов, выделяющихся среди драгоценных камней редкой красоты дихроизмом [25]. На рис. 56 приведены фрагменты цветового треугольника с нанесенными точками цветности обеих зон кристалла при различной ориентации последнего относительно направления вектора поляризованного света E . Значения цветности рассчитаны относительно источника освещения S для поглощающего слоя толщиной 1,0 см. Как видно из рис. 56, как для зеленой, так и для лиловой зон максимальная окраска (максимальное значение насыщенности цветового тона) проявляется в γ -поляризации. Визуально этот эффект воспринимается как проявление наиболее яркой окраски вдоль ребра призмы, что учитывается ювелирами при огранке этого самоцвета [25]. Поскольку полоса поглощения «лиловых» центров окраски 18 300 cm^{-1} не проявляется при $E \parallel \alpha$ (см. рис. 54, 55), то при такой поляризации цвет как лиловой, так и зеленой зон определяется только «зелеными» центрами, что обуславливает одинаковую окраску обеих зон. Как

Таблица 9

Зависимость основного цветового тона (λ_R) ювелирных кунцитов от соотношения интенсивностей полос поглощения «лиловых» и зеленых центров окраски в оптических спектрах

Цветовая разновидность	$k_{16000 \text{ см}^{-1}}/k_{18700 \text{ см}^{-1}}$	λ_R , нм
Лиловая	0,3—0,5	560'
Серовато-розовая	0,6—0,8	565'
Сиреневато-голубая	0,9—1,0	475
Голубовато-зеленая	5,0—6,0	490
Зеленая*	>10,0	510

* В облученных кунцитах.

исходит разрушение центров зеленой окраски и восстановление лилового цвета, который обычно имеет большую интенсивность, чем в исходном образце. При дальнейшем нагревании кристалла до 500 °С центры лиловой окраски также разрушаются, и кристалл становится совершенно бесцветным. Из рис. 58, на котором приведены кривые термообесцвечивания облученного кунцита в полосах поглощения 620 и 545 нм (16 000 см^{-1} и 18 300 см^{-1}), следует, что разрушение центров зеленой и лиловой окрасок происходит при температурах, близких к 200 и 450 °С соответственно. Термообесцвечивание сопровождается интенсивной желтой термолюминесценцией.

Если обесцвеченный кунцит снова подвергать облучению рентгеновскими лучами при комнатной температуре, то наблюдается появление и постепенное усиление интенсивности зеленой окраски. При этом факт первоначального возникновения лиловой окраски и последующего ее перехода в зеленую, указанный Ф. Хассаном и М. Лабибом, на наших образцах не подтвердился. Это обстоятельство также не согласуется с выводами с связи розовой и зеленой окраски кунцитов с тетраэдрически координированными ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} , так как в последнем случае приходится предполагать акт двойной ионизации $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$.

Следует отметить, что оптико-спектроскопическое исследование термообесцвеченных, а затем облученных до появления насыщенной зеленой окраски кунцитов, проведенное через 10 ч после облучения, показало кроме высокой концентрации центров зеленой окраски присутствие определенного количества «лиловых» центров. Это объясняется изотермическим разрушением некоторой части центров зеленой окраски. Не исключено, однако, что в процессе облучения термообесцвеченного кунцита центры обоих типов возникают одновременно, если предположить, что образование «зеленых» центров идет гораздо эффективнее, чем «лиловых». Возможна также определенная «очередность» образования этих центров, т. е. сначала «зеленых», а затем уже «лиловых». Существенно различие в интенсивностях полос поглощения «зеленых» и «лиловых» цент-

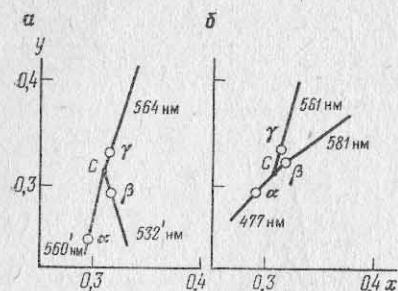


Рис. 56. Цветовые координаты Мп-содержащих сподуменов, рассчитанные для поляризаций α , β и γ при толщине образца 1,0 см:

a — зеленый; b — лиловый

Рис. 57. Оптические спектры поглощения кунцитов:

1 — исходный; 2, 3 — облученные

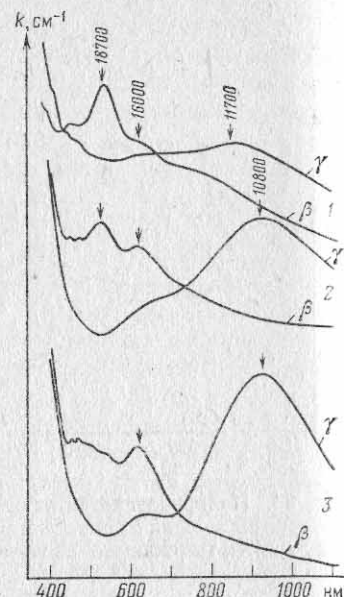
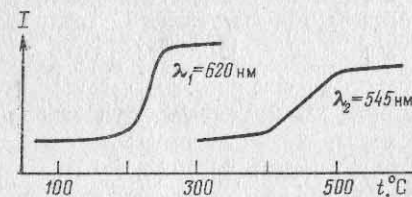


Рис. 58. Кривые термообесцвечивания Мп-содержащего сподумена в полосах поглощения «зеленых» (λ_1) и «лиловых» (λ_2) центров окраски

правило, в оптических спектрах как лиловых, так и зеленых кристаллов присутствуют полосы поглощения обоих типов хромофорных центров («лилового» и «зеленого»), однако их относительная интенсивность, в частности, отношение $k_{18700 \text{ см}^{-1}}/k_{16000 \text{ см}^{-1}}$ варьирует в широких пределах, что обуславливает многообразие цветовых оттенков кунцита (табл. 9). Примерно одинаковая интенсивность полос $\sim 18300 \text{ см}^{-1}$ и 16000 см^{-1} определяет голубой, серовато-голубой до синего цвет кристалла.

Эксперименты по облучению рентгеновскими лучами лиловых кунцитов показали, что в процессе экспозиции в кристалле происходит постепенное уменьшение концентрации центров лиловой окраски (интенсивность полосы поглощения 18700 см^{-1} падает) и увеличение концентрации «зеленых» центров (интенсивность соответствующих полос поглощения растет, рис. 57); при этом фиксируется некоторое изменение энергии длинноволновой полосы поглощения от 11400 см^{-1} в природноокрашенном кристалле до 10800 см^{-1} в облученном.

При нагревании облученного зеленого кунцита до 200 °С про-

ров окраски (полос $16\,000\text{ см}^{-1}$ и $18\,300\text{ см}^{-1}$) в облученном образце и сильное послесвечение не позволяет однозначно определить, какой из указанных выше процессов в действительности имеет место.

Весьма существенной, на наш взгляд, деталью является то, что в некоторых совершенно однородно окрашенных лиловых кунцитах после термообесцвечивания и последующего облучения рентгеновскими лучами наблюдалось отчетливое зональное распределение зеленой окраски. На рис. 59 приведены оптические спектры поглощения двух таких зон в γ -поляризации; как видно из этого рисунка, они четко различаются по концентрации как «зеленых», так и «лиловых» центров. После отжига при 200°C кристалл вновь приобрел однородную лиловую окраску. Эти данные также свидетельствуют о том, что образование зеленых и лиловых центров идет на различных структурных элементах решетки.

Опыты по рентгеновскому облучению термообесцвеченного кунцита с одновременным нагревом кристалла до температуры 260°C (т. е. выше температуры разрушения «зеленых» центров) привели к образованию только центров лиловой окраски.

Как уже отмечалось выше, работами предыдущих исследователей однозначно доказано участие примесных ионов марганца в образовании центров окраски в сподумене. Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что образование центров лиловой и зеленой окраски идет на различных по структурному положению ионах. Этот вывод хорошо согласуется с данными ЭПР, полученными Ф. Голью и свидетельствующими о нескольких структурно неэквивалентных позициях ионов марганца в

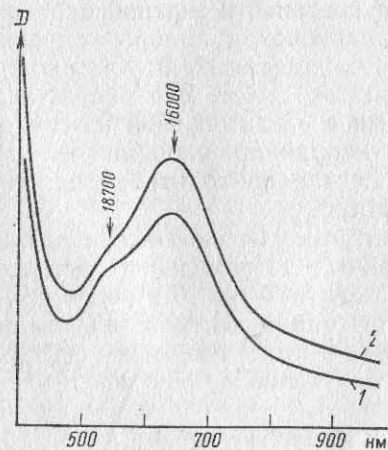


Рис. 59. Оптические спектры поглощения (α -поляризация) зеленой (1) и сине-зеленой, (2) зон облученного кунцита, имевшего до облучения однородную лиловую окраску

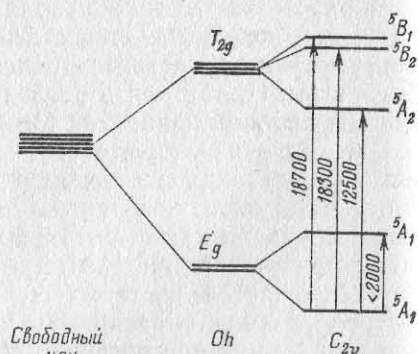


Рис. 60. Схема энергетических уровней и электронных переходов в ионах Mn^{3+} в М1-позициях структуры сподумена

сподумене. Учитывая показанную выше несостоятельность выводов о связи окраски кунцитов с ионами Mn^{4+} , Mn^{4+} , естественно предположить, что центры лиловой и зеленой окраски должны образовываться на ионах марганца, входящих в различные октаэдрические позиции М1 и М2 структуры сподумена (см. рис. 50).

В бесцветных, а также термообесцвеченных кристаллах ионы марганца в обеих позициях находятся, очевидно, в форме Mn^{2+} . В этом случае все $d-d$ -переходы запрещены по спине (d^5 -конфигурация) и, соответствующие им полосы поглощения имеют слабую интенсивность и на окраску не влияют.

При облучении кристалла рентгеновскими лучами происходит генерирование центров зеленой, и по-видимому, в меньшей мере лиловой окраски, т. е. происходит процесс ионизации ионов Mn^{2+} до трехвалентного состояния. С учетом вышеописанных экспериментальных данных этот процесс можно представить как одновременное образование центров обоих типов («лиловых» и «зеленых»), однако температурная зависимость эффективности их образования различна: при температурах ниже 200°C более эффективно идет образование центров зеленой окраски, хотя с повышением температуры этот процесс ослабевает, и при температурах $>200^\circ\text{C}$ вообще прекращается, тогда как процесс образования «лиловых» центров происходит эффективно вплоть до температуры 450°C .

Судя по конфигурации оптического спектра лилового кунцита и спектральному положению полосы поглощения «лиловых» центров ($18\,300\text{ см}^{-1}$), последние представляют собой ионы Mn^{3+} , изоморфно замещающие ионы Al^{3+} в позиции М1. Такая ситуация характерна и для других «розовых» минералов редкометалльных пегматитов (берилла, турмалина, лепидолита), имеющих практически идентичные спектры оптического поглощения.

На рис. 60 приведена предполагаемая схема расщепления квинтетных уровней иона Mn^{3+} в позиции М1 в структуре сподумена. Между основным уровнем 5A_1 и возбужденными уровнями, возникающими в результате расщепления терма ${}^5T_{2g}$ при понижении симметрии кристаллического поля до C_{2v} , правилами отбора разрешены два электронных перехода — ${}^5A_1 \rightarrow {}^5B_1$ и ${}^5A_1 \rightarrow {}^5B_2$, а третий переход (${}^5A_1 \rightarrow {}^5A_2$) запрещен. С разрешенными по симметрии переходами можно связать полосы поглощения 18700 см^{-1} и 18300 см^{-1} , проявляющиеся в оптических спектрах при β - и γ -поляризациях, соответственно, а к запрещенному по спине переходу ${}^5A_1 \rightarrow {}^5A_2$ отнести более слабую полосу поглощения $\sim 12500\text{ см}^{-1}$, постоянно проявляющуюся в оптических спектрах лиловых кунцитов.

Поскольку в ИК-области вплоть до 5 мкм не было обнаружено полос поглощения, которые можно связать с «лиловыми» центрами окраски Mn^{3+} (М1), энергия третьего разрешенного по симметрии перехода ${}^5A_1 \rightarrow {}^5A_1$ очевидно, не превышает 2000 см^{-1} .

Величина энергии переходов ${}^5A_1 \rightarrow {}^5B_1$ и ${}^5A_1 \rightarrow {}^5B_2$ хорошо согласуется с малыми размерами позиции М1, а большая сила кристаллического поля и дополнительная стабилизация, связанная с искажением по-

зиции, обуславливает относительно высокую устойчивость центров Mn^{3+} (M1).

Полосы поглощения «зеленых» центров окраски 11 400 и 16 000 cm^{-1} , очевидно, связаны с аналогичными электронными переходами в ионах Mn^{3+} , находящимися в позиции M2 сподуменовой структуры, т. е. с переходами типа $^5A \rightarrow ^5B$.

Значительное смещение полос поглощения «зеленых» центров Mn^{3+} (M2) в область меньших энергий хорошо объясняется существенно большими размерами позиции M2, т. е. более слабым кристаллическим полем.

Несмотря на существенно гетеровалентный характер «зеленого» центра Mn^{3+} (M2), образующегося в позиции Li^+ , его возникновение вполне согласуется с энергетическими концепциями изоморфизма. Действительно, замещение $2Li^+ \rightarrow Mn^{2+} + V_{Li}$ представляется вполне очевидным, а ионизация $Mn^{2+} - e^- \rightarrow Mn^{3+}$, вызывающая появление неустойчивой зеленой окраски кунцитов, значительно облегчается сильным искажением M2-позиции, вследствие этого весьма «удобной» для ионов с вырожденным основным E-состоянием (классический представитель октаэдрически координированный ион Mn^{3+}).

В соответствии с изложенными представлениями о природе «лиловых» и «зеленых» центров в кунцитах окраску марганецсодержащих сподуменов можно описать следующими комбинациями хромофорных центров: Mn^{2+} (M1) + Mn^{2+} (M2) — бесцветная, Mn^{3+} (M1) + Mn^{2+} (M2) — лиловая, Mn^{2+} (M1) + Mn^{3+} (M2) — зеленая.

Ионы марганца, занимающие октаэдрические позиции M2 и M1 в структуре сподумена, образуют своеобразные «донорно-акцепторные пары», определенное состояние которых определяет цвет ювелирных кристаллов кунцита. Относительная концентрация центров Mn^{3+} (M1) и Mn^{3+} (M2) обуславливает все многообразие тонов и оттенков этих камней.

Следует добавить, что процессы радиационного и термического окрашивания кунцита предполагают участие относительно стабильных ($T = 450^\circ C$) центров захвата электронов, которыми, по данным Ф. Хассана и М. Лабиба, могут быть ионы железа. Так или иначе, тенебресцентные свойства кунцитов требуют дополнительного специального исследования.

ЦИРКОНЫ

Циркон — замечательный драгоценный камень, успешно конкурирующий с другими самыми знаменитыми самоцветами. Особенно широкую популярность этому камню завоевали его искусственно окрашенные (специальным образом обработанные) голубые разновидности, попадавшие на ювелирные рынки Европы из кустарных мас-

терских стран Юго-Восточной Азии (Таиланда, Кампучии, Вьетнама, Бирмы). Цирконы с яркой и разнообразной природной окраской, известные с глубокой древности, зачастую путали с другими самоцветами или (учитывая исключительно высокие ювелирные достоинства благородных разновидностей этого минерала — яркий блеск, игру цветов, полихромность и т. д.) использовали в качестве имитации наиболее дорогих камней, в том числе и бриллиантов. В настоящее время благородные цирконы относятся к драгоценным камням IV порядка. По мнению Г. Смита [25], циркон до сих пор не занял того места, которое соответствует его высоким качествам.

Ювелирные разности циркона весьма редки и связаны в основном с сапфиросными щелочными базальтами, сиенитовыми или миаскитовыми пегматитами, а также с кимберлитами. По данным Е. Я. Киевленко и др. [11], главным источником ювелирного циркона являются россыпные циркон-сапфировые и цирконовые месторождения Индокитая (Кампучия, Таиланд, Вьетнам), связанные с сапфиросными базальтами, а также комплексные россыпи драгоценных камней Шри-Ланки и Мадагаскара.

В последнее время известный интерес вызывает присутствие прозрачных зерен розовато-бурого, желтовато-розового и дымчато-розового циркона из цемента кимберлитовых трубок Западной Якутии и Южной Африки, который при добыче алмаза попадает вместе с оливином и разноокрашенными гранатами в гравитационные концентраты. В этой связи может представлять интерес и как попутное сырье.

Структура циркона состоит из изолированных тетраэдров SiO_4 , связанных между собой ионами Zr^{4+} , находящимися в окружении восьми атомов кислорода. Для природных цирконов характерно присутствие самых разнообразных примесей, изоморфно замещающих цирконий: гафний, торий, уран, редкие земли, кальций, алюминий, стронций, иттрий, ниобий, титан, марганец, железо и др.

Примесные элементы образуют в структуре циркона ионы с различной валентностью, которая может изменяться при нагревании или облучении кристаллов: $U^{4+} \rightleftharpoons U^{5+}$, $Nb^{4+} \rightleftharpoons Nb^{5+}$, $Tb^{3+} \rightleftharpoons Tb^{4+}$ и др. Согласно В. П. Солнцеву и др., при гетеровалентном замещении четырехзарядных ионов циркония характерно образование парных комплексов типа $Y^{3+} - Nb^{3+}$, $Y^{3+} - U^{5+}$, а также самых различных «собственных» структурных дефектов (электронных и дырочных центров) на различных элементах структуры — SiO_3^{3-} , SiO_2^- , O^- , O_2^{3-} и т. д.

Окраска цирконов исключительно разнообразна: из многочисленных описаний, иллюстрирующих богатство форм и тонов окраски цирконов, особенно, аксессуарных, можно сделать вывод о существовании полной спектральной гаммы цветов этого камня, не говоря уже о бурых, коричневых, черных или молочно-белых цирконах. Однако чаще всего в виде, пригодном для огранки, встречаются розовые, розовато-оранжевые, оранжевые до густо-красных гиациты, желтовато-зеленые или зеленовато-желтые камни, тональ-

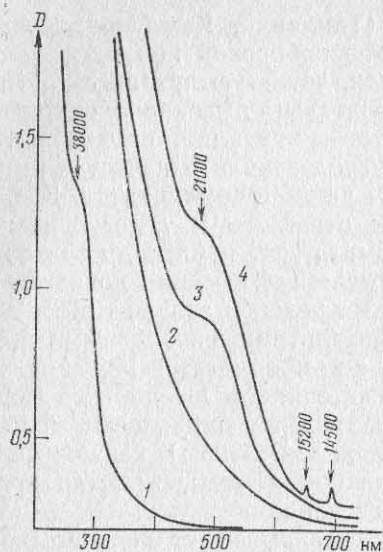


Рис. 61. Оптические спектры поглощения цирконов:

1, 2 — желтый; 3 — оранжевый; 4 — красный

лирных цирконов можно выделить три основных типа разноокрашенных камней: 1 — желтые (золотисто-желтые, коричневатожелтые) цирконы; 2 — розовые, оранжевые и кроваво-красные цирконы — гиацинты и 3 — цирконы, окрашенные в желто-зеленые и зеленовато-желтые тона.

Основной особенностью спектров оптического поглощения желтых цирконов (рис. 61) является интенсивное коротковолновое поглощение, длинноволновой край которого, захватывая часть видимой области спектра, обуславливает желтую окраску различной интенсивности. Как видно из спектра, окраска желтого циркона обусловлена наличием наложенной на край собственного поглощения широкой интенсивной полосы $\sim 38\,000\text{ см}^{-1}$; густота желтой окраски цирконов зависит главным образом от интенсивности этой полосы.

В данной УФ-области спектра могут находиться полосы поглощения, обусловленные переносом заряда $O^{2-} \rightarrow M$, где M — чаще всего ионы Fe^{3+} , присутствие которых в структуре циркона установлено химическими анализами и методом ЭПР [4]. Однако полоса переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ дихроична, что обуславливает плеохроизм большинства железосодержащих минералов; отсутствие же дихроизма в желтом цирконе свидетельствует об иной природе полосы $\sim 38\,000\text{ см}^{-1}$. Кроме того, желтая окраска циркона термически неустойчива и исчезает при прогреве образцов до 300°C . Это об-

ность и густота цвета которых достигают травяно-зеленого, а также желтые, золотисто-желтые (старлиты), розовато-желтые или буровато-розовые цирконы. Весьма популярные голубые или голубовато-зеленые цирконы обычно получают специальной обработкой (нагреванием в восстановительной среде) некоторых красноватых или буроватых кристаллов этого минерала.

Присутствие в структуре циркона разнозарядных примесных ионов, особенно относящихся к группам переходных d -элементов, лантанидов и актинидов, а также различных электронных и дырочных центров, обуславливает, казалось бы, исключительно сложную природу окраски этого драгоценного камня. Однако по характеру оптических спектров поглощения среди природных юве-

стоятельство позволяет предполагать, что рассматриваемая полоса поглощения связана с электронно-дырочными центрами окраски.

Согласно многочисленным данным ЭПР-исследования природных цирконов, наиболее распространенным парамагнитным центром в этом минерале является локализованный на кремнекислородном тетраэдре дырочный центр $O^-(SiO_4^{3-})$, который обуславливает во многих силикатах интенсивную полосу поглощения в УФ-области спектра [21], близкую по энергии к полосе $\sim 38\,000\text{ см}^{-1}$ в желтом цирконе. Вполне очевидно, что вхождение различных примесных ионов в структуру циркона, особенно в случае гетеровалентного изоморфизма, а также радиационное воздействие примесей U и Th как в самом цирконе, так и во вмещающих его породах, способствует возникновению дырочных центров окраски SiO_m^{n-} , которые обуславливают желтую, а при высоких концентрациях — медово-желтую и бурую окраску природных цирконов.

В спектрах поглощения цирконов-гиацинтов (розовых, оранжевых и красных, см. рис. 61) наблюдается характерная широкая полоса 475 нм ($21\,000\text{ см}^{-1}$), которая вызывает дополнительное поглощение в зеленой и желтой областях спектра, обуславливая сдвиг области пропускания в длинноволновую область и появление оранжевых и красных тонов окраски. Интенсивность этой полосы определяет тональность и густоту окраски гиацинтов от розовой до густо-кроваво-красной.

Исследованиями А. И. Бахтина (1974 г.) установлено наличие нескольких полос поглощения в видимом диапазоне спектра красного циркона, однако проведенные нами измерения на нескольких образцах при 300 и 80 К не обнаружили в спектрах гиацинтов каких-либо новых особенностей, за исключением некоторого усиления и более четкого разрешения полосы 475 нм при понижении температуры.

В отношении природы полосы поглощения 475 нм существуют разноречивые взгляды. По данным химического изучения, интенсивность гиацинтовой окраски коррелирует с содержанием радиоактивных элементов — U и Th , Y и Nb . U и Th в данном случае, очевидно, «катализаторы» окраски, способствующие образованию радиационных электронно-дырочных центров или валентным превращениям элементов-примесей.

П. Е. Филдинг считает, что «гиацинтовая» полоса поглощения связана с ионами Nb^{4+} , изоморфно замещающими ионы Zr^{4+} . Поскольку ион Nb^{4+} имеет электронную конфигурацию $4d^1$, полоса 475 нм может быть приписана $d-d$ -переходам. При нагревании происходит процесс окисления $Nb^{4+} \rightarrow Nb^{5+}$, и гиацинты обесцвечиваются: восстановление окраски под воздействием жесткого облучения связано с восстановлением ионов Nb^{5+} до четырехвалентного состояния.

Однако природа полосы 475 нм может иметь и другое объяснение. Согласно многочисленным данным химического изучения природных цирконов, в их структуре в качестве постоянных примесей

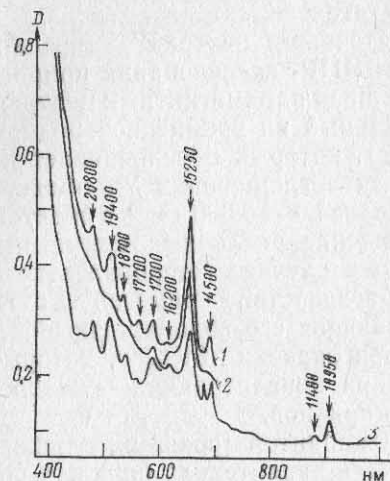


Рис. 62. Оптические спектры поглощения U^{4+} -содержащих цирконов: 1 — желтовато-зеленый; 2 — зеленый; 3 — зеленовато-желтый

центр окраски типа $(Y, TR)O_2$. Е. Б. Халезовой для зональных кристаллов циркона из Вишневых Гор установлена корреляция между интенсивностью розовой окраски и содержанием примеси иттрия, что является еще одним подтверждением возможности участия в окрашивании гиацинтов (точнее, в формировании «гиацинтовой» полосы $21\,000\text{ см}^{-1}$) центров $(Y, TR)O_2$.

Возможно, центры Nb^{4+} и $(Y, TR)O_2$ могут одновременно присутствовать в цирконах, косвенным доказательством чего являются сложный примесный состав природных образцов и сложная структура «гиацинтовой» полосы. Не исключено также, что «гиацинтовая» окраска некоторых цирконов является результатом высокой концентрации центров SiO_4^{3-} и $(Y, TR)O_2$, особенно в тех случаях, когда наблюдаются постепенные переходы от бледной желтоват-розовой до густо-оранжевой окраски.

Для спектров поглощения желто-зеленых цирконов (рис. 62) характерна серия узких линий поглощения, которые совместно с коротковолновым поглощением обуславливают изменение окраски от желто-зеленой до зеленовато-желтой почти желтой со слабым зеленоватым оттенком. Энергия узких полос поглощения практически постоянна для различных образцов и изменяется только их интенсивность. Характерный спектр таких цирконов — надежный их диагностический признак. Сравнение энергий наблюдаемых линий поглощения с энергией линий ионов U^{4+} в синтетических цирконах позволяет однозначно связать зеленые тона окраски природных образцов с присутствием в них ионов четырехвалентного урана, изоморфно замещающих ионы Zr^{4+} .

Следует отметить что в спектрах исследованных образцов отсутствуют линии U^{4+} , относящиеся к так называемому «аномальному» спектру, характерному для метамиктных («низких») цирконов. Такой спектр обусловлен ионами U^{4+} , входящими в качестве примеси в структуру самостоятельных фаз, образовавшихся при разрушении структуры циркона под действием радиоактивного облучения. Как уже отмечалось выше, ювелирные цирконы относятся к «высокому» типу и, естественно в них не наблюдается «аномальный» спектр ионов U^{4+} .

В разноокрашенных природных цирконах, по данным А. И. Бахтина и П. Зваана, нередко наблюдаются узкие полосы поглощения редкоземельных ионов Tb^{3+} , Ce^{4+} , Er^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{2+} , которые не оказывают существенного влияния на окраску ювелирных кристаллов. Участие ионов U^{3+} и U^{6+} в формировании красных окрасок цирконов вызывает сомнение. Единственно бесспорным случаем влияния редкоземельных элементов на окраску цирконов пока можно считать прозрачный желтовато-зеленый циркон из кимберлитовых трубок Якутии, весьма напоминающий по цвету широко развитый в этих породах прозрачный оливин-хризолит. В оптическом спектре этого циркона кроме интенсивной полосы поглощения центров типа O^- фиксируются наиболее интенсивные линии поглощения ионов Nd 17250 и 13350 см^{-1} , отвечающие переходам $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$ и $\rightarrow ^2F_{7/2}$. Присутствие этих линий на длинноволновом крыле полосы поглощения дырочных центров обуславливает возникновение окна пропускания в зеленой области спектра и появление соответствующих тонов окраски.

До сих пор остается невыясненной природа искусственной голубой окраски цирконов, получаемой при прокатке кристаллов в восстановительных условиях. Судя по фотоснимку линейчатых спектров цирконов [25], голубые цирконы характеризуются присутствием в их спектрах широких размытых полос, наблюдающихся, что весьма любопытно, в области наиболее интенсивных линий поглощения ионов U^{4+} . Создается впечатление, что соответствующая термическая обработка образца приводит к появлению гетерогенности, диффузии ионов U^{4+} в нарушенные участки структуры, что характерно для метамиктных разностей циркона. Широкие диффузные полосы, наблюдаемые в оптических спектрах голубых цирконов, возможно, являются суперпозициями линий поглощения ионов U^{4+} , занимающих различные позиции в разупорядоченной субстанции и кристаллических микрообластях различных цирконовых фаз.

Естественно, что высокотемпературный отжиг цирконов разрушает окраску, связанную с дырочными центрами, ионами Nb^{4+} и т. д., вследствие чего пропускание таких цирконов в голубой области спектра резко возрастает.

Бирюза — древнейший природный материал, используемый человеком при изготовлении ювелирных изделий и других украшений. Так, она была известна мастерам Древнего Египта еще за 3000 лет до нашей эры. Использовали бирюзу также народы исчезнувших цивилизаций Древней Мексики; изделия из бирюзы найдены при археологических раскопках на территории Средней Азии и стран Ближнего Востока.

В настоящее время бирюза очень популярна и достаточно высоко ценится на мировом рынке драгоценных камней. Поэтому, несмотря на то что бирюза не отвечает таким основным требованиям, предъявляемым к драгоценным камням, как сильный блеск и прозрачность материала, она относится к самоцветам IV порядка наравне с турмалином, сподуменом, цирконом, бериллом и другими известными камнями. Большинство исследователей считают бирюзу продуктом гипергенеза и относят ее к минералам коры выветривания [11].

Наиболее известное месторождение бирюзы во все времена — Нишапурские копи в Северном Иране. Бирюза из Нишапура служит эталоном ювелирных сортов этого камня. В настоящее время разрабатываются также месторождения бирюзы на Синайском полуострове (Вади-Махара и Сарбит-Эль-Кюадим) и в США (Вилла-Гроув, Кертленд, Кингмен и др.). Периодически бирюза добывается на месторождениях КНР. Сравнительно недавно (1966—1967 гг.) крупное месторождение бирюзы было открыто в Австралии, шт. Квинсленд.

На территории СССР бирюза в промышленных количествах встречается в некоторых районах Средней Азии. Всего здесь известно около 40 проявлений этого минерала; наиболее важным в промышленном отношении являются месторождения Кураминского и Кызылкумского районов: Бирюзакан, Унгуракан, Шауз, Кальмакыр, Актурпак, Аякаши, Джаман-Каскыр и др. [3].

По химическому составу бирюза — основной водный фосфат меди и алюминия: ее идеальная химическая формула $\text{Cu}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Природная бирюза характеризуется, однако, значительными отличиями химического состава от приведенной формулы. В виде примесей в ней установлены Zn, Cr, Ti, Ca, Ba, Be, Mg, Mn, Ni, Mo, V, Zr, Sr.

Структура бирюзы представляет собой каркас из PO_4 -тетраэдров и $(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})$ -октаэдров, связанных друг с другом общими вершинами. Две трети $(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})$ -октаэдров соединены попарно общими ребрами. В крупных полостях структуры в виде центросимметричных октаэдров, состоящих из четырех ионов гидроксидов OH^- и двух молекул H_2O , располагаются ионы Cu^{2+} . Расстояния от центра позиции до лигандов $4(\text{OH})$ и $2(\text{H}_2\text{O})$ равны 0,192 (2); 0,211 (2) и 0,242 (2) нм, соответственно.

Бирюза кристаллизуется в пинакoidalном виде симметрии триклинной сингонии, однако, в виде кристаллов она встречается чрезвычайно редко. Как правило, природная бирюза представлена скрытокристаллическими агрегатами в виде включений, прожилков, натечных образований и т. д.

Окраска природной бирюзы варьирует от интенсивной голубой до зеленовато-бурой через все возможные промежуточные оттенки. Наиболее ценится бирюза ярко-голубых цветов. С появлением зеленоватых оттенков в окраске сортность бирюзы понижается.

В оптическом спектре бирюзы (рис. 63) проявляется широкая дублетная полоса поглощения с компонентами $\sim 13\,000$ и $\sim 14\,900 \text{ см}^{-1}$ и наложенная на край коротковолнового поглощения узкая полоса $\sim 23\,300 \text{ см}^{-1}$.

Как показали оптико-спектроскопические исследования разноокрашенной бирюзы из месторождений Средней Азии, проведенные Л. В. Никольской

и другими авторами, вариации в окраске этого ювелирного камня определяются преимущественно интенсивностью коротковолнового (ультрафиолетового) поглощения, проявляющегося в спектрах диффузного отражения в виде очень интенсивных широких полос сложной формы с максимумами в области $28\,000$ — $29\,000 \text{ см}^{-1}$ и $35\,000 \text{ см}^{-1}$. Так, голубая окраска характерна для образцов с пониженной интенсивностью УФ-полос поглощения, а появление зеленых и бурых оттенков связано с ростом их интенсивности. Интенсивность полос поглощения в ближней ИК-области оставалась при этом практически неизменной для различных образцов.

Широкая интенсивная полоса сложной формы в ближней ИК-области оптического спектра бирюзы (см. рис. 63) обусловлена разрешенными по спину $d-d$ -переходами в ионах Cu^{2+} . Исследования Дж. Дайеза и др. показали, что эти же ионы обуславливают парамагнитные свойства этого минерала. Расщепление полосы ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ (компоненты $13\,000$ и $14\,900 \text{ см}^{-1}$) свидетельствует о низкой локальной симметрии ионов Cu^{2+} в структуре, что хорошо согласуется со структурными данными. В оптическом спектре исследованного нами образца четко проявляется только две компоненты в области перехода ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$. Наблюдающиеся в более длинноволновой части спектра (на рисунке не показаны) слабые полосы поглощения по своей конфигурации и, в особенности, интенсивности вряд ли могут быть отнесены к электронным переходам в

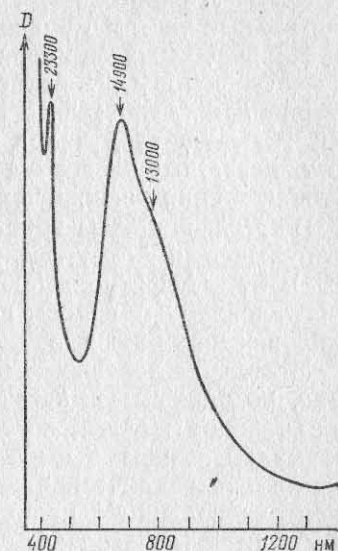


Рис. 63. Оптический спектр поглощения зеленовато-голубой бирюзы (толщина образца $\sim 0,5 \text{ мм}$)

ионах Cu^{2+} ; скорее всего, они обусловлены комбинациями фундаментальных частот и колебаний ОН-групп.

Наличие двух компонент расщепления полосы поглощения ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ ионов Cu^{2+} свидетельствует о том, что хотя точная симметрия кристаллического поля этих ионов в структуре очень низкая (C_i), основной вклад в поле дает более высокосимметричная компонента, скорее всего тетрагональная, что становится понятным с точки зрения расположения и заряда лигандов в Cu^{2+} -октаэдрах.

В тетрагональном кристаллическом поле (точечная группа D_{4h}) возбужденный ${}^2T_{2g}$ -уровень расщепляется на две компоненты — 2E_g и ${}^2B_{2g}$. Электронные переходы на эти энергетические уровни и обуславливают полосы поглощения 13000 и 14900 см^{-1} в оптических спектрах бирюзы.

Появление зеленых и бурых окрасок в природной бирюзе связано, по данным химического анализа [3], с повышением концентрации ионов железа, которые (как это видно из ее химической формулы) входят в структуру преимущественно в трехвалентной форме в октаэдрические позиции на место ионов Al^{3+} . В оптических спектрах ионы Fe^{3+} проявляются в виде узкой линии поглощения 23300 см^{-1} (переход ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$, 4E_g). Иногда в спектрах бирюзы проявляются и другие электронные переходы ионов Fe^{3+} : ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ($\sim 14500 \text{ см}^{-1}$) и $\rightarrow {}^4T_{2g}$ ($\sim 21000 \text{ см}^{-1}$). Основное влияние на характер окраски оказывает при этом, как уже отмечалось, коротковолновое поглощение, усиливающееся с увеличением концентрации примеси Fe^{3+} . По мнению Л. В. Никольской и М. И. Самойловича, полоса поглощения в области 35000 см^{-1} обусловлена переносом заряда типа лиганд — металл в комплексах Fe_6^{3+} (на месте ионов Al_6^{3+}), а полосы 28000—29000 см^{-1} в спектрах высокожелезистых образцов — переносом заряда $L \rightarrow M$ в комплексах $\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$, где ионы Fe^{3+} занимают позиции ионов Cu_6^{2+} .

ХРИЗОЛИТ

Ювелирное название хризолит (золотистый камень) в различные времена относили к совершенно различным самоцветам, окрашенным в неяркие зеленые и желтовато-зеленые цвета. Так, «восточным хризолитом» называли желтовато-зеленые разности корунда, а термины «бразильский хризолит», «аквамарин-хризолит» и «саксонский хризолит» употребляли по отношению к соответственно окрашенным хризобериллам, бериллам и топазам [25]. Хризолитом также долгое время называли и зеленый уральский гранат-демантоид. В настоящее время термин хризолит в отечественной минералогической и геммологической литературе твердо закрепился за ювелирными разностями оливина. В зарубежной ли-

тературе ювелирный оливин чаще всего называют перидотом.

В течение многих веков основным источником ювелирного хризолита на мировом рынке камней является крупнейшее месторождение на о-ве Зебергет в Красном море, где добывают уникальные по качеству и размерам камни массой от 20—30 до 80 каратов. Самый крупный оливин, найденный на этом месторождении, в не-обработанном виде весил 190 каратов [25].

Известны и другие месторождения ювелирного хризолита, хотя ни одно из них не является достаточно крупным для того, чтобы служить объектом постоянной разработки. Эпизодически разрабатываются некоторые россыпные месторождения в США (Сан-Карлос, Буэлл-Парк и др.), хризолитоносные базальты Казаковой горы в ЧССР и более мелкие месторождения в других странах (Австралии, Бирме, Бразилии, Турции, Шри-Ланка) [11].

С открытием алмазоносных кимберлитов в Якутии, где во многих трубках в промышленных количествах содержится оливин ювелирного качества [3], а также коренных и россыпных месторождений хризолита в Красноярском крае, Восточно-Саянском гипербазитовом поясе возник вопрос о промышленной добыче хризолита в нашей стране.

Ювелирные хризолиты представляют собой прозрачные бездефектные разности оливина $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$, состав которого может непрерывно изменяться от крайнего магнезильного члена — форстерита Mg_2SiO_4 до крайнего железистого члена — фаялита Fe_2SiO_4 . Содержание FeO в ювелирных кристаллах обычно не превышает 10 %. Наиболее распространенной примесью в хризолитах является двухвалентный марганец, обычно присутствуют примеси алюминия, никеля, хрома и кальция. Кроме того, определенная часть железа, по данным химических анализов, входит в структуру оливинов в трехвалентной форме. Химический состав хризолитов магматического и пневматолито-гидротермального генезиса из месторождений СССР приведен в табл. 10 и 11.

Оливин относится к группе ортосиликатов с одиночными изолированными тетраэдрами SiO_4 . В его структуре SiO_4 -тетраэдры скрепляются в общую решетку катионами $\text{Mg}^{2+}(\text{Fe}^{2+})$, находящимися в октаэдрическом окружении ионов кислорода. В структуре оливина имеется два типа неэквивалентных октаэдрических катионных позиций — $M1$ и $M2$ с различной степенью искаженности (точечная симметрия C_i и C_s , соответственно). Средние расстояния $M-O$ равны: в полиэдрах $M1$ — 0,210 нм для форстерита и 0,216 нм для фаялита; в полиэдрах $M2$ — 0,212 нм для форстерита и 0,218 нм для фаялита. Фрагмент структуры оливина и полиэдры $M1$ и $M2$ изображены на рис. 64.

Многочисленные данные по химическим анализам оливинов ряда форстерит — фаялит свидетельствуют о том, что главными элементами — хромофорами, присутствующими в структуре в значительных количествах и оказывающими решающее влияние на характер и интенсивность окраски, являются ионы двух- и трехва-

Таблица 10

Химический состав хризолитов из кимберлитовых трубок
«Мир» (2—4) и «Удачная» (1; 5—7), %

Компонент	Образцы						
	1	2	3	4	5	6	7
	Светло-зеленый	Бутильно-зеленый	Оливково-зеленый	Темно-оливково-зеленый	Буровато-зеленый	Грязно-зелено-бурый	Зеленовато-бурый
SiO ₂	41,32	41,30	40,72	39,44	39,82	40,00	39,30
TiO ₂	Сл.	0,003	Не опр.	Не опр.	0,017	Сл.	Не опр.
Al ₂ O ₃	0,10	0,35	»	»	0,36	0,54	0,19
Cr ₂ O ₃	0,06	0,005	Сл.	»	0,005	Не обн.	0,011
Fe ₂ O ₃	0,85	1,23	2,96	1,79	2,41	2,01	1,12
FeO	5,84	6,82	7,10	8,59	10,12	10,80	13,43
NiO	0,36	0,31	0,27	0,27	0,25	0,19	0,23
CoO	Не опр.	0,01	0,01	0,01	0,004	Не опр.	0,016
MnO	0,21	0,14	0,09	0,11	0,15	»	0,17
MgO	50,60	50,18	48,90	48,89	47,12	45,67	45,32
CaO	Не обн.	Сл.	Не опр.	0,10	Сл.	Не обн.	0,02
Na ₂ O	0,06	Не опр.	0,19	0,41	Не опр.	0,10	Не опр.
K ₂ O	0,14	»	0,08	0,27	»	0,09	»
H ₂ O ⁺	Не опр.	»	Не опр.	0,08	»	0,28	»
H ₂ O ⁻	»	»	»	Не опр.	»	Не опр.	»
П. п. п.	0,43	»	0,04	»	»	»	»
Сумма	99,97	100,35	100,35	99,96	100,26	99,93	100,84
Ng	Не опр.	1,692	1,690	1,692	1,706	Не опр.	1,708

Таблица 11

Химический состав хризолитов из интрузивов ультраосновного—щелочного состава. %

Компонент	Образцы			
	1	2	3	4
SiO ₂	40,48	41,3	46,9	41,62
TiO ₂	0,05	Не обн.	Не обн.	0,08
Al ₂ O ₃	0,40	0,5	0,5	0,20
Fe ₂ O ₃	0,65	—	—	0,96
FeO	9,88	11,7	10,7	6,49
Cr ₂ O ₃	0,03	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Mn	0,44	0,37	0,83	0,37
Mg	47,30	43,4	39,0	49,56
CaO	0,06	0,38	0,66	0,27
Ni	0,27	0,23	0,075	Не опр.
Co	Не опр.	0,017	0,015	»
Cu	»	0,005	0,005	»
K ₂ O	0,13	Не опр.	Не обн.	0,15
Na ₂ O	0,10	»	»	0,12
P ₂ O ₅	Не обн.	»	»	0,02
П. п. п.	0,43	»	»	0,20
Сумма	100,21	97,90	98,685	100,05

Примечание. 1 — элювиально-делювиальные отложения, интрузия Кугда; 2 — хризолитовая жила, интрузия Кугда; 3 — флогопито-оливиновые породы, интрузия Кугда; 4 — пегматитовые оливиниты, интрузия Бор-Урях.

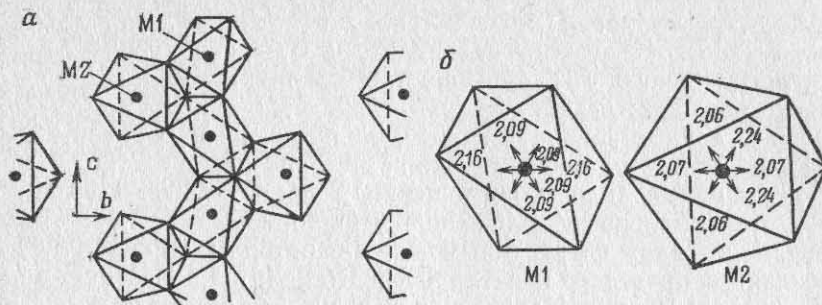
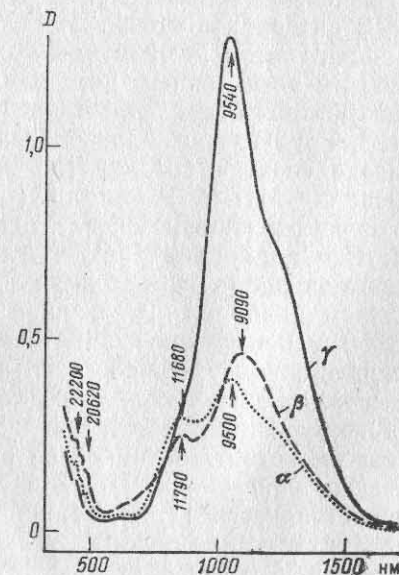


Рис. 64. Структура оливина:

а — общий вид на плоскость bc ; б — координационные полиэдры M1 и M2

лентного железа (см. например, табл. 10 и 11). Результаты изучения оптических спектров оливинов находятся в полном согласии с этими выводами. Предположение о том, что в окрашивании природных оливинов определенное участие принимают примеси никеля и хрома [11], не подтверждается оптико-спектроскопическими данными.

На рис. 65 приведены поляризованные оптические спектры поглощения низкожелезистого (Fa₁₂) ювелирного хризолита (по данным Р. Бернса [29]). Основной особенностью спектров являются широкие интенсивные полосы поглощения в ближней ИК-области: α - и β -спектры содержат три перекрывающиеся полосы поглощения с максимумами между 800 нм и 1300 нм, а γ -спектр состоит из интенсивной полосы с максимумом в области ~1050 нм (9540 см⁻¹) с четко выраженными «плечами» поглощения как с коротко-, так и с длинноволновой стороны. Область оптического пропускания, определяющая окраску хризолитов, формируется указанными полосами поглощения, коротковолновой край которых захватывает красную область видимого диапазона спектра, и интенсивным УФ-поглоще-

Рис. 65. Поляризованный оптический спектр поглощения оливина Fa₁₂ ($t=0,5$ мм). По Р. Бернсу

нием, длинноволновой край которого попадает в фиолетовую и синюю части оптического диапазона. В коротковолновой области спектра (380—600 нм) большинства природных кристаллов хризолита фиксируется серия слабых узких полос поглощения, имеющих явно «заимствованную» от УФ-полос интенсивность, что в определенной мере оказывает влияние на окраску.

Интенсивные полосы поглощения в области 800—1300 нм по своему спектральному положению и ширине соответствуют разрешенным по спину электронным $d-d$ -переходам (${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в приближении кубического кристаллического поля) в ионах Fe^{2+} в шестерной координации. Наличие трех четко выраженных полос поглощения в этой области спектра (особенно хорошо они проявляются в спектрах фаялитов [29] свидетельствует о том, что вклад в поглощение дают ионы Fe^{2+} , находящиеся в обеих неэквивалентных структурных позициях M1 и M2. Действительно, многочисленные данные по изучению оливинов методом мессбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что распределение ионов Fe^{2+} по позициям M1 и M2 примерно равномерное, лишь в немногих образцах было установлено незначительное (не более 10 %) обогащение железом позиций M1, что находится в согласии с теоретическими расчетами электростатических потенциалов, выполненными Р. М. Минеевой, которая показала, что с энергетической точки зрения позиции M1 несколько предпочтительнее для заселения их ионами Fe^{2+} , чем позиции M2.

В литературе существуют определенные противоречия в приписывании полос поглощения в спектрах оливинов в области 800—1300 нм электронным переходам в ионах Fe^{2+} , находящихся в той или другой структурной позиции. В частности, О. Н. Бокша и С. В. Грум-Гржимайло полагают, что все поглощение в этом диапазоне спектра обусловлено ионами Fe^{2+} в центросимметричных позициях M1; У. Рансман и Д. Сегунта считают, что основной вклад в поглощение вносят ионы Fe^{2+} (M2), а Л. В. Никольская и М. И. Самойлович предполагают приблизительно равный вклад в поглощение в этой области спектра ионов Fe^{2+} (M1) и Fe^{2+} (M2), причем наиболее интенсивная полоса поглощения $\sim 9500\text{ см}^{-1}$ (1050 нм) в интерпретации этих авторов является результатом суперпозиции двух близких по энергии полос поглощения, которые в совокупности с более слабыми полосами $\sim 880\text{ нм}$ и $\sim 1260\text{ нм}$ образуют «низкочастотный» и «высокочастотный» дублеты, приписанные соответственно ионам Fe^{2+} (M2) и Fe^{2+} (M1).

Наиболее убедительной и экспериментально обоснованной нам представляется интерпретация Р. Бернса, согласно которой наиболее интенсивная γ -поляризованная полоса поглощения 9540 см^{-1} (полоса II в обозначениях Р. Бернса) приписана разрешенным по спину квинтет-квинтетным электронным переходам в ионах Fe^{2+} (M2), а более слабые по интенсивности полосы в области 11680 см^{-1} (полоса I) и 9200 см^{-1} (полоса III) — разрешенным переходам в ионах Fe^{2+} (M1). Повышенная по сравнению с полосами

I и III интенсивность полосы II при учете примерно статистического распределения ионов Fe^{2+} по позициям M1 и M2 объясняется отсутствием центра симметрии в октаэдре M2, что, приводит к частичному снятию запрета по четности на электронные переходы в ионах Fe^{2+} в этой позиции.

В пользу описанной выше интерпретации полос поглощения в ближней ИК-области оптических спектров хризолитов свидетельствует ряд экспериментальных данных.

Согласно многочисленным работам по рентгеновскому уточнению структуры обогащенных марганцем оливинов ряда фаялит — кнебелит, а также ЭПР- и ИК-исследованиям более крупные по сравнению с Mg^{2+} и Fe^{2+} ионы Mn^{2+} предпочтительно входят в большие по размерам катионные позиции M2 оливиновой структуры. При этом позиции M1 оказываются обогащенными ионами двухвалентного железа по сравнению с позициями M2, в результате чего в оптических спектрах железосодержащих кнебелитов четко наблюдается уменьшение относительной (по отношению к полосам I и III) интенсивности полосы II, что свидетельствует о связи полос I и III с ионами Fe^{2+} (M1), а полосы II — с ионами Fe^{2+} (M2).

Об этом же свидетельствуют и оптико-спектроскопические исследования монтичеллита $Ca(Mg, Fe)SiO_4$, в кристаллической структуре которого ионы Ca^{2+} полностью занимают позиции M2, так что ионы Mg^{2+} и Fe^{2+} могут входить только в «оливиновые» позиции M1. Особенности оптических спектров Fe^{2+} -содержащих монтичеллитов, таким образом, должны быть обусловлены в основном ионами Fe^{2+} в позициях M1. Действительно, в спектрах обогащенного железом монтичеллита (69,4 мол. % $CaFeSiO_4$) проявляются только две слабо поляризованные полосы поглощения $\sim 10900\text{ см}^{-1}$ и $\sim 8700\text{ см}^{-1}$ примерно равной интенсивности и полностью отсутствует полоса в области 9300 см^{-1} . Полосы 10900 см^{-1} , 8700 см^{-1} по форме, поляризационной зависимости и коэффициенту поглощения соответствуют полосам I и III в спектрах $Fe-Mg$ - и $Mn-Fe$ -оливинов, что свидетельствует в пользу приписывания последних ионам Fe^{2+} (M1).

Формально электронные $d-d$ -переходы в хромофорных ионах, находящихся в центросимметричных позициях, какой является позиция M1, запрещены по четности. Однако этот запрет частично снимается за счет взаимодействия с нечетными колебаниями лигандов, перемешивающими четные и нечетные состояния центрального иона. Вполне вероятно, что проявление в оптических спектрах оливинов полос I и III, обусловленных, как предполагается, разрешенными по спину $d-d$ -переходами в ионах Fe^{2+} , занимающих позиции M1, вызвано (хотя бы частично) именно таким механизмом. В таком случае охлаждение кристалла должно сопровождаться «вымерзанием» (уменьшением интенсивности) полос поглощения, связанных с нецентросимметричными колебаниями лигандного окружения за счет уменьшения заселенности соответствующих элек-

тронно-колебательных уровней при понижении температуры. Такое температурное поведение оптических спектров оливинов действительно наблюдалось У. Рансманом и др.; в результате охлаждения кристалла от комнатной температуры (297 К) до температуры 19 К интенсивность полосы II, связанной с ионами Fe^{2+} в нецентросимметричной позиции M2, изменялась мало, тогда как интенсивность полос I и III уменьшалась почти на 50 %, что свидетельствует о связи последних с ионами Fe^{2+} (M1).

Несмотря на многочисленность оптико-спектроскопических исследований оливинов, достаточно надежной схемы расщепления электронных уровней терма 5D ионов Fe^{2+} с четким обоснованием поляризационных зависимостей полос поглощения и их отнесением к определенным электронным переходам нет. Это объясняется низкой симметрией координационных полиэдров M1 и M2 и тем обстоятельством, что количество наблюдаемых в оптических спектрах полос поглощения достаточно только для построения схемы расщепления уровня 5E_g , тогда как экспериментальных данных для построения схемы расщепления уровня $^5T_{2g}$ крайне мало. В частности, для ионов Fe^{2+} в позициях M2 в оптических спектрах наблюдается только одна уверенно приписанная полоса поглощения $\sim 9540 \text{ см}^{-1}$ (полоса II) с преимущественной γ -поляризацией (см. рис. 65). Р. Бернс и А. И. Бахтин объясняют это тем, что в кристаллическом поле октаэдра M2 преобладает тригональная составляющая с псевдоосью C_3 , почти параллельной оси a . При таком искажении M2-октаэдра 5E_g -терм ионов Fe^{2+} почти не претерпевает расщепления, и в оптическом спектре с электронным переходом на этот уровень должна быть связана только одна полоса поглощения. Однако в таком случае интенсивность этой полосы была бы максимальна в α - и β -спектрах и минимальна в γ -спектрах, тогда как в действительности наблюдается обратная картина (см. рис. 65). Поляризационное поведение полосы II лучше объясняется Д. Роббинсом и Р. Стренсом в предположении симметрии кри-

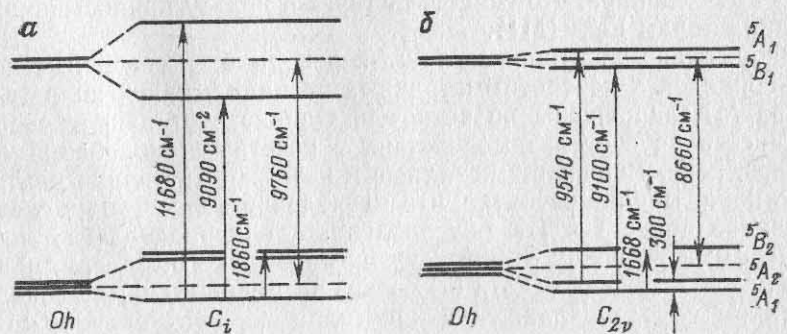


Рис. 66. Схема энергетических уровней ионов Fe^{2+} в структуре оливина: а — в позиции M1. По Р. Бернсу; б — в позиции M2. По У. Рансману и Д. Сенгупте. Стрелками показаны электронные переходы, проявляющиеся в оптических спектрах

сталлического поля для ионов Fe^{2+} в позиции M2 близкой к C_{2v} . При этом, согласно расчетам в рамках теории кристаллического поля, схема энергетических уровней ионов Fe^{2+} в M2-позициях принимает вид, показанный на рис. 66. В принципе эта схема мало отличается от схемы Р. Бернса, построенной для тригонального поля C_{3v} , однако неприводимые представления, по которым преобразуются волновые функции соответствующих состояний, иные и соответственно, реализуются иные правила отбора, более удовлетворительно объясняющие наблюдаемые на опыте поляризационные свойства полос поглощения $\sim 9540 \text{ см}^{-1}$, $\sim 9100 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1668 \text{ см}^{-1}$ в спектрах природных оливинов. Отметим, что полоса поглощения 1668 см^{-1} , проявляющаяся в ИК-спектрах железосодержащих природных оливинов и отсутствующая в спектрах чистого синтетического форстерита, приписывается У. Рансманом и др. переходу $^5A_1 \rightarrow ^5B_2$ в ионах Fe^{2+} (M2). Аналогичная полоса ($\sim 1700 \text{ см}^{-1}$) также была приписана электронным переходам между расщепленными уровнями $^5T_{2g}$ -терма ионов.

Достаточно детальный анализ поляризационных свойств полос поглощения I и III и схема энергетических уровней ионов Fe^{2+} в M1-позициях в литературе отсутствуют, поэтому здесь мы приводим схему квинтетных уровней ионов Fe^{2+} (M1) и наблюдаемых в спектрах переходов между ними, предложенную Р. Бернсом [29].

Проявляющиеся в оптических спектрах большинства природных хризолитов интенсивное коротковолновое поглощение оказывает решающее влияние на характер окраски и плеохроизм кристаллов. Действительно, как следует из результатов измерения (У. Рансман и др.) светопоглощения в коротковолновой части видимого участка спектра и прилегающей к нему УФ-области, поляризационное поведение коротковолнового поглощения четко соответствует наблюдаемому в оливинах плеохроизму $Nm > Np > Nt$. В ближней УФ-области спектра при этом проявляются широкие интенсивные полосы поглощения 34000 см^{-1} (β -поляризация) и 39000 см^{-1} (γ - и α -поляризация, $\gamma > \alpha$), наложенные на еще более интенсивное поглощение, максимум которого находится за пределами изученного диапазона спектра $> 43000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 67).

В некоторых работах отмечалась связь интенсивности коротковолнового поглощения в спектрах оливинов с содержанием в них закисного железа, в результате чего УФ-поглощение было интерпретировано как полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ или $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$.

Прогрев оливинов на воздухе при $T \approx 1020 \text{ К}$ вызывает, по данным Р. Бернса, усиление поглощения в УФ-области, уменьшение полос поглощения ионов Fe^{2+} в ближней ИК-области и их смещение в сторону более коротких волн. Наоборот, прогрев оливинов в атмосфере водорода при 1670 К привел к сильному ослаблению ультрафиолетового поглощения. Указанные факты свидетельствуют о том, что УФ-край поглощения обусловлен главным образом переходами с переносом заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, а его усиление или ос-

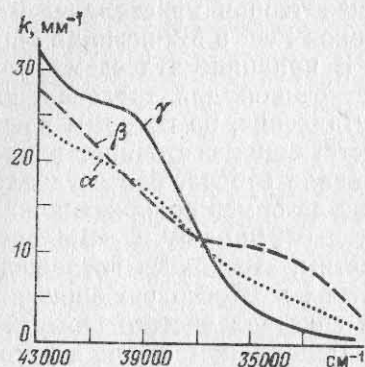


Рис. 67. Поляризованные спектры поглощения оливина в области 31000—43000 см^{-1} . По У. Рансиману и Д. Сенгупте

вине и 38 600 см^{-1} в синтетическом низкожелезистом форстерите имеют одну и ту же природу (полоса поглощения $\sim 34\,000\text{ см}^{-1}$ возможно не проявлялась в спектре синтетического низкожелезистого форстерита из-за ее малой по сравнению с полосами $\sim 38\,600\text{ см}^{-1}$, $\sim 48\,400\text{ см}^{-1}$ и $\sim 53\,200\text{ см}^{-1}$ интенсивности).

Выполненное И. Шинно мессбауэровское исследование природных и искусственно окисленных образцов оливинов показало присутствие в ЯГР-спектрах квадрупольного дублета ионов Fe^{3+} , располагающихся предположительно в позициях M2. Отношения $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, оцененные на основе площадей пиков ЯГР-спектров, близки к отношениям, полученным при расчете химических анализов образцов.

Изучение рядом исследователей (С. Зейра, С. С. Хафнер и др.) синтетических форстеритов методом ЭПР указывает как на примерно равное распределение ионов Fe^{3+} по позициям M1 и M2, так и на преимущественное вхождение их в позицию M2.

Слабые узкие полосы поглощения в области 380—600 нм оптических спектров хризолитов обусловлены запрещенными по спину электронными переходами в ионах Fe^{2+} . Нами отмечено ослабление интенсивности этих полос в хризолитах магматического происхождения из кимберлитовых трубок Якутии, что объяснено отличным распределением ионов Fe^{2+} по катионным позициям в этих образцах по сравнению с хризолитами пневматолито-гидротермального генезиса. Очевидно, что в тех хризолитах, где эти полосы поглощения проявляются достаточно хорошо, они оказывают определенное влияние на характер окраски.

Таким образом, перечисленные выше факты свидетельствуют о том, что интенсивность и тональность окраски ювелирных хризолитов определяются как общим содержанием в них примеси же-

лабление в результате прокаливания кристалла в окислительной или восстановительной среде связано, соответственно, с окислением $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ или с восстановлением $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

Исследование оптического поглощения в УФ-области номинально чистого синтетического форстерита и поведение полос поглощения под воздействием γ -облучения и термообработки на воздухе позволило Р. Уиксу и Дж. Пиггу приписать интенсивные полосы поглощения 38 600 см^{-1} , 48 400 см^{-1} , 53 200 см^{-1} полосам переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Вполне вероятно, что полосы поглощения 39 000 см^{-1} в природном оли-

ве, так и соотношением содержаний примесей FeO и Fe_2O_3 . Появление в оливинах желтых и коричнево-желтых оттенков цвета обусловлено вхождением в их структуру примеси ионов Fe^{3+} , обуславливающих интенсивные УФ-полосы поглощения (электронные переходы с переносом заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), а усиление зеленых оттенков — уменьшением содержания ионов Fe^{3+} (интенсивности полос переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) и наличием интенсивных полос поглощения в ближней ИК-области спектра, связанных с электронными квинтет-квинтетными переходами в ионах Fe^{2+} . Плеохроизм оливинов определяется главным образом поляризационными свойствами УФ-полос переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$.

ЛАЗУРИТ

Ювелирный и поделочный камень лазурит представляет собой полиминеральный мелко- и среднезернистый агрегат, состоящий в основном из минерала лазурита, в котором в тех или иных количествах встречаются вкрапления кальцита, доломита, диопсида, флогопита и др. минералов.

Главными поставщиками лазурита на мировой рынок в настоящее время являются Афганистан, СССР и Чили [11, 25]. В Советском Союзе лазурит известен в двух районах: в Прибайкалье (Мало-Быстринское месторождение, а также проявления Слюдянского, Талинского др.) и на Юго-Западном Памире (Ляджвардаринское месторождение). Отечественные месторождения характеризуются высококачественным сырьем, причем памирский лазурит по качеству лучше байкальского.

Лазурит принадлежит к группе содалита. Его химическая формула выражается как $(\text{Na}, \text{Ca})_{4-8}(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{Cl}, \text{S})_{1-2}$ или $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4)$. Молекула лазурита имеет переменный состав и состоит из минералов группы содалита (ультрамарина, содалита и гаюина) и может быть описана химической формулой $(\text{Na}, \text{Ca})_8[(\text{SO}_4\text{Cl})_2(\text{AlSiO}_4)_6]$. Реальный химический состав лазурита, согласно анализу трех проб из Афганистана, позволил рассчитать следующие его формулы: $\text{Na}_{6,43}\text{Ca}_{1,00}[\text{Si}_{5,55}\text{Al}_{6,45}\text{O}_{24}]\text{S}_{1,21}$, $\text{Na}_{5,47}\text{Ca}_{1,04}[\text{Si}_{5,77}\text{Al}_{6,23}\text{O}_{24}]\text{S}_{1,43}$, $\text{Na}_{6,24}\text{Ca}_{0,89}[\text{Si}_{6,73}\text{Al}_{6,27}\text{O}_{24}]\text{S}_{1,73}$.

Лазурит кристаллизуется в гексатетраэдрическом классе симметрии кубической сингонии ($T^4_\alpha - P-3h$) с типичной комбинацией граней куба (100) и октаэдра (111) с ромбододекаэдром (110).

В структурном отношении лазурит принадлежит к каркасным алюмосиликатам с добавочными анионами. Каркас построен из Al- и Si-тетраэдров, в крупных полостях которых расположены молекулярные ионы S^{2-} и SO_4^{2-} в тетраэдрическом окружении ионов Na^+ и Ca^{2+} . Ребро элементарной ячейки $a_0 = 0,908\text{ нм}$.

Блеск лазурита — стеклянный до воскового, спайность несовершенная по (110), излом неровный, твердость по шкале Мооса 5—

5,5. Значения плотности колеблются в пределах 2,4—2,9, что вызвано тесным срастанием лазурита с другими минералами. Показатель преломления около 1,5. Под действием соляной кислоты минерал разлагается с выделением сероводорода.

При облучении УФ-лучами (длина волны = 365,0 нм) афганский лазурит приобретает темно-голубое свечение, а вкрапленники пирита в нем имеют насыщенное оранжево-красное и частично желто-зеленое свечение. Интенсивность свечения при применении УФ-облучения с длиной волны 253,7 нм очень слабая. γ -облучение на окраску лазурита заметного влияния не оказывает.

Ярко-синюю окраску минерала издавна связывали с серой, но ее роль в окраске лазурита оценивалась по-разному. Вначале цвет лазурита пытались объяснить вхождением коллоидальной серы в кристаллическую структуру минерала, а изменения цвета — степенью ее дисперсности. Однако последующие рентгеновские исследования лазурита не подтвердили этих представлений. Согласно гипотезе Уэйля, окраска вызвана присутствием крупных легко поляризуемых ионов серы, создающих окраску благодаря поглощению соответствующих длин волн видимого света.

Ряд исследователей (Г. П. Кизияров, А. В. Татаринцов, А. Н. Платонов и др.) связывают окраску лазурита с парамагнитными центрами S_3^- , S_2^- , SO_3 и SSO^- , причем синяя окраска (полоса поглощения 600 нм) связывается с радикалом S_3^- , зеленая (400 нм и 600 нм) — в радикалами $S_2^- + S_3^-$ и желтая (400 нм) — с S_2^- . Повышение интенсивности синей окраски лазурита при прокаливании эти исследователи объясняют переходом сульфатной серы в сульфидную. Голубая окраска лазуритов связывается с ионом S_2^- , неустойчивым в свободном состоянии и образующим полисульфид-ион S_4^{2-} .

В последнее время на основании данных электронного парамагнитного резонанса было показано, что цвет лазурита и его интенсивность определяются ион-радикалами SO_4^- и S_3^- , концентрация которых в ярко-синем лазурите составляет 0,3—0,7 %. Отмечено также, что все наблюдаемые в лазуритах парамагнитные центры имеют дырочную природу, т. е. возникают при потере электрона, и этим объясняется устойчивость синей окраски минерала. Дырочные центры образуются в лазурите в процессе его кристаллизации, т. е. окраска по своему происхождению является аддитивной. Молекулярные ион-радикалы SO_4^- и S_3^- возникают в условиях, требующих присутствия как окисленных, так и восстановленных форм серы, и размещаются в структурных пустотах решетки.

КВАРЦ

Бесцветный кварц и его окрашенные разновидности — раухтопаз, морион, цитрин, аметист и др. — издавна считаются популярными камнями в гранильном и ювелирном деле. Наиболее ценные из них — аметисты и цитрины, а остальные относятся к разряду

ювелирно-поделочных камней. Горный хрусталь, особенно бесцветный и оптически однородный, находит весьма широкое применение в технике благодаря своим уникальным физическим свойствам: пьезоэлектрическому эффекту, способности вращать плоскость поляризации, пропускать ультрафиолетовые лучи и др. Стоимость его в несколько раз превышает стоимость разновидностей кварца, используемых в качестве ограночного материала. Кварц — один из наиболее распространенных минералов; он, а также его окрашенные разновидности чаще других минералов встречаются в виде хорошо образованных кристаллов. Щетки и друзы их можно обнаружить во многих эндогенных (и даже экзогенных) образованиях. Однако промышленные скопления кристаллов относятся скорее к явлениям экзотическим и связаны, собственно, с двумя генетическими типами месторождений: камерными пегматитами и гидротермально-метаморфогенными жилами. Исключение представляют, пожалуй, аметисты и цитрины, наиболее крупные месторождения которых связаны с гидротермальными хрусталеносными жилами, залегающими в гематитизированных кварцитах (Мвакамбико, Замбия), а также с агатами среди пузыристых и миндалекаменных базальтов (Рио-Грандо, Бразилия; Закавказье и др.). Изучение условий образования кристаллов кварца и его окрашенных разновидностей свидетельствует о весьма широком диапазоне термобарических параметров и существенных различиях в составе, кислотности — щелочности и окислительно-восстановительного потенциала растворов во время роста кристаллов. С этой полигенной особенностью кварца, как показал В. С. Балицкий, связаны, с одной стороны, «сквозной» проходящий характер кварцевой минерализации через все этапы и стадии постмагматических процессов минералообразования и, с другой стороны, все многообразие форм его выделений, структурных особенностей и физических свойств.

Кварц относится к тригонально-трапецеэдрическому классу симметрии тригональной сингонии с кристаллической решеткой гексагонального типа. Размеры элементарной ячейки составляют: $a_0 = 0,4913$ нм и $c_0 = 0,5405$ нм. Атомы кремния находятся в тетраэдрическом окружении атомов кислорода, образуя тетраэдры SiO_4 с расстоянием Si—O, равным 0,161 нм. Каждый атом кислорода принадлежит двум соседним атомам кремния и окружен шестью атомами кислорода. Расстояние O—O равно 0,260 нм. Углы Si—O—Si и O—Si—O соответственно равняются 143,9 и 109°. Связи Si—O имеют как ковалентный (~50 %), так и ионный (~50 %) характер. Атомы Si или тетраэдры SiO_4 в направлении оси третьего порядка располагаются спирально либо слева направо, либо справа налево, образуя две энантиоморфные пространственные группы структурно правых (группа $P\bar{3}2$) и структурно левых (группа $P32$) кристаллов.

Для кварца известно более 500 простых форм, но основными гранями кристаллов, определяющими их облик, являются грани

призмы $m\{10\bar{1}0\}$, положительного $R\{10\bar{1}1\}$ и отрицательного $r\{01\bar{1}1\}$ ромбоэдров и, в меньшей мере, тригональной пирамиды $S\{11\bar{2}1\}$ и положительного трапецеэдра $X\{51\bar{6}1\}$. Остальные грани имеют резко подчиненное значение и встречаемость.

Обычно кристаллы характеризуются зонально-секториальным строением, особенно хорошо различимым в окрашенных разновидностях кварца. Зоны и секторы роста проявляются благодаря неравномерностям в распределении примесей, обусловленным различными коэффициентами захвата их разными гранями в процессе роста кристаллов, а также изменением самих условий роста.

Практически все разновидности природных кристаллов кварца в той или иной степени подвержены двойникованию с образованием двойников прорастания, характеризующихся параллельными осями (дофинеи́ские, бразильские двойники), и двойников срастания, в которых оси расположены под углом (японские двойники). Наличие двойников усложняет картину зонально-секториального строения кристаллов, способствует увеличению неравномерности распределения в них окраски. Причем если для раухтопазов и морионов более характерны дофинеи́ские двойники, то для аметистов наиболее обычны бразильские двойники.

Твердость кварца по шкале Мооса равна 7. Ромбоэдрические грани имеют твердость выше, чем пинакоидальные срезы. Абразивная твердость уменьшается в ряду $\{10\bar{1}1\} - \{10\bar{1}0\} - \{0001\} - \{01\bar{1}1\}$.

Увеличение содержания примесных (изоморфных) элементов в кварце повышает его твердость, а ионизирующее облучение понижает.

Плотность чистого бесцветного кварца в воздухе при 20 °С равна 2,655. С ростом концентрации изоморфной примеси алюминия и компенсирующих недостатков заряд ионов щелочных металлов и протона плотность кварца несколько уменьшается.

Бесцветный кварц прозрачен для света в диапазоне всех видимых длин волн, но заметно поглощает коротковолновое ультрафиолетовое (менее 175 нм) и инфракрасное (при длине волны 3,4; 5,3; 6 и 7 мкм) излучения. Кварц оптически положительный, одноосный, характеризуется показателями преломления $N_e = 1,553$ и $N_o = 1,544$ и двупреломлением $N_e - N_o = 0,009$ (белый цвет).

Для большинства окрашенных разновидностей кварца цвет вторичен и связан с образованием в его структуре различных электронно-дырочных центров окраски — дымчатой, аметистовой, цитриновой и др. Характерной особенностью кристаллов с подобными центрами окраски является способность обесцвечиваться при нагревании. Если температура не превышает критическую, при которой происходит необратимое разрушение центров, то первоначальную окраску можно восстановить, подвергая кристалл ионизирующему облучению. Температурная устойчивость различных типов радиационных центров окраски не одинакова и колеблется от 200

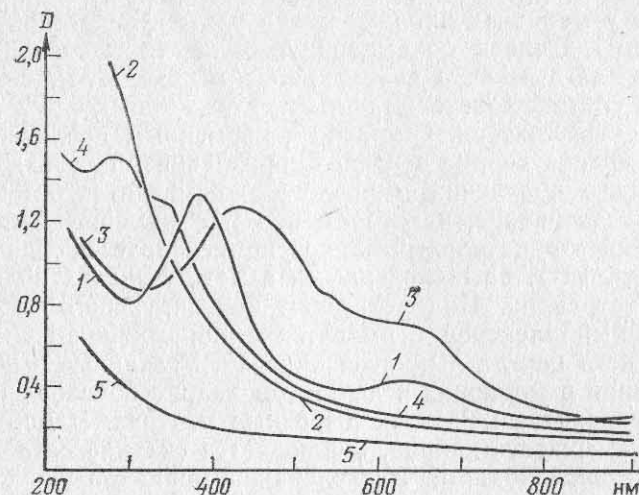


Рис. 68. Спектры поглощения мориона и цитринов в ультрафиолетовой и видимой областях;

1 — цитрин, полученный при γ -облучении природного бесцветного кварца; 2 — цитрин, полученный при отжиге природного мориона при температуре 400 °С; 3 — исходный морион; 4 — синтетический «железистый» цитрин; 5 — бесцветный кварц

до 500 °С. Суммарная доза ионизирующего облучения, необходимая для насыщения окраски, составляет порядка $5 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^7$ р.

Реже среди ювелирных разновидностей кварца встречаются кристаллы с первичной окраской, связанной с захватом непосредственно окрашивающей примеси. К ним прежде всего относятся некоторые цитрины, желтый и желто-оранжевый цвет которых обусловлен наличием в кристаллах неструктурной (механической) примеси окислов или гидроокислов железа, а также брукита, рутила, хризолита и других минералов. Окраска малоценного голубого кварца вызвана рассеянием и поглощением света на многочисленных тончайших иголочках рутила или на микроскопических газово-жидких включениях.

Пониманию природы окрасок кварца во многом способствовали достижения в области выращивания искусственных его кристаллов, бесцветных и окрашенных, а также привлечение таких современных методов для изучения центров окраски как оптическая спектроскопия и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) [15].

Морион и дымчатый кварц. Эти разновидности кварца наиболее характерны для пегматитов, хотя дымчатый кварц обычно встречается и в гидротермальных жилах самого различного генезиса.

В спектрах оптического поглощения морионов присутствуют две полосы поглощения: наиболее интенсивная в области 450 нм и менее интенсивная в области 620 нм (рис. 68). Кроме того, сильное

поглощение у морионов наблюдается в ультрафиолетовой области (200—300 нм). Полосы поглощения в областях 450 и 620 нм характерны и для дымчатых кварцев, но, в отличие от морионов, поглощение в ультрафиолетовой области у них проявляется в значительно меньшей степени. Согласно современным представлениям, дымчатая окраска кварца связана с образованием под воздействием ионизирующего облучения дырочного парамагнитного центра на «дефектном» тетраэдре, в котором ион Si^{4+} замещен ионом Al^{3+} , а избыточный отрицательный заряд компенсируется щелочными ионами (Na^+ , Li^+), расположенными в междузельях вблизи «дефектного» тетраэдра. Под действием ионизирующего облучения слабосвязанный электрон отрывается с образованием дырочного парамагнитного центра дымчатой окраски. Указанные выше полосы поглощения в морионах и дымчатом кварце обусловлены электронными переходами на этих дырочных центрах. В морионах, в отличие от дымчатого кварца, наблюдается сильное поглощение в ультрафиолетовой области. Исследования морионов с помощью ЭПР позволили установить в них помимо Al -центров еще четыре типа парамагнитных центров, два из которых — дырочные, а два других — электронные, связанные с различными кремниевыми и кислородными вакансиями и дивакансиями в кристалле. Наличие этих центров предопределяет различное поведение окраски морионов и дымчатого кварца при высокотемпературном отжиге. Дымчатый кварц при нагреве до 300—350 °C полностью обесцвечивается. Морионы же при этом превращаются в цитрины. Причины данного явления будут рассмотрены ниже, при рассмотрении природы цитриновой окраски.

В кристаллах дымчатого кварца нередко наблюдается аномальный плеохроизм, выражающийся в изменении окраски от фиолетово-дымчатой до зеленовато-дымчатой при рассмотрении кристалла под определенным углом зрения. Природа этого явления подробно разобрана Л. И. Цинобером и М. И. Самойловичем [15] и заключается в «понижении» симметрии кристалла при захвате не истинно-изоморфной примеси гранями с пониженной собственной (плоскостной) симметрией по сравнению с группой симметрии кристалла. В кварце это проявляется в различном коэффициенте захвата примеси $\text{Al}^{3+} + \text{R}$ (где $\text{R} = \text{Na}^+$ или Li^+) по трем кристаллографическим эквивалентным положениям кремния в элементарной ячейке структуры кристалла. Это явление может в значительной мере сказываться на характере цветовой игры камня и должно учитываться при его огранке.

Аметисты — самая ценная разновидность ограночного кварца благодаря своей необычной пурпурно-фиолетовой окраске. В природе аметисты встречаются значительно реже бесцветного, дымчатого и цитринового кварца, что уже само по себе свидетельствует об особенностях геолого-геохимических условий их образования, обуславливающих формирование в кристаллах специфических центров аметистовой окраски. Вопрос о природе этой окраски

долгое время дискутировался, но в конечном итоге было установлено, что аметистовая окраска является радиационной и связана с вхождением в кристаллы кварца структурной примеси трехвалентного железа [1, 8, 15]. Ионы Fe^{3+} замещают ионы Si^{4+} с образованием «дефектных» тетраэдров, а возникающий при этом избыточный отрицательный заряд компенсируется ионами щелочных металлов или протона, находящимися вблизи «дефектного» тетраэдра. Наличие подобного изоморфного замещения подтверждается повышенным содержанием в аметистах железа (порядка 10^{-2} — $10^{-3} \%$) по сравнению

с дымчатым и бесцветным кварцем и характерными спектрами оптического поглощения и ЭПР [15]. При нагревании до 300—500 °C аметистовая окраска полностью исчезает, но может быть восстановлена ионизирующим облучением (доза $5 \cdot 10^6 \text{ p}$, источник ^{60}Co). При более высоких температурах отжига аметистовые центры необратимо (полностью или частично) разрушаются, и кристалл приобретает желтый или зеленый цвет.

По данным Л. И. Цинобера и М. И. Самойловича, в кристаллах кварца с потенциальными центрами аметистовой окраски (т. е. содержащими в своем составе трехвалентное железо, изоморфно замещающее незначительную часть кремния) под воздействием ионизирующего облучения на «дефектных» тетраэдрах возникает парамагнитный центр O^- , взаимодействие которого с парамагнитным центром Fe^{3+} приводит к формированию необычного парамагнитного комплекса. Отдельные спектры O^- и Fe^{3+} в таком случае не наблюдаются. С возникновением этого парамагнитного комплекса и связана специфическая окраска аметиста. В спектрах оптического поглощения его обнаруживаются четыре максимума в областях 280, 350, 540 и 940 нм (рис. 69), причем полоса 280 нм приписывается полосе переноса заряда (железо — кислород), а сильно дихроичная полоса 350 нм и слабо дихроичная полоса 540 нм связываются с переходом между электронными уровнями сильно возмущенного центра O^- . Для аметиста, так же как и для

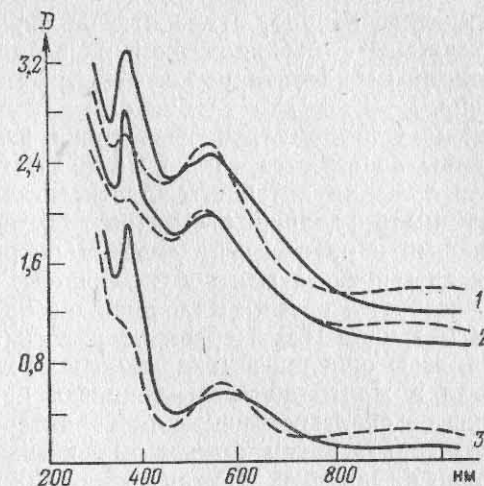


Рис. 69. Спектры поглощения кристаллов аметиста (пластинки X-среза) в ультрафиолетовой и видимой областях:

1 — природный аметист; 2 — синтетический аметист, выращенный во фторидных растворах; 3 — синтетический аметист, выращенный в сильнощелочных растворах; значения D указаны для образца 3. Сплошная линия — необыкновенная вода, пунктирная — обыкновенная

дымчатого кварца, отмечается явление аномального плеохроизма, связанного с неравномерной заселенностью трех эквивалентных позиций в элементарной ячейке кварца центрами аметистовой окраски.

Большой популярностью среди ограненных камней кварцевой группы пользуются также цитрины. Свое название они приобрели из-за характерного золотисто-лимонного цвета, который может иметь различные оттенки — дымчатый, зеленоватый, бурый, медовый и оранжевый. Окраска цитринов и особенно их оттенки связаны прежде всего с различной природой центров окраски. В настоящее время выделяется, по крайней мере, три разновидности цитринов [15]. Первая из них связана с тонкой механической примесью окислов и гидроокислов железа, окрашивающих кристалл в желто-оранжевый, иногда красноватый цвет. Такие цитрины по спектроскопическим характеристикам близки к цитринам, полученным путем отжига аметиста. Спектр оптического поглощения их подобен спектру зольей гидроокислов железа. Два другие типа цитринов — радиационные, хотя окраска их обусловлена различными причинами. Для одной из них (см. рис. 68) в спектрах оптического поглощения фиксируются две полосы поглощения — в области 390—410 нм (полоса A_2) и 620 нм (полоса A_1). Длинноволновой максимум у них соответствует положению аналогичной полосы поглощения дымчатого кварца, а коротковолновой — сдвинут, по сравнению с дымчатым кварцем, в более коротковолновую область. Этот тип окраски цитринов весьма неустойчив к воздействию света: кристаллы могут обесцветиться при выдерживании на дневном свете в течение 1,5—2 лет. Не обладают они и высокой термостойкостью: при температуре 200—220 °C окраска полностью исчезает, но может быть восстановлена при γ -облучении (доза насыщения $5 \cdot 10^7$ р, источник ^{60}Co).

Изучение спектров ЭПР подобных цитринов выявило в них помимо линий, характерных для центров дымчатой окраски, группы линий, связываемых с центрами цитриновой окраски. Основываясь на отмеченных выше данных, а также результатах спектроскопических и ИК-спектроскопических исследований, было показано, что рассматриваемый тип цитриновой окраски связан с дырочными парамагнитными центрами, возникающими при облучении кристаллов кварца, в которых часть ионов кремния замещена алюминием, а роль компенсаторов избыточного отрицательного заряда выполняют ионы Li^+ и H^+ . Эти ионы, в отличие от центров дымчатой окраски, при облучении не диффундируют от «дефектных» тетраэдров, а остаются вблизи их, оказывая возмущающее влияние на энергетические уровни. Это приводит к смещению полосы поглощения A_2 в более коротковолновую область; положение максимума полосы A_1 остается неизменным, что в целом дает результирующую желтую окраску кристаллов.

И, наконец, третий тип цитринов связан с получением их путем отжига морионов. Такие цитрины обладают особенно красивыми

оттенками, обнаруживают высокую устойчивость к воздействию дневного света и обесцвечиваются при температуре 400—500 °C. Наличие различных оттенков в них объясняется неполным разрушением при отжиге других присутствующих в кристалле центров окраски и, в частности, аметистовой и дымчатой [15]. Характер изменения спектра оптического поглощения мориона при превращении его в цитрин показан на рис. 68. Возникновение цитриновой окраски в этом случае объясняется следующим образом. Выше уже отмечалось, что у морионов в отличие от других разновидностей дымчатого кварца, помимо обычных центров дымчатой окраски, присутствуют электронно-дырочные центры, возникшие на дефектах непримесного характера типа вакансий и диваканский кислород и кремния, т. е. на участках с неупорядоченной структурой. С этими центрами связаны полосы поглощения в ультрафиолетовой области при 200, 220, 230 и 250 нм. При нагревании морионов до 300—320 °C центры дымчатой окраски обесцвечиваются, но при этом еще сохраняется поглощение в ультрафиолетовой и голубой частях спектра, связанное с указанными непримесными электронно-дырочными центрами. Это поглощение света и обуславливает цитриновую окраску подобных кристаллов.

Сравнительно небольшое использование в ювелирно-ограночном деле находит розовый кварц. Он, как правило, связан с пегматитами и приурочен к участкам перекристаллизованного ядерного кварца. Розовый кварц характеризуется повышенным содержанием титана. Окраска его обусловлена полосой поглощения в области ~500 нм, связанной, по-видимому, с переходом в ионе Ti^{3+} , находящимся в искаженной октаэдрической позиции. Не исключено также, что окраска может быть связана с дырочными парамагнитными центрами O^- , возникающими на «дефектных» тетраэдрах при замещении ионов кремния ионами титана.

Розовая окраска полностью исчезает при нагреве кристаллов до 300 °C. При γ -облучении центры розовой окраски восстанавливаются, но, как правило, они затушевываются Al -щелочными центрами дымчатой окраски, в изобилии присутствующими также в этой разновидности кварца.

Бесцветный кварц и практически все окрашенные его разновидности выращиваются в настоящее время в искусственных условиях. Природа окраски ряда синтетических и натуральных кристаллов (аметист, дымчатый кварц, цитрин) аналогична. Вместе с этим, в искусственных условиях выращиваются также окрашенные разновидности кварца, которые в природе не встречаются. К ним относится бурый (коричневый), зеленый и голубой кварц. Окраска их связана с вхождением в кварц неструктурной примеси железа (бурый и зеленый кварц) и кобальта (голубой кварц). Форма вхождения железа в кристаллы зеленого и бурого кварца была расшифрована благодаря изучению спектров их оптического поглощения и ЭПР. Кристаллы зеленого кварца характеризуются максимумами поглощения при 740 и 900 нм и имеют относительно

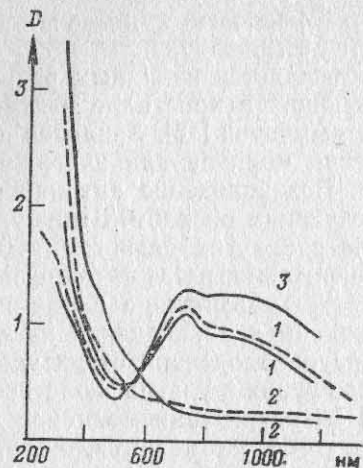


Рис. 70. Спектры поглощения кристаллов синтетического кварца с бурой и зеленой окраской:

1 — бурый кварц (до отжига), 2 — тот же образец после отжига при 500°C; 3 — зеленый кварц (неполяризованный свет). Сплошные линии — обыкновенный луч, пунктирные — необыкновенный

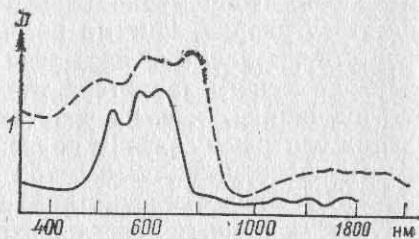


Рис. 71. Спектр поглощения Co^{2+} в кристаллическом кварце (сплошная линия) и стеклообразном кремнеземе (пунктирная линия)

меньшее поглощение в ультрафиолетовой области, чем бурые кристаллы. Последние, на оборот, в видимой области пропускают свет лучше зеленых кристаллов и обладают заметным дихроизмом, особенно в коротковолновой области (рис. 70).

Бурые и коричневые кристаллы обязаны своим цветом в основном трехвалентному железу, а зеленые — двухвалентному. Присутствие ионов Fe^{3+} в тетраэдрических междузельных положениях в кристаллах бурого кварца доказывается наличием характерного спектра ЭПР [15], хорошо отличимого от спектра Fe^{3+} в амethystах. Характер оптического поглощения бурых кристаллов близок к гематиту, что также свидетельствует о связи их окраски с трехвалентным железом. Но наряду с этим отмечается и другая форма вхождения железа, обусловленная захватом растущим кристаллом дисперсной (коллоидной) железосодержащей фазы. Именно с ней связан значительный уровень оптического поглощения бурых кристаллов в коротковолновой области.

Полосы поглощения при 740 и 900 нм в зеленом кварце указывают на вхождение в него закисного железа, что подтверждается аналогичным спектром в силикатных стеклах, легированных заведомо двухвалентным железом. Захват зелеными и бурыми кристаллами кварца коллоидной фазы установлен как их помутнением при высокотемпературном (600—700°C) отжиге, так и при элект-

ронно-микроскопических исследованиях [15]. В то время как в зеленом кварце наблюдаются сферические включения посторонней (неструктурной) фазы, близкие по размерам (20—40 нм) и морфологии к частицам, содержащимся в бесцветном синтетическом кварце, также мутнеющем при высокотемпературном отжиге, в буром кварце подобные включения не отмечаются. Отжиг бурых кристаллов при температурах 450—500°C приводит к переходу бурой окраски в зеленую с характерным для нее спектром оптического поглощения.

В спектре оптического поглощения синих кристаллов отмечается наличие двух широких полос — в области около 7000 и 17000 см^{-1} , каждая из которых в свою очередь разрешается соответственно тремя максимумами при 7700, 6700 и 5700 см^{-1} и 18500, 17100 и 15600 см^{-1} [1, 15]. Этот спектр, как можно видеть на рис. 71, весьма близок к спектру кобальтсодержащих кварцевых стекол, но для последних ширина и интенсивность полос поглощения несколько выше. Исследование спектров ЭПР синих кристаллов не привело к установлению в них структурной примеси Co^{2+} в тетраэдрической координации. В то же время помутнение кристаллов при отжиге (550—600°C) и обнаружение под электронным микроскопом сферических включений размером 200—300 нм свидетельствуют о неструктурном характере вхождения в кварц Co -содержащей примеси.

ИСКУССТВЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ОКРАСКИ САМОЦВЕТОВ

Искусственное изменение окраски самоцветов в настоящее время имеет два самостоятельных аспекта. Первый из них — научный, связанный с выяснением природы окраски минералов вообще и драгоценных камней в частности. Специально этот аспект в данной книге не рассматривается. Однако практически во всех ее главах он в той или иной степени затрагивается в связи с выяснением природы окраски различных самоцветов. Второй аспект имеет сугубо прикладной характер и связан с привлечением искусственного изменения окраски самоцветов для повышения их ювелирных и художественно-декоративных качеств. Этот аспект в литературе, посвященной драгоценным камням, отражен недостаточно, особенно с учетом новых способов радиационного окрашивания самоцветов, и поэтому рассматривается самостоятельно.

Значение изменения окраски самоцветов может быть в какой-то степени сопоставлено с механической их обработкой — огранкой, шлифовкой и полировкой, с помощью которых добываются лучших проявлений цвета и блеска драгоценных камней. Один из крупнейших знатоков самоцветов академик А. Е. Ферсман писал по этому

поводу следующее [26, с]: «У некоторых специалистов сложилось убеждение, что искусственное окрашивание камня является его нежелательной фальсификацией. Я ни в коей мере не разделяю эту точку зрения и считаю необходимым подчеркнуть, что при изучении процессов окрашивания можно получить новый красивый камень для использования в ювелирном деле и архитектуре».

Исторические корни изменения окраски драгоценных камней уходят в глубокую древность. Это и понятно, так как окраска — наиболее бросающийся в глаза признак драгоценных камней и во многом определяет их стоимость.

Способы изменения окраски самоцветов всегда определялись общим уровнем развития науки и техники. В древние и средние времена нахождение способов воздействия на окраску драгоценных камней носило стихийный, случайный характер. И, конечно, термообработка как наиболее простой способ уже тогда находила широкое применение. Но вместе с этим, в глубокой древности были известны и некоторые способы изменения окраски драгоценных камней путем обработки их различными веществами — уксусной кислотой, раствором меда, медного купороса и др. С развитием химии (XVI—XIX вв.) изменение цвета некоторых драгоценных камней путем пропитывания их химическими реагентами стало обычным явлением. При этом во многих случаях применялись способы, основанные на пропитывании камней растворами различных кислот и солей металлов с одновременной или последующей термообработкой. И, наконец, новый импульс в развитии исследований по изменению окраски самоцветов был связан с открытием радиоактивности и рентгеновских лучей и обнаружением способности многих минералов изменять цвет под воздействием ионизирующего облучения.

К настоящему времени уже накоплен обширный опыт по изменению окраски самоцветов. Однако конкретные условия осуществления этих процессов в большинстве случаев в печати не сообщаются или носят слишком общий характер. Кроме того, следует иметь в виду, что одни и те же самоцветы из различных месторождений требуют, как правило, и некоторых (а иногда существенных) различий в выборе параметров (концентрации растворов, температура, доза облучения и т. п.) их обработки.

В практических целях в настоящее время используются все три типа воздействий на окраску самоцветов — пропитывание различными веществами (пропитка), включая химические реакции на поверхности и внутри камня, а также термическое воздействие и облучение. Иногда наилучших результатов добиваются путем их комбинированного применения.

Пропитка и химические реакции

Окрашивание самоцветов с помощью химических реагентов связано с привнесом в камень новых компонентов. Такие компоненты, как правило, «чужеродные», необычные для данного камня; они вносят изменения в его первичный состав. В зависимости от сорбционных свойств камня, его пористости и трещиноватости окрашивание химическими реагентами может захватывать либо самый приповерхностный слой материала, либо проникать внутрь его на различную глубину. При этом роль выбранного химического вещества может сводиться не только к простому пропитыванию окрашиваемого камня, но и к осуществлению цветных химических реакций в его внутривещном пространстве.

Одним из самоцветов, наиболее часто подверженных искусственному изменению окраски, является бирюза. Это связано с тем, что бирюза — водный алюмофосфат меди — очень чувствительна к различного рода внешним воздействиям (физическим и химическим) и поэтому часто утрачивает свою первичную привлекательную нежно-голубую окраску либо еще в природных условиях, либо уже позднее, в процессе носки изделия. Для восстановления цвета выветрелых пористых разновидностей бирюзы издавна применялось пропитывание ее различными жирами, воском и парафином. Уменьшение рассеяния света в заполненных порах приводит к насыщению окраски такой бирюзы. Однако эффект этот сохраняется ненадолго из-за нестойкости пропитывающих веществ. Значительно большей устойчивостью обладают такие соединения, как коллоидальный кремнезем, жидкое стекло или алкидные смолы, стирол, ортофталевая кислота и другие органические связки, которые не только усиливают окраску бирюзы, но и способствуют повышению ее твердости и улучшению полируемости.

Некоторые разновидности выцветшей на солнце бирюзы восстанавливают свою первичную окраску после обработки аммиаком или мочевой кислотой. Другие, более грубые способы усиления или изменения цвета бирюзы предусматривают подкрашивание ее анилиновыми красителями или берлинской лазурью, а также покрытие поверхности тонкой голубой пленкой полимеров. Простой пропиткой некоторых опалов (гидрофинов) пластиком или золем кремнезема добиваются «закрепления» их прозрачности и игры. В противном случае, высыхая, такие опалы превращаются в мелоподобные образования, не имеющие никакой ценности.

Весьма широкое распространение получило искусственное окрашивание минеральных разновидностей скрытокристаллического кремнезема — агата, халцедона, кахолонга, опала, кремня и др. Это связано с тем что в природе большей частью указанные минералы имеют светло-серую, серую и белую окраску, а наибольшей популярностью в ювелирном и камнерезном деле пользуются ярко-окрашенные (красные, оранжевые, черные, зеленые и др.) их раз-

новидности. Особенно это относится к агатам и халцедонам. Не все, однако, агаты и халцедоны приобретают при окрашивании желаемый цвет. Более того, даже образцы из одного и того же месторождения, взятые из различных гнезд или тел, могут окрашиваться при одинаковых условиях обработки с различной интенсивностью, а иногда и в разные цвета. Наиболее важными факторами, предопределяющими возможность окрашивания агатов и халцедонов, являются их состав, микроструктура и пористость. Лучшие других окрашиваются образцы, сложенные «низким» халцедоном без следов окварцевания с длинноволокнистой или листовой структурой и максимальной степенью открытости пор. Существенное влияние оказывает и состояние поверхности окрашиваемого материала. Наилучшие результаты удается получить в тех случаях, когда поверхность тщательно приполирована и обезжирена.

Широкую известность приобрели способы окрашивания агатов и халцедонов в красный, оранжевый, яблочно-зеленый, голубовато-зеленый, коричневый и черный цвета. Наиболее часто для окрашивания используются неорганические красители и, в частности, растворимые соли хрома, железа, кобальта, никеля, меди, хотя известны и способы, основанные на применении органических красителей [1, 25, 39]. Окрашивание неорганическими соединениями не является простым пассивным пропитыванием каменного материала, а включает, как правило, проведение в нем необратимых химических реакций с выпадением во внутриспоровом пространстве труднорастворимых соединений, устойчивых к атмосферным (и различного рода бытовым) воздействиям. Для достижения этого каменный материал, предварительно насыщенный исходным раствором, подвергается либо отжигу при повышенной температуре (100—300 °C), либо повторно обрабатывается в растворе-осадителе. Обычно для окрашивания агатов и халцедонов в различные цвета (желто-оранжевый, зеленый, черный и др.) используют соединения шестивалентного хрома — в основном хромового ангидрида и хроматов щелочных металлов и аммония. Последние в водных растворах, особенно в присутствии водородных ионов, подвержены гидролизу, продукты которого, вступая во вторичные реакции, образуют более высокоагрегированные анионы, характеризующиеся различной способностью к адсорбции света. Это свойство соединений Cr^{6+} образовать изохроматы различного состава и цвета и реализуется при окрашивании агатов.

В зеленый цвет агаты могут быть окрашены путем насыщения их в концентрированных растворах хромового ангидрида или бихромата калия. Продолжительность выдерживания агатов в растворе — от 8 до 40 сут. После этого образцы, насыщенные раствором, помещаются примерно на две недели в подогреваемый герметично закрытый контейнер с карбонатом аммония. Последний, разлагаясь, выделяет аммиак, который проникает в поры камня и, взаимодействуя с хромовой кислотой (или бихроматом калия), обра-

зует ярко-зеленые соли хрома. Постепенное высушивание и отжиг образцов приводят к закреплению окраски и придают ей устойчивость к воздействию воды, слабых кислот и оснований.

Другой способ окрашивания агатов в зеленый цвет также предусматривает насыщение камня в концентрированном водном растворе хромового ангидрида. Однако последующая операция, с которой связано проявление зеленой или зеленовато-голубой окраски, сводится к кипячению камня в концентрированной соляной кислоте в течение 10—40 мин.

В оранжево-коричневый цвет окрашивают агаты путем насыщения их в подогретом (50—70 °C) растворе трихромата калия в течение 5—10 дней с последующим высушиванием и термической обработкой при 150—200 °C. Окраска устойчива к выцветанию на свету, воздействию воды, жиров и спирта.

Черные агаты и халцедоны могут быть получены при обработке их в течение нескольких суток концентрированным раствором хромового ангидрида (подобно тому как это достигается при окрашивании агатов в зеленый цвет). Затем каменный материал отжигается в течение 5—20 мин при температуре 300—400 °C. Подобные температуры выдерживают далеко не все образцы: во многих из них появляются отслаивающиеся трещины. Этого можно избежать, если насыщение камня проводить в растворе бихромата калия в серной кислоте при температуре порядка 50 °C, а температуру последующего отжига снизить до 250—280 °C. Особенно эффективно выглядят обработанные таким способом тонко полосчатые образцы, селективно воспринимающие черную окраску.

Для окрашивания агатов в черный цвет применяют также один из древнейших способов облагораживания самоцветов. Этот способ был известен, по свидетельству Плиния, еще древним римлянам и состоит в проваривании агатовых миндалин в медовом растворе с последующей обработкой их концентрированной серной кислотой. Углеводы при этом обугливаются, и агаты окрашиваются в смоляно-черный цвет. В настоящее время вместо меда иногда используют раствор сахара концентрацией порядка 375—400 г на 1 л воды. Пропитывание агатов происходит интенсивнее в подогретом растворе. Глубина окраски в несколько миллиметров может быть достигнута при выдерживании агата в растворе в течение одной-нескольких недель (в зависимости от пористости и проницаемости исходных образцов). Насыщенные медовым или сахарным раствором камни, не промывая в воде, помещают в серную кислоту, медленно нагревают ее почти до 300 °C, выдерживают камни при этой температуре около часа и затем еще в течение нескольких часов — на холоде.

Природные красные агаты — сердолики обязаны своей окраске, как известно, примеси окислов и гидроокислов железа. Поэтому использование солей железа для искусственного окрашивания агатов всегда привлекало исследователей. Один из таких способов состоит в том, что агаты вначале выдерживают в подогретом кон-

центрированном растворе нитрата железа в течение 1—4 недель (в зависимости от толщины камня). Затем их просушивают и отжигают в печи. Температуру отжига подбирают опытным путем, добиваясь необходимой интенсивности окраски. Процесс насыщения и отжига может быть при необходимости повторен несколько раз. К сожалению, водные растворы солей железа не так хорошо проникают в поры агата, как, например, растворы солей шестивалентного хрома. Поэтому интенсивную сердоликовую окраску указанным способом получить удается далеко не всегда.

Окрашивание агатов в голубой цвет может быть осуществлено путем пропитывания их в течение 1—2 недель в подогретых растворах желтого или красного ферроцианида калия (концентрация порядка 250 г на литр раствора). Последующее выдерживание агатов от 4 до 8 дней в растворе сульфата железа приводит к окрашиванию камней в голубой цвет. Интенсивность окраски зависит от продолжительности выдерживания агатов в растворе сульфата железа и может контролироваться путем периодического извлечения их из раствора. Темно-голубой (до синего) цвет может быть достигнут, если раствор сульфата железа подкислить небольшим количеством серной или азотной кислоты.

Отмеченные приемы и способы изменения окраски самоцветов, применяемые в основном к тонко- и скрытокристаллическим их разновидностям и в случае глубокой пропитки, например, агатов, халцедонов и бирюзы, действительно повышают их ювелирные и художественно-декоративные качества. Вместе с этим в практике облагораживания самоцветов имеет место и грубое поверхностное окрашивание их различными имитирующими красителями. Так поступают иногда с низкосортными бледноокрашенными жадеитом, лазуритом, кораллами, жемчугом, ископаемыми костями, окрашенным деревом и т. д. Для усиления цвета, а также скрытия ряда дефектов (трещинок, пор, включений) монокристалльные самоцветы (рубины, изумруды, сапфиры и др.) пропитывают маслянистыми (под цвет камня) органическими веществами, покрывают с поверхности подкрашенными лаками. Желтоватый оттенок алмазов иногда «забивают» подкрашиванием шипа ограненного камня в синий или пурпурный цвет. Несомненно, что такого рода окрашивание самоцветов не имеет ничего общего с их облагораживанием, а является грубой фальсификацией.

Термообработка

Термообработка, как уже отмечалось, — один из наиболее древних приемов изменения окраски самоцветов. В основе ее лежит способность преобразования центров окраски в минералах под действием повышенных температур. Подобные явления происходят непосредственно при формировании самоцветов в природных усло-

виях. В ряде случаев наличие тех или иных окрашенных их разновидностей даже в пределах одного месторождения предопределяется температурным режимом окружающей среды во время и после образования самоцвета. Как правило, любой природный самоцвет, независимо от проявленной окраски, содержит несколько других типов центров окраски, либо потенциальных, которые могут проявляться при каких-либо физических воздействиях на минерал, либо «затушеванных» (скрытых) уже проявленной более интенсивной окраской. Температурная устойчивость различных центров окраски не одинакова, так же как не одинакова и кинетика их проявления и разрушения. Поэтому, варьируя температурными интервалами отжига, можно разрушать одни и сохранять другие центры окраски.

Наиболее простыми являются случаи, когда окраска самоцветов связана с наличием чужеродных примесей. Характерны в этом отношении сердолики, агаты, халцедоны, кремни и другие тонко- и скрытокристаллические разновидности кремнезема, содержащие железо. Высокотемпературный отжиг их часто применяется для усиления или проявления красно-оранжевой (сердоликовой) окраски. Режим температуры и продолжительность обработки камня в каждом случае определяются экспериментально, поскольку степень кристалличности, водонасыщенность, текстурно-структурные особенности, концентрация и формы нахождения железа в различных образцах не одинаковы и могут при превышении температуры привести к замутнению и растрескиванию камня.

Цирконы, пожалуй, являются одними из наиболее известных ювелирных камней, для которых термообработка с целью изменения окраски всегда служила такой же обычной операцией, как и их огранка. Это связано с двумя особенностями цирконов. Во-первых, с наличием среди них метамиктных, иногда полностью аморфных разновидностей, относимых к так называемым «низким» цирконам. Аморфитизация цирконов обусловлена главным образом воздействием на их структуру радиоактивных элементов (урана, тория), изоморфно замещающих часть циркония в минерале. Такие цирконы без термообработки не представляют никакой ювелирной ценности. Нагревание их до 1400 °С приводит обычно к восстановлению структуры, нарушенной облучением, с возрастанием плотности и изменением оптических характеристик до величин, обычных для «высокого» циркона. Во-вторых, под воздействием высокой температуры (порядка 1000 °С) в восстановительной среде желтые, коричневые и красновато-коричневые цирконы становятся голубыми или полностью обесцвечиваются. А это, с учетом близости показателей преломления и дисперсии, позволяет широко использовать цирконы в качестве имитаций алмаза.

Термообработка гелиодоров и желто-зеленых бериллов при 450 °С позволяет преобразовать их в замечательные аквамарины. Причем интенсивность проявляющейся голубой (аквамариновой) окраски оказывается тем выше, чем более глубоким был цвет ис-

ходных гелиодоров и желто-зеленых бериллов. Температурное разрушение «гелиодоровых» центров окраски с преобразованием их в «аквамариновые» связано, как было показано выше, с восстановлением части трехвалентного железа, изморозно замещающего бериллий и алюминий, до двухвалентного. Учитывая существенно более высокую популярность и стоимость аквамаринов по сравнению с гелиодорами и желто-зелеными бериллами, последние уже издавна практически всегда перед реализацией подвергаются термообработке.

Получение цитрина или «зеленого аметиста» (празеолита) путем высокотемпературного отжига аметиста издавна практикуется в ювелирном и камнерезном деле. Аметистовая окраска по природе своей радиационная и связана, как уже отмечалось, с вхождением в структуру кварца трехвалентного железа, которое под воздействием ионизирующей радиации преобразуется в центр Fe^{4+} , ответственный за появление пурпурно-фиолетовой окраски. Под воздействием повышенной температуры радиационный центр разрушается, вначале обратимо, а при температурах выше 550—600 °C — необратимо с выделением окисной (гидроокисной?) фазы трехвалентного железа, окрашивающей кристалл в желтый и желто-оранжевый цвет. Подобные цитрины являются самыми термостойкими.

Известен также способ получения цитринов путем отжига морионов. На Урале, например, издавна морионы закатывали в тесто и затем, после выпечки хлебного карава, извлекали из него замечательные золотисто-оранжевые камни. Подобные цитрины обладают высокой устойчивостью к дневному свету, но могут быть полностью обесцвечены при температуре 400—500 °C. Наличие у них различных оттенков объясняется неполным разрушением при отжиге других центров окраски и, в частности, дымчатой и аметистовой.

Среди природных аметистов встречаются разновидности, у которых пурпурно-фиолетовая окраска имеет дымчатый оттенок. Это в значительной мере уменьшает стоимость таких кристаллов. Дымчатый оттенок у них связан либо с наличием отдельных зон дымчатого кварца среди аметистовых зон, либо «дымчатостью» самих аметистовых зон. Дымчатая окраска иногда также наблюдается в пирамидах роста призмы и острейших ромбоэдров в то время как синхронные с ними пирамиды роста основных ромбоэдров имеют аметистовую окраску. Al-щелочные центры в кварце, обуславливающие дымчатую окраску, обладают меньшей температурной устойчивостью, чем аметистовые, и поэтому могут быть селективно разрушены при выборе соответствующего режима термообработки [1, 15]. Как правило, отжиг подобных природных кристаллов при температуре 250 °C в течение двух-трех часов полностью избавляет аметистовую окраску от дымчатого оттенка. Аналогично можно избавиться от «дымчатости» синтетического аметиста, выращенного в сильнощелочных растворах [15].

Совершенно необходимой операцией является термообработка для танзанита — пурпурно-голубой разновидности благородного цоизита. До термообработки танзанит имеет непривлекательную коричневую окраску, и только мягкий нагрев позволяет снять ее маскирующее действие и «вскрыть» необычайно красивый пурпурно-голубой цвет камня [39].

Аналогичные приемы используются при превращении желтовато-оранжевых, красновато-коричневых и коричневых Cr^{3+} -содержащих топазов в камни с чистым фиолетовым цветом различной интенсивности. Подобные топазы — наиболее редкие и дорогостоящие. В то время как все другие типы окрасок топаза являются радиационными и связаны с различными электронно-дырочными дефектами в структуре кристалла, фиолетовая окраска обусловлена наличием в топазе хрома, изоморфно замещающего часть алюминия. Под воздействием термообработки (250—450 °C) таких топазов радиационные центры разрушаются, связанные с ними цветовые оттенки исчезают, и камни приобретают необыкновенно чистый фиолетовый цвет А. Е. Ферсман [26] отмечал, что коричневый или желтый топаз с красноватым оттенком может стать розовым с ярко выраженным плеохроизмом. Этим способом пользовались в Европе еще в середине XVIII в. для превращения бразильских желтых и коричневых топазов в розовые, выдавая их при продаже за восточные «рубины».

Термообработке также иногда подвергаются синие и темно-зеленые турмалины; первые из них приобретают при этом зеленую окраску, а вторые становятся более светлыми. Многие темные сапфиры при нагревании теряют окраску, а фиолетовые становятся розовыми. Полностью могут быть обесцвечены при термообработке фиолетово-розовые и зеленоватые сподумены, розовато-фиолетовые и синие скаполиты, коричневые и красноватые данбуриты, практически все окрашенные топазы (за исключением фиолетовых хромсодержащих разновидностей), желтые фенакиты, морионы, радиационные цитрины и аметисты.

Термообработка как одна из необходимых технологических операций часто проводится при получении синтетических монокристаллов. Высокотемпературный отжиг снижает в них механические напряжения и способствует более равномерному распределению примесей и связанной с ними окраски. Выше уже упоминался случай с синтетическими аметистами, нежелательный дымчатый оттенок которых можно «снять» путем осторожного нагревания кристаллов в течение нескольких часов.

Кристаллы рутила, выращенные методом Вернейля, первоначально характеризуются поликристаллическим строением, имеют черный цвет, обусловленный примесью непрореагировавшего материала (нитрида титана), а также окислов титана низких валентностей (Ti_2O_3). Превращение були в прозрачный монокристалл светло-желтого цвета осуществляется благодаря окислительному отжигу кристаллов при температуре от 800 до 1300 °C [1]. Окраска

при этом изменяется ступенчато от черной через густо-синюю, синезеленую, коричневую, серовато-желтую до светло-желтой, если в шихту не вводятся дополнительные хромофорные примеси. В противном случае кристалл приобретает цвет или оттенок в соответствии с вводимой примесью. К подобной же операции прибегают и для осветления кристаллов титаната стронция (фабулита), выращенных методом Вернейля. Изначально они, так же как и кристаллы рутила, имеют черный цвет, который полостью «снимается» при окислительном отжиге кристаллов (при 500—1200 °C в течение 15 ч или при 2000 °C в течение 6 ч). Бесприменные кристаллы становятся при этом бесцветными, а с введенными хромофорными примесями (Fe_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , NiO , CoO и др.) приобретают различную окраску от светло-желтой до темно-красной и черной.

Высокотемпературный отжиг становится завершающей операцией при получении синтетических звездчатых рубинов и сапфиров. Подобно природным аналогам, «звездчатый» эффект синтетических рубинов и сапфиров возникает при наличии в них закономерно ориентированных тончайших кристалликов рутила. При выращивании синтетических «звездчатых» рубинов и сапфиров в основную шихту добавляют 0,3—1 % окиси титана. Однако закономерно ориентированные кристаллики рутила образуются не в процессе роста основного кристалла, а позднее, в результате собирательной перекристаллизации TiO_2 внутри були под воздействием термообработки (при 1100 °C в течение 72 ч или при 1500 °C в течение 2 ч). Подобный же эффект можно вызвать путем нанесения порошка TiO_2 на поверхность були корунда с последующим высокотемпературным ее нагревом. Окись титана в таком случае диффузионно проникает в приповерхностный слой були и при дальнейшей термообработке преобразуется в закономерно ориентированные тончайшие кристаллики рутила, обуславливающие проявление в корунде астеризма.

Ионизирующее облучение

Способность многих минералов, и в том числе драгоценных камней изменять окраску под воздействием ионизирующего облучения была обнаружена сразу же после открытия радиоактивности и рентгеновских лучей. С подобным воздействием, приводящим к образованию в кристаллах электронно-дырочных центров различных типов и валентными изменениями ионов переходных металлов, связана естественная окраска многих драгоценных и поделочных камней [14, 21]. Источниками радиоактивности в таких случаях являются либо окружающие породы, либо радиоактивные элементы, непосредственно входящие в состав окрашивающихся минералов. Формирование различных типов электронно-дырочных центров даже в одном и том же минерале требует различных доз облучения.

Поэтому некоторые потенциальные радиационные центры окраски в самоцветах при их извлечении из недр могут быть либо не проявлены, либо проявляются только частично. Наложение окрасок, связанных с различными электронно-дырочными (и другими) типами дефектов, приводит к возникновению в камнях различных оттенков и в том числе нежелательных, например дымчатости в аметистах и др.

Различная температурная устойчивость радиационных центров окраски, как отмечалось в предыдущем разделе, позволяет с помощью искусственной термообработки драгоценных камней получать желаемый их цвет. В этом случае окраска драгоценных камней, связанная с электронно-дырочными центрами, может быть частично или полностью утрачена. И если в результате естественной термообработки в природных условиях не произошло необратимое разрушение потенциальных радиационных центров окраски, то они могут быть восстановлены путем искусственного ионизирующего облучения.

Для проявления окраски, связанной с электронно-дырочными центрами, могут быть использованы различные источники облучения: соли радиоактивных элементов, радиоактивные изотопы обычных элементов, ускорители элементарных частиц, атомные реакторы, рентгеновские аппараты. Соли радиоактивных элементов и, в частности, радия в настоящее время практически для этих целей не используются, так как они слишком дороги и вызывают вторичную радиоактивность облученных веществ. Так, алмазы, облученные солями радия много лет тому назад, до сих пор продолжают оставаться радиоактивными [39]. Аналогичную вторичную радиоактивность вызывает и воздействие нейтронов атомных реакторов. Облучение потоками протонов, дейтронов и электронов хотя и не вызывает вторичную радиоактивность, однако может привести к окрашиванию только самой приповерхностной части образцов из-за малой проникающей способности этих лучей. Относительно невысокой проникающей способностью обладают и рентгеновские лучи; кроме того, они позволяют облучать только сравнительно небольшие образцы или отдельные их участки. Тем не менее, в настоящее время все из указанных источников различных ионизирующих излучений (кроме солей радия) используются в той или иной мере при облучении самоцветов, особенно на стадии выявления у них различных типов радиационных окрасок.

В практических же целях наиболее широкое применение для радиационного окрашивания самоцветов находят установки γ -облучения с радиоактивным изотопом ^{60}Co . γ -Лучи обладают высокими энергиями и большой проникающей способностью. Продолжительность облучения образцов для полного проявления в них потенциальных центров окраски изменяется (в зависимости от мощности источников) от нескольких минут до 1—3 ч. Воздействию могут быть подвержены образцы крупных (десятки сантиметров) размеров.

Следует указать на необходимость тщательного контроля за остаточной радиацией самоцветов, подвергнутых облучению нейтронами. Имеются указания на то, что полученные с помощью нейтронного облучения голубые топазы, завезенные из Африки в США, привели к нескольким случаям радиоактивного облучения женщин, носивших изделия с этими камнями. В образцах, подвергшихся гамма-облучению, вторичная радиоактивность не возникает, и они совершенно безопасны для здоровья.

При рассмотрении топаза указывалось на широкое разнообразие его окрасок — бесцветной, дымчатой, желтой, желто-коричневой, красновато-коричневой, голубой и фиолетовой, где только последняя не является радиационной. Остальные типы окрасок обусловлены различными электронно-дырочными дефектами, природа которых до сих пор однозначно не выяснена. Уже давно было замечено, что во многих случаях окраска топазов нестойка по отношению к дневному свету. С этим связано хранение в музеях замечательных кристаллов синего и голубого топаза в полной темноте под непрозрачными колпаками. Под воздействием солей радия, рентгеновских лучей, γ -излучения и других видов ионизирующего облучения (доза 12—14 мегарад) бесцветные, а также желтые и голубые топазы часто приобретают коричневый цвет. Однако эта окраска довольно быстро (максимум, через 1,5—2 месяца) в значительной мере ослабевает или исчезает полностью. После выцветания в таких топазах иногда сохраняется дымчатость. Неустойчива подобная радиационная окраска и к воздействию температуры: выдерживание образцов при 200 °C в течение 5—7 ч приводит практически к полному их обесцвечиванию.

Под воздействием ионизирующего облучения некоторые топазы приобретают оливковый или зеленовато-коричневый цвет. Последующая термообработка при температуре 230—250 °C в течение нескольких часов приводит к исчезновению коричневого надцвета, и камни становятся голубыми или синими. Спектр оптического поглощения их не отличим от топазов с естественной голубой окраской и характеризуется широкой полосой поглощения в области $15\,300\text{ см}^{-1}$. Интенсивность радиационной голубой окраски несколько уменьшается в течение нескольких первых дней после γ -облучения, а затем остается практически неизменной. Обнаруживает она и довольно высокую устойчивость к термическому воздействию. Отжиг образцов при 250 °C в течение 10—12 ч не приводит к уменьшению интенсивности их окраски. Однако она полностью исчезает при повышении температуры до 500 °C.

Радиационная голубая окраска под воздействием γ -облучения может возникнуть далеко не во всех топазах, что, очевидно, связано со спецификой геологических условий, при которых в кристаллах формируются центры — предшественники, относящиеся, по-видимому, к дырочным типам.

Многие бледно-желтые, бледно-голубые и бледно-розовые корунды также изменяют цвет под действием ионизирующего облу-

чения (рентгеновскими, γ -лучами, в потоке электронов и быстрых нейтронов). Окраска бледно-желтых корундов при этом усиливается до густо-янтарной, а голубые и розовые становятся (в связи с наложением на первичную окраску радиационной желтой) соответственно серовато-зелеными и серовато-оранжевыми. Во всех этих случаях радиационная окраска весьма неустойчива и практически полностью выцветает через несколько часов при выдерживании образцов на солнечном свету.

Бесцветные данбуриты под воздействием γ -облучения становятся красновато-коричневыми. Окраска обладает относительно высокой устойчивостью к выцветанию на свету, но может быть относительно быстро (за несколько часов) «снята» при нагревании облученных образцов до 200—250 °C.

γ -Облученные кунциты и сподумены окрашиваются в великолепный зеленый (изумрудный) цвет с отчетливым плеохроизмом. К сожалению, эта окраска весьма неустойчива к воздействию света и практически полностью исчезает уже через несколько часов после облучения кристаллов.

Алмазы под воздействием облучения солями радия, а также заряженных частиц в циклотроне окрашиваются с поверхности в зеленый (до черного) цвет. Нейтронное облучение в реакторе вызывает появление у них коричневой окраски. Для окрашивания алмазов в голубой (до зеленого) цвет их облучают в потоке электронов [39].

Природные турмалины характеризуются наибольшим (порядка 40) среди драгоценных и поделочных камней количеством цветовых оттенков. Это связано со сложным их составом и широкой гаммой изоморфных замещений. Многие из этих оттенков связаны с наличием в кристаллах радиационных центров окраски. Это подтверждается тем, что под воздействием γ -облучения многие турмалины могут изменять окраску от бесцветной до бледно-зеленой, от розовой до красной, от зеленой до желто-зеленой (редко), от голубой до глубоко пурпурной и от бледно-зеленой до двойной — розовой и зеленой. Возникшие радиационные окраски могут быть как светостойкими (и в таких образцах цвет сохраняется при термообработке до 400 °C), так и быстро выцветающими на свету (соответственно, они теряют окраску при нагреве до температуры 200—300 °C).

Некоторые бериллы под воздействием γ -облучения, а также нейтронов и рентгеновских лучей приобретают темно-голубую окраску, близкую к природной в бериллах типа Максис и отличающуюся от аквамаариновой окраски. Эта окраска весьма неустойчива, и так же, как в природных кристаллах, исчезает через несколько недель при выдерживании их на солнечном свету. Отмечаются также бериллы, которые при γ -облучении окрашиваются в золотисто-желтый цвет, достаточно устойчивый к выцветанию.

Устойчивую серовато-голубоватую окраску приобретает при γ -облучении культивированный жемчуг. Этим способом используются

в Японии для облагораживания разнородных и невзрачных жемчужин, которые после γ -облучения приобретают коммерческую ценность [39].

В розовато-сиреневый цвет окрашиваются под воздействием γ -облучения бесцветные и желтоватые скаполиты. Радиационная окраска обнаруживает высокую устойчивость к выцветанию: выдерживание облученных образцов скаполита на свету около 2,5 лет не привело к существенному ослаблению их окраски.

Под воздействием γ -облучения бесцветный кварц может приобретать дымчатую, дымчато-цитриновую (пахтопазовую), цитриновую и (очень редко) аметистовую окраску, обнаруживая при этом отчетливое зонально-секториальное строение кристаллов. Кварц магматического происхождения окрашивается в очень темный дымчатый (морионовый) цвет. Такую же плотную дымчатую окраску приобретают и наиболее ранние зоны роста кристаллов кварца из пегматитовых месторождений. В направлении к вершине роста таких кристаллов интенсивность дымчатой окраски ослабевает, и более поздние зоны окрашиваются в цитриновый цвет или остаются после облучения бесцветными. Кварц из гидротермальных месторождений может окрашиваться в дымчатый или цитриновый цвета или остаться бесцветным. Степень проявления той или иной радиационной окраски может изменяться в широких пределах и определяется особенностями физико-химических условий формирования месторождений [1].

Природная дымчатая окраска кварца после ионизирующего облучения, как правило, усиливается; цитрин приобретает дымчатый оттенок или полностью затухивается наложенной дымчатой окраской. Розовый кварц также становится дымчатым (вплоть до мориона) или серым. В аметистах первичная окраска обычно остается без изменений, иногда несколько усиливается, но чаще приобретает дымчатый оттенок.

Радиационные морионовая, дымчатая и аметистовая окраски, проявленные в первично бесцветных или усиленных в частично уже окрашенных кристаллах, — весьма устойчивы к выцветанию при дневном свете. Однако этого нельзя сказать о радиационной цитриновой (зеленовато-желтой) окраске, проявляющейся иногда при облучении гидротермальных кристаллов кварца и связанной с формированием в его структуре дырочных парамагнитных центров на дефектных тетраэдрах, в которых Al^{3+} замещает Si^{4+} с привлечением в качестве зарядовых компенсаторов одновременно ионов Li^{+} и H^{+} . Такие центры полностью разрушаются при нагревании до $200^{\circ}C$ в течение 2—3 ч и в значительной мере выцветают через несколько месяцев при хранении на солнечном свете.

ЗНАЧЕНИЕ ОКРАСКИ САМОЦВЕТОВ ДЛЯ ИХ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Окраску драгоценных камней, как уже отмечалось, принято характеризовать по цветовому соответствию той или иной части видимой области спектра, хотя очевидно, что цвета, совпадающие при визуальном восприятии, могут быть вызваны наличием и сочетанием различных полос поглощения. Поэтому, несмотря на казалось бы обширное разнообразие разноокрашенных драгоценных камней, все виды их окрасок не выходят за рамки «семи цветов радуги», слагающих обычный дневной свет, хотя и могут приобретать самые разнообразные оттенки.

В табл. 12 приведены практически все используемые в настоящее время в ювелирном и камнерезном деле природные самоцветы, а также выпускаемые промышленностью их синтетические аналоги и имитации, насчитывающие в общей сложности около 200 наименований. В графе «Окраска» этой таблицы указаны наиболее широко употребляемые в геммологической номенклатуре цвета драгоценных и поделочных камней. Камни, имеющие зеленый, желтый, коричневый, красный (включая розовый и фиолетовый) и голубой (включая синий) цвета, а также бесцветные, в количественном отношении составляют наиболее обширные группы, насчитывающие в каждой по 50—60 минеральных видов и разновидностей. Относительно меньшим их представительством (порядка 10—30 минеральных видов) характеризуются камни в основном поделочные, имеющие белый, серый и черный цвет. Вместе с этим, многие из самоцветов, представляющие один и тот же минеральный вид, образуют окрашенные в различные цвета разновидности, получившие в минералогии и ювелирном деле вполне самостоятельные названия и значения. К ним в первую очередь относятся такие популярные драгоценные камни, как окрашенные корунды, бериллы, топазы, турмалины, шпинели, цирконы, кварцы и др.

Все это создает большую неопределенность при попытках идентификации драгоценных и поделочных камней только по визуальной (не инструментальной) оценке их цвета. В таких случаях первостепенное диагностическое значение приобретают такие характерные константы минералов, как их твердость, плотность, показатели преломления, величины двупреломления и дисперсии света, а также химический состав и кристаллическая структура. Но тем не менее именно окраска самоцветов как наиболее бросающийся и визуально отличимый их признак положена в основу многих диагностических таблиц и тестов. В таких случаях окраска позволяет сразу же исключить из сферы диагностики большие группы самоцветов. Вместе с этим окраска самоцветов при оценке ее точными инструментальными методами оптической спектроскопии приобретает одно из главных значений при геммологических исследованиях, и в ряде случаев (например, при определении облагороженных драго-

Самоцветы, их синтетические аналоги и имитации, используемые в ювелирном и камнерезном деле

Самоцветы, их синтетические аналоги и имита- ции	Окраска									
	Бесцветная	Желтая и оранжевая	Коричневая	Красная и розовая	Пурпурная и фиоле- товая	Синяя	Зеленая	Белая	Серая	Черная
Самоцветы										
Авгелит	0					+				
Азурит		0	0		0					
Аксинит		0	0		0					
Актинолит							0			
Алебастр								—+		
Алмаз	0	0	0	0	0	0	0	—	0	+
Альмандин				0	0					
Амблигонит	0	0								
Анатаз			0			0				+
Андалузит			0	0		0	0			
Англезит	0	0			0	0	0			
Апатит	0	0			0	0	0			
Апофиллит	0					0	0		—	
Арагонит	0	—								
Барит	0	0	0+	0		0		0		
Бастит							0			
Бенитоит						0	0			
Берилл	0	0	0	0	0	0	0			
Бериллонит	+	0				0	0			
Бирюза						+	+			
Борацит							0			
Бразилионит		0								
Бромелит	0									
Брукит			—							
Варисит							—			
Вевелит	+						0			
Верделит						+	0			
Вердит							0+			
Виллемит		0					0+			
Витерит								—+		
Волластонит								—+		
Вульфенит		0—		0			—	—+		
Гамбергит	0						0			
Ганит			0							
Гессонит		0	—+							
Гиперстен										
Гриноцит		0								
Гроссуляр	0	0		0			—+			
Данбурит		—+	—+	—+				—+		
Датолит	+	—+	—+	—+			—+	—+		
Демантоид							0			

Самоцветы, их синтетические аналоги и имитации	Окраска									
	Бесцветная	Желтая и оранжевая	Коричневая	Красная и розовая	Пурпурная и фиоле- товая	Синяя	Зеленая	Белая	Серая	Черная
Диопсид	0				+	+	0			
Диоптаз	0	—	—+	0+			0	0		
Доломит			—+	—+						
Дурангит			—+	—+	+	+	—+	—+		+
Дюмортьерит		0	—+	—+	+	+	—+	—+		
Жадеит		0	—+	—+	+	+	—+	—+		
Жемчуг		0	—+	—+	+	+	—+	—+		
Идокраз		0	—+	—+	+	+	—+	—+		
Иолит						+	0			
Кальцит		0								
Канкринит		0+								
Касситерит		0	0	0						
Кварц	0	0	0	0	0	0	0	—+		+
Кианит						0	0			
Колеманит	0									
Коралл		0		—+				—+		+
Корнерупин			0				0			
Корунд	0	0	0		0	0	0			
Крокоит				0						
Куприт				0						
Лавсонит						0				
Лазулит						+				
Лазурит						+				
Лаусанит	0									
Леграндит		0								
Лепидолит					+					
Льюсит	0									
Магнезит	0									
Малахит							—+			
Мезолит							—+			
Мелинофан		0								
Микроклин							—+			
Микролит			0	0						
Миллерит		—								
Миметит		—								
Миршаит							+			
Молдавит										
Нефелин			0	0			0			
Нефрит							—+	—+		
Одонталит						+				
Опал		0		0				—+		+
Ортоклаз	0	0								
Офикальцит		—+					—+	—	—+	
Пектолит										
Перидот			0				0			
Периклаз	0									
Петалит	0									

Самцветы, их синтетические аналоги и имитации	Окраска									
	Бесцветная	Желтая и оранжевая	Коричневая	Красная и розовая	Пурпурная и фиолетовая	Синяя	Зеленая	Белая	Серая	Черная
Пироп				0						
Пирофиллит				+			+	+	+	
Повеллит			0	+						
Полевой шпат			0						+	
Пренит			0				+			
Псевдомалахит							+			
Псевдофит							+			
Родизит				0			0			
Родохрит					0					
Родонит				+						
Родохрозит			+	+						
Рутил	0	0	+	0		0				+
Серпентин			+				+			
Сидерит			+							
Симпсонит		0	0							
Сингалит		0	0							
Скаполит		0		0	0	0		0		
Скородит						0				
Смагартит						+	+			
Смитсонит		+		-		+	+			
Соапстоун		+	+				0			
Содалит						+				
Спессартит		0	0							
Сподумен	0	0	0	0	0		0			
Ставролит		0	+	+						
Стибиотанталит		0	0	0						
Сфен		0	0							
Тааффеит					0					
Топаз	0	0	0	0		0	0			
Топазолит		0								
Томпсонит		+	+	+			+	+		
Тремолит				0			-			
Тугтунит			+							
Тулит				+						
Турмалин	0	0	0	0	0	0	0			
Уваровит							0			
Улексит								+		
Фенакит	0	0								
Фибролит			+		0	0				
Фосгенит		-								
Фосфиллит							0			
Фрайделит				0						
Халцедон		+	+	+	+	+	+	+	+	+
Хлорастролит							+			
Хризоберилл	0	0	0				0			
Хризокolla						+	+			
Хондродит		0	0	0			+			

Продолжение табл. 12

Самцветы, их синтетические аналоги и имитации	Окраска									
	Бесцветная	Желтая и оранжевая	Коричневая	Красная и розовая	Пурпурная и фиолетовая	Синяя	Зеленая	Белая	Серая	Черная
Целестин	0					0				
Церуссит						0	0	—	—	
Цинкит				0		0	0			
Циркон	0	0	0	0	0	0	0			
Цоизит				+		0	0			
Чароит				+						
Шеелит		0—	0							
Шпинель	0	0		0	0	0	0			+
Эвклаз	0					0	0			
Эпидот			0				0			
Янтарь		—+	0—	0—						
Синтетические аналоги и имитации самоцветов										
Кварц										
Корунд	0	0	0		0	0	0			0
Шпинель	0	0		0	0	0	0			
Берилл							0			
Бирюза						0	0			
Благородный опал	0							0		0
Лазурит						0				
Тажеранит (фианит)	0	0	0	0	0	0				
Рутил	0	0	0	0						
Сфалерит		0	0							
Гринокит		0								
Шеелит	0									
Флюорит	0	0	0	0	0	0	0			
Периклаз	0									
Цинкит	0	0								
Силленит		0	0							
Хризоберилл	0			0			0			
Бромеллит	0									
Алюминат иттрия	0			0						
Иттриалюминиевые гранаты (ИАГ)	0	0		0		0	0			
Галлийгадолиниевые гранаты (ГГГ)		0								
Ниобат лития	0									
Танталат лития	0									
Оксид иттрия	0									

Самоцветы, их синтетические аналоги и имитации	Окраска									
	Бесцветная	Желтая и оранжевая	Коричневая	Красная и розовая	Пурпурная и фиолетовая	Синяя	Зеленая	Белая	Серая	Черная
Титанат стронция (фабулит)	○	○		○	○	○				
Стразы	○	○	○	○	○	○	○			○
Дублеты	○	○		○	○	○	○			

Примечание. ○ прозрачные; — полупрозрачные; + непрозрачные.

ценных камней или синтетических их аналогов и имитаций) может явиться основным диагностическим признаком. Особенно это относится к ограненным драгоценным камням, находящимся в изделиях, когда определение других физических констант затруднено или вообще невозможно. При этом, конечно, следует иметь в виду, что точная идентификация самоцветов, особенно когда дело касается драгоценных камней высших категорий, требует привлечения всего комплекса доступных исследований.

Один из наиболее простых методов диагностики драгоценных камней по их цвету основан на использовании различных фильтров, изготавливаемых обычно из кобальтовых стекол. Такие фильтры имеют узкую строго определенную полосу пропускания (или ряд полос пропускания), благодаря которой различно окрашенные самоцветы приобретают, если рассматривать их через фильтр, характерный цвет. Это связано с тем, что визуальное наблюдение воспринимает по существу остаточный цвет, формирующийся из цвета прошедших через фильтр лучей, за вычетом лучей, поглощенных объектом. Поскольку различные самоцветы, обладающие одинаковой при визуальном восприятии окраской, как правило, отличаются по спектрам поглощения, то, естественно, их цвета, наблюдаемые через фильтр, также будут отличаться.

В практике геммологических исследований наиболее широкое распространение получил фильтр Челси (Chelsea colour filter), имеющий две строго определенные полосы пропускания в темно-красной (690 нм) и желто-зеленой (570 нм) частях спектра. Исследуемые камни, наблюдаемые через фильтр Челси, могут представляться красными, зелеными и коричневыми. В табл. 13, составленной по данным Р. Вебстера [48], приводятся характерные цвета под фильтром Челси наиболее популярных самоцветов, а также их синтетических аналогов и имитаций. Например, природный изумруд, обязанный своей зеленой окраске поглощению света в желто-

зеленой области, под фильтром Челси кажется густо-красным. И это может служить его отличием от таких зеленых самоцветов, как хризолит (перидот), природный зеленый сапфир, зеленый турмалин, а также синтетическая зеленая шпинель и стразы, которые при рассмотрении под фильтром Челси остаются зелеными. Однако, как выяснилось позднее, природные изумруды из Южной Африки и Индии не обнаруживают красной окраски под фильтром Челси, и это существенно снижает значение этого фильтра для идентификации изумруда. Но тем не менее, как следует из рассмотрения табл. 13, характеристика цвета под фильтром Челси может

Таблица 13

Цвета некоторых драгоценных камней, их синтетических аналогов и имитаций под фильтром Челси

Самоцветы	Цвет	
	в обычных условиях	под фильтром Челси
1	2	3
Александрит	Зеленый	Красный, яркий при искусственном свете
Аквамарин	»	Характерный зеленый
Демантоид	»	Красноватый
Изумруд	»	Красный или розовый
Энстатит	»	Зеленый
Флюорит	»	Красноватый
Гидденит	»	Грязно-зеленый или светло-розовый
Перидот	»	Зеленый
Сапфир	»	Зеленый
Циркон	»	Красноватый
Окрашенный халцедон	»	Красный
Стекло (стразы)	»	Зеленый
Дублеты	»	Зеленый
Синтетический корунд (александритовый тип)	»	Красный при дневном и искусственном освещении
Синтетический зеленый сапфир	»	Красный
Синтетическая зеленая шпинель	»	Зеленый
Турмалин	Зеленый	Зеленый
Гранат	Красный	Темно-красный без флюоресценции
Рубин	»	Красный с сильной флюоресценцией
Синтетический рубин	»	То же
Стекло	»	Темно-красный без флюоресценции
Дублеты	»	То же
Шпинель	»	Подобный рубину, но менее яркий
Аквамарин	Синий	Характерный зеленый
Сапфир	»	Почти черный
Циркон	»	Зеленоватый
Натуральная синяя шпинель	»	Красноватый
Синее стекло	»	Красный
Голубое стекло	»	Зеленоватый
Синтетическая синяя шпинель	»	Красный
Синтетическая голубая шпинель	»	Оранжевый

использоваться при идентификации самоцветов в качестве дополнительного диагностического признака.

Другая возможность использования окраски с целью идентификации самоцветов связана с проявлением у многих из них дихроизма и трихроизма (плеохроизма). Как известно, для кристаллов, не принадлежащих к кубической сингонии, окраска и ее интенсивность могут изменяться в зависимости от ориентировки камня относительно падающего луча. Это связано с оптической анизотропией некубических кристаллов, приводящей к различной степени и характеру поглощения обыкновенного и необыкновенного лучей, проходящих через кристалл. У самоцветов, принадлежащих к тетрагональному, тригональному и гексагональному видам симметрии, изменение тона окраски или ее интенсивности может наблюдаться в двух направлениях. Такие самоцветы называют дихроичными. Ромбические, моноклинные и триклинные самоцветы обычно изменяют окраску в трех направлениях, и в таких случаях их называют трихроичными (или плеохроичными).

Резкость проявления дихроизма или плеохроизма не зависит от величины двупреломления кристаллов. Так, например, в цирконе, обладающем высоким двупреломлением, дихроизм практически не выражен, а в аквамарине с очень низким двупреломлением, наоборот, проявлен очень резко [38].

Характер изменения окраски или ее интенсивности у различных дихроичных и плеохроичных самоцветов не одинаков, и это позволяет использовать данное явление при их идентификации. Наиболее контрастно дихроизм можно фиксировать при одновременном наблюдении двух изображений в обыкновенном и необыкновенном лучах. С этой целью при рассматривании образца в микроскоп или бинокулярную лупу применяют дихроскопические окуляры с кальцитовой линзой. Используют также специальный прибор — дихроскоп, представляющий собой трубку с линзой-окулярном с одной стороны и прямоугольным окошком — с другой. Внутри дихроскопа между двумя стеклянными призмами помещен кристалл исландского шпата, позволяющий, благодаря высокому двупреломлению, увидеть двойное изображение объекта. Иногда вместо исландского шпата применяют поляроиды, склеенные из четырех секторов. Хорошо различимые изображения фиксируются при ярком освещении камня (лучше — в искусственном свете) и соответствующей фокусировке, достигаемой с помощью подвижного окуляра. При наличии дихроизма два изображения в приборе будут иметь различный цвет, причем максимальная разница в окраске двух смежных изображений будет достигнута при совпадении направлений колебаний поляризованных лучей в камне и исландском шпате. Этот эффект достигается изменением ориентировки камня перед смотровым окошком дихроскопа. Естественно, что при рассмотрении камня в направлении, параллельном оптической оси, дихроизм (плеохроизм) наблюдаться не будет. Основываясь на

Таблица 14

Дихроизм (плеохроизм) некоторых самоцветов

Окраска самоцветов	Название	Интенсивность проявления	Дихроизм (плеохроизм)
Пурпурная и фиолетовая	Корунд	+	Фиолетовый и оранжевый
	Турмалин	+	Темно-красный и светло-красный
	Аметист	О	Пурпурный и красновато-пурпурный
	Андалузит	+	Коричневато-зеленый и темно-красный до пурпурного
	Кунцит	+	Фиолетовый до пурпурного и бесцветный до розового
	Берилл	О+	Фиолетовый и бесцветный
	Александрит	+	Темный красно-пурпурный, оранжевый и темно-зеленый (трихроичный)
	Топаз	О+	Светлый до очень светло-пурпурного
Голубая (синяя)	Берилл (аквамарин)	О—	Бесцветный и небесно-голубой
	Корунд	+	Темный фиолетово-синий и светлый зеленовато-голубой
	Топаз	—О	Бесцветный и светло-голубой
	Турмалин	+	Синий и светло-голубой
	Циркон	+	Голубой и бесцветный до серого
	Апатит	+	Голубой и желтый
	Бенитоит	+	Бесцветный и синий
	Июлит	+	Бесцветный до желтого, голубой и сине-фиолетовый (трихроичный)
	Цоизит	+	Голубой, фиолетово-красный и зеленовато-желтый
	Анализ	О	Бледно-голубой или желтоватый и синий или оранжевый
	Апатит	О	Бледно-желтый или сапфирно-голубой
	Эвклаз	О	Бесцветный, бледно-зеленый, зеленый (трихроичный)
	Фибролит (силлиманит)	О	Бесцветный, бледно-желтый, сапфирно-голубой (трихроичный)
	Кианит	О	Бледно-голубой, голубой и синий
Зеленая	Корунд синтетический (александритовый тип)	+	Слабо коричневато-зеленый и глубоко грязно-красный
	естественный свет		Коричневато-желтый и глубоко фиолетовый
	искусственный свет		Темно-зеленый и светло-зеленый
	Диоптаз	—	Зеленый, желтовато-зеленый, коричневато-зеленый (трихроичный)
	Энстатит	О	Зеленый, желтовато-зеленый, желтый (трихроичный)
	Эпидот	+	Зеленый и голубовато-зеленый
	Изумруд	+	Зеленый и желтовато-зеленый
	Корунд	+	

Продолжение табл. 14

Окраска самоцветов	Название	Интенсивность проявления	Дихроизм (плеохроизм)
Зеленая	Турмалин	+	Голубовато-зеленый до темного коричневатого-зеленого и желто-зеленый
	Циркон	—	Коричневато-зеленый и зеленый
	Топаз	О	Голубовато-зеленый и светло-зеленый
	Сфен	О	Коричневато-зеленый и голубовато-зеленый
	Андалузит	+	Коричневато-зеленый и темно-красный
	Александрит (естественный свет)	+	Темно-красный, оранжевый и зеленый (трихроиный)
	Александрит (искусственный свет)	—	Красный, красновато-желтый и зеленый
	Перидот (хризолит)	—	Желто-зеленый и зеленый
	Апатит	—	Золотисто-желтый и зеленовато-желтый
	Берилл	—	Светлый зеленовато-желтый и светлый голубовато-зеленый
Желтая	Хризоберилл	О	Бесцветный, бледно-желтый и зеленовато-желтый (трихроиный)
	Корунд	—	Желтый и светло-желтый
	Данбурит	—	Бледно-желтый и светло-желтый
	Фенацит	О	Бесцветный и оранжево-желтый
	Цитрин	—О	Светло-желтый и бледно-желтый
	Сподумен	О	Светло-желтый, бледно-желтый
	Топаз	О	Коричневато-желтый, желтый и оранжево-желтый (трихроиный)
	Турмалин	О	Светло-желтый и темно-желтый
	Циркон	—	Желто-коричневый и желтый
	Аксинит	+	Фиолетовый, желто-коричневый и зеленый (трихроиный)
Коричневая и оранжевая	Корунд	+	Желто-коричневый до оранжевого и бесцветный
	Цитрин	—	Коричневый и красновато-коричневый
	Дымчатый кварц	—	Коричневый, красновато-коричневый
	Ставролит	О	Красный, коричневый и желтый (трихроиный)
	Топаз	О	Желто-коричневый и коричневый
	Турмалин	+	Желтовато-коричневый и темно-зеленовато-коричневый
	Циркон	—О	Коричневато-желтый и пурпурно-коричневый
	Андалузит	+	Темно-красный и коричневатого-зеленый
Розовая и красная	Берилл (морганит)	О	Светло-красный и красно-фиолетовый
	Хризоберилл	+	Темно-красный, оранжевый и зеленый (трихроиный)
	Рубин	+	Фиолетово-красный и оранжево-красный
	Кварц	+	Коричневато-красный до светло-розового
	Хризоберилл	+	Темно-красный, оранжевый и зеленый (трихроиный)

Продолжение табл. 14

Окраска самоцветов	Название	Интенсивность проявления	Дихроизм (плеохроизм)
Розовая и красная	Синтетический рубин	+	Фиолетово-красный и оранжево-красный
	Сподумен	+	От светло-красного до пурпурного и бесцветного
	Топаз	О+	Светло-красный и желтый
	Турмалин	+	Темно-красный и светло-красный
	Циркон	О	Красновато-пурпурный и красновато-коричневый

Примечание. +—сильный; О—отчетливый; —слабый.

опубликованных данных [38, 48 и др.], в табл. 14 обобщены сведения по дихроизму (плеохроизму) некоторых самоцветов.

Уже издавна особенности дихроизма рубина представляют собой довольно надежный признак его отличия от кубических красных шпинелей и гранатов. Изумруд по характеру дихроизма хорошо отличим от зеленых турмалинов, диоптаза, хризолита и ряда других самоцветов. Однако так же, как и эффект, получаемый под фильтром Челси, дихроизм (плеохроизм) в самоцветах может использоваться при их идентификации только в комплексе с другими методами диагностики.

Более определенными в этом отношении являются, как уже отмечалось выше, оптико-спектроскопические исследования самоцветов. Использование оптических спектров для диагностики драгоценных камней впервые было разработано английской школой геммологов. Оптические спектры поглощения при этом используются, как правило, в качестве эмпирических индикаторов — типичного набора линий и узких полос поглощения, характерных для спектра того или иного самоцвета. Широко используемые визуальные спектроскопы для наблюдения подобных спектров позволяют достаточно точно определить спектральное положение только узких линий поглощения в видимом диапазоне спектра. Обычно это линии, обусловленные запрещенными по спину переходами в ионах-хромофорах (R -, R' - и B -линии Cr^{3+} ; полосы переходов ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$, 4E_g в ионах Fe^{3+} , квинтет-триплетные переходы в ионах двухвалентного железа, узкие полосы запрещенных переходов в ионах Fe^{2+} (альмандин, родолит, иногда пироп и гессонит) $f-f$ переходы в ионах U^{4+} в цирконе и др. Положение таких линий поглощения слабо изменяется для различных минералов, поскольку энергия соответствующих электронных уровней мало зависит от силы кристаллического поля Dg . Кроме того, линии поглощения такого типа обычно малоинтенсивные и достаточно четко проявляются только в спектрах кристаллов с относительно высокой концентрацией соответствующих хромофорных ионов. Широкие же

полосы поглощения, обусловленные разрешенными по спину электронными переходами, положение которых в спектре гораздо в большей мере зависит от Dg , а также полосы переноса заряда, нередко обуславливающие окраску самоцветов, фиксируются визуальным спектроскопом как «диффузные полосы» с весьма приближенным спектральным положением. Тем не менее, при достаточном практическом навыке многие из самоцветов с помощью визуального спектроскопа могут быть определены однозначно. При этом, как указывает, например, Б. У. Андерсон, точное определение длин волн абсорбционных линий для диагностических целей не является обязательным, поскольку общая картина спектров большинства самоцветов настолько характерна, что позволяет безошибочно диагностировать по ним камень. Вместе с этим в последние годы все большее значение при идентификации драгоценных камней начали приобретать спектрофотометрические исследования, при которых диагностика осуществляется в основном с использованием широких полос поглощения. Съемка таких спектров на обычных спектрофотометрах при изучении ограненных камней требует применения кювет с набором соответствующих иммерсионных жидкостей (прозрачных для исследуемого диапазона волн), предотвращающих рассеяние проходящих лучей. Это доставляет ряд неудобств и требует значительных затрат времени. Однако эти недостатки могут быть легко преодолены, если для съемки использовать спектрофотометры с интегрирующим шаром [6]. Необходимость в иммерсионных жидкостях в таком случае отпадает, а продолжительность съемки сокращается до нескольких минут. К достоинству этого метода относят и то, что съемку можно проводить в поляризованном свете.

Для непосредственного наблюдения спектров поглощения драгоценных камней используют простые приборы — спектроскопы прямого видения, среди которых по принципу действия выделяют два типа: призмённые и дифракционные. Призмённый спектроскоп представляет собой металлическую трубку с узкой регулируемой по ширине щелью на одном конце, направляемом на ярко освещаемый образец. С другой стороны трубки находится выдвижной окуляр. В трубке помещены линза и система из нескольких (от 3 до 5) призм, изготовляемых из стекол с различной дисперсией света. Призмы разлагают луч света, прошедший через камень (или отраженный от него), на непрерывный цветовой спектр, пересеченный темными линиями и полосами поглощения, строго определенными для каждого драгоценного камня. Неравномерная дисперсия стекол, из которых изготовлены призмы, приводит к нарастающей сжатости спектра от фиолетовой области к красной. Фокусировка при наблюдении спектра осуществляется с помощью выдвижного тубуса — в крайнем выдвинутом положении тубуса спектроскоп фокусируется на красный конец спектра; двигая тубус в обратном направлении, можно получить четкие изображения всех остальных частей спектра, включая фиолетовую. Некоторые марки спектро-

скопов снабжены устройствами для точного ($\sim 0,5$ — 1 нм) считывания длин волн. Освещение образцов производится с помощью проекционных ламп мощностью 250—500 Вт или небольших кварцево-иодных ламп, которые необходимо во время работы охлаждать с помощью вентиляторов. В последнее время в качестве источников освещения образцов стали также применяться световоды, основные достоинства которых — локальное интенсивное освещение и «холодный» свет, не угрожающий камню перегревом.

Спектроскопы, работающие по принципу дифракционной решетки, пользуются значительно меньшим распространением. Они позволяют наблюдать равномерное распределение всех цветовых областей в спектре, но яркость их, а также четкость линий и полос поглощения значительно ниже, чем в призмённом спектроскопе. Спектры (в цветном или черно-белом изображении) наиболее распространённых самоцветов, а также их имитаций приводятся обычно во всех книгах и руководствах по геммологии и могут рассматриваться как эталоны. В целом же характерные для ряда самоцветов линии и узкие полосы поглощения, наблюдаемые в визуальном спектроскопе, сведены в табл. 15, составленную на основании данных, приводимых в работах Б. У. Андерсона, Р. Лиддикуота [38] и Р. Вебстера [48]. Эти данные могут использоваться при идентификации указанных самоцветов, но сами по себе общие картины спектров настолько характерны, что позволяют правильно идентифицировать драгоценный камень без точного определения положения линий и полос поглощения. Возможности идентификации драгоценных камней с помощью визуального спектроскопа могут быть продемонстрированы на следующих примерах.

Бесцветные или со слабым желтоватым оттенком цирконы, благодаря высоким показателю преломления и дисперсии света, могут имитировать в изделиях желтоватые алмазы. Однако наличие в спектре камня характерных полос поглощения в красной области на 653,5 и 659 нм достаточно убедительно свидетельствует о том, что рассматриваемый минерал не алмаз, а циркон. Для желтоватого алмаза (типа «Кейр») характерна группа адсорбционных линий в фиолетовой (415,5; 435; 423 нм) и сине-голубой (478; 465; 451 нм) областях спектра, не наблюдаемых у желтоватого циркона. Синтетический желтоватый рутил, также используемый в качестве имитаций алмаза, не содержит в спектре характерных для алмаза линий, но вместе с этим обнаруживает в фиолетовой области отчетливо выраженную полосу 425 нм.

Камни красного цвета, обязанные своей окраской присутствию в структуре трехвалентного хрома, обнаруживают сильный дублет в красной области спектра и широкую полосу поглощения в желто-зеленой области. Положение и контрастность дублета и полосы поглощения у различных минералов различаются незначительно. Это, например, создает определенные трудности при распознавании рубина и красной шпинели. В этом случае для правильной диагностики привлекают особенности их флюоресценции, которая про-

Таблица 15

Характерные линии и полосы поглощения в оптических спектрах самоцветов, наблюдаемые в визуальном спектроскопе

Окраска самоцветов	Название	Области спектра, нм					
		Красная 700—640	Оранжевая 640—595	Желтая 595—575	Зеленая 575—500	Голубая и синяя 500—440	Фиолетовая 440—400
Бесцветная	Циркон	653,5					
	Алмаз	659				478 465 451	415,5 435 423 425
	Рутил синтетический						
Красная	Рубин (природный и синтетический)	694,2 692,8 668 659,5 686 675			550	476,5 475 468,5	
	Шпинель				540		
	Альмандин		617	576	527 505	462	
	Пироп			575	505		
	Розовый топаз	682					
	Турмалин				537	458 450	
	Циркон	653,5 659					
	Стразы						
Желтая	Алмаз					478 465 451	415,5 423
	Циркон	691 662 653,5	589,5	562,5	537,5 515,5	484	432
	Сапфир					450 460 471	
	Хризоберилл				505	485	444
	«Кошачий глаз»						444
	Ортоклаз					448	420
	Сподумен						438 432,5
	Спессартит					467 489 495	432
	Сингалит				527	463 493 475	

Продолжение табл. 15

Окраска самоцветов	Название	Области спектра, нм					
		Красная 700—640	Оранжевая 640—595	Желтая 595—575	Зеленая 575—500	Голубая и синяя 500—440	Фиолетовая 440—400
Желтая	Апатит			584 578	538		
Зеленая	Изумруд	683 680 662 646 680 678,5 665 655 645 691 655 630	637 600			477,4	
	Александрит			580		473 468	
	Жадеит						437 432
	Хризопраз		632 630				
	Гроссуляр						
	Гроссуляр (калифорнит)				530	461 450 460 471	
	Зеленый сапфир					444 485 493 473 453 493 473 463 452	
	Хризоберилл				505	483 450	
	Хризолит (перидот)						
	Сингалит						
	Энстатит	687			506 548 508 505	483 450	
	Хром-диопсид	690					
	Демантоид	701 640	621			443	
	Циркон	653,5	589,5	562,5	537,5 515,5	484	432
	Турмалин	700— 640					
	Аквамарин				537		
	Эпидот (клиноцоизит)					455 475 455	
	Андалузит				552,5 549,5 517,5		

Продолжение табл. 15

Окраска самоцветов	Название	Области спектра, нм					
		Красная 700—640	Оранжевая 640—595	Желтая 595—575	Зеленая 575—500	Голубая и синяя 500—440	Фиолетовая 440—400
Зеленая	Флюорит		634	582		446	427
	Корнерупин		610		540 503	446 463	430
Синяя	Сапфир					450 460 471	
	Сапфир синтетический		632	592	555	459 480	
	Шпинель					456	
	Аквамарин					492	427
	Иолит			593 585	535	456	
	Апатит		631		511	437	
	Бирюза		622			490 464	432
	Турмалин Циркон					460 497	420
Голубая	Цоизит			595	538	455	
	Синтетическая голубая шпинель		635	580	540	478	
	Кобальтовое стекло	655		590	535		
	Синтетический ниобат лития						
	ИАГ с Nd	732		594 592 589 585 580 578	573 569		
					531 528		
	ИАГ с Pr			589 583		485 477 449	

Примечание. Полу жирным шрифтом отмечены наиболее характерные линии и полосы поглощения.

является у обоих минералов по-разному. В спектрах рубина наблюдается только одна яркая линия в красной области и сопровождающие ее две слабые линии в оранжевой области. Для шпинели же отмечается целый ряд (пять и более) ярких линий в красной области, имеющих структуру, напоминающую «органические трубы». В спектре синтетической красной шпинели подобной структуры не отмечается, и отличить ее от рубина по спектру можно только по положению дублета в красной области.

Красный турмалин можно отличить от рубина и красной шпинели по отсутствию в его спектре адсорбционных линий в красной области, а от красных гранатов — пироба и альмандина — отсутствием отчетливых полос поглощения в желтой и зеленой областях спектра.

Среди драгоценных камней желтого цвета наиболее своеобразным спектром обладают цирконы: тонкие линии поглощения, связанные с наличием в структуре минерала урана и редкоземельных элементов, располагаются довольно равномерно во всех областях спектра. В спектрах желтых цирконов, полученных путем термообработки кристаллов первично коричневого цвета, такого полного набора адсорбционных линий не наблюдается, хотя линии в красной области спектра (653,5 и 659 нм) продолжают оставаться хорошо различимыми.

Диагностически важен также спектр желтых сапфиров для отличия их от синтетических желтых корундов. В спектрах природных камней присутствуют три полосы поглощения в голубой и синей области (450; 460, 471 нм), обусловленные наличием в структуре минерала железа. В спектрах синтетических желтых корундов эти полосы отсутствуют, поскольку желтая окраска их связана с введением в кристалл в качестве хромофорной добавки никеля.

В спектрах желтовато-коричневых и зеленоватых хризобериллов типа «кошачий глаз», помимо других линий и полос поглощения, всегда отмечается узкая полоса в фиолетовой области (444 нм), позволяющая отличить эти драгоценные камни от имитаций и подделок.

Надежно по спектрам поглощения можно отличить изумруд от хризолита (перидота), сингалита, хром-диопсида, эпидота, калифорнита и других зеленых самоцветов. В спектре изумруда всегда обнаруживается дублет из двух линий 683 и 680 нм, а также ряд других менее четко выраженных линий в красной области, обусловленных наличием в структуре изумруда трехвалентного хрома. В зеленых самоцветах, окраска которых связана не с хромом, а с железом, в спектрах адсорбционные линии, обязанные хрому, отсутствуют, но зато отчетливо проявлены линии и полосы поглощения в зеленой и сине-голубой областях, связанные с наличием в минералах железа.

Среди хромсодержащих зеленых драгоценных камней наиболее близок по цветовым оттенкам к изумруду благородный полупрозрачный жадеит. Но в его спектре, в отличие от изумруда,

всегда присутствует адсорбционная линия 437 нм, лучше наблюдаемая в отраженном свете, а также менее проявленная линия 432 нм. Этот отличительный признак важен уже не столько для изумруда, сколько для жадеита: полупрозрачный изумруд, из которого могут быть изготовлены вставки для ювелирных изделий, в таких случаях намного уступает в цене благородному жадеиту.

Хризопраз с естественной яблочно-зеленой окраской, связанной с нахождением в камне никельсодержащих силикатов, обнаруживает в спектрах адсорбционную линию 632 нм. Это надежный отличительный признак натуральных хризопразов от искусственно окрашенных «под хризопраз» халцедонов. В спектрах зеленых хром-халцедонов с естественной окраской наблюдается сильный дублет в красной области, а в искусственно окрашенных солями хрома халцедонах — слабый расплывчатый дублет в красной области и две слабо выраженные полосы в оранжевой области.

В натуральных сапфирах, подобно желтым сапфирам, как правило, четко проявлены довольно узкие полосы поглощения (450, 460 и 471 нм) в сине-голубой области, связанные с присутствием в кристалле железа. Затруднения при диагностике вызывают только сапфиры из Шри-Ланки. Они содержат в своем составе очень небольшие количества железа, поэтому в спектрокопе видна только полоса поглощения 450 нм, причем не всегда четко. Хорошим диагностическим признаком здесь является значительное усиление этой полосы при рассмотрении спектра в обыкновенном луче вдоль оптической оси. В синтетических сапфирах, синяя окраска которых обусловлена введением в кристалл примеси титана и железа, все три из указанных выше полос поглощения проявлены слабо и, что особенно важно для их распознавания, полоса 450 нм плохо проявляется и в обыкновенном луче.

Уже на протяжении многих лет синтетический корунд с примесью ванадия, обладающий александритовым эффектом окраски, применяется в ювелирном деле как заменитель хризоберилла-александрита. Такие синтетические камни, серо-зеленые при дневном свете и красные при искусственном освещении, имеют полосу поглощения 475 нм в голубой части спектра. В то же время у них отсутствуют полосы поглощения в красной части спектра, характерные для природного александрита. Полоса поглощения 475 нм обусловлена присутствием в синтетических корундах — имитациях александрита — ванадия, и в природных корундах проявляется крайне редко. Вместе с этим следует иметь в виду, что эта полоса поглощения отмечается также в синтетическом корунде зеленого цвета. Некоторые синтетические зеленые корунды характеризуются линией поглощения 688 нм, которая может быть обусловлена присутствием никеля.

В спектрах бирюзы (особенно в отраженном свете) проявляется характерная, хотя и расплывчатая полоса поглощения в голубой области 460 нм, а также видны две полосы в фиолетовой области (432 и 420 нм). Замечено, что полоса 432 нм становится более чет-

кой в облагороженной бирюзе, подверженной пропитке не окрашенными веществами.

Характерные группы адсорбционных линий наблюдаются в спектрах новых синтетических ювелирных материалов — иттрий-алюминиевых гранатах (ИАГ), фианитах и др., допированных для окрашивания в различные цвета редкоземельными элементами. В качестве примера в табл. 15 приведены подобные спектры ИАГ с примесью неодима и празеодима.

Как уже отмечалось выше, основную «диагностическую нагрузку» в спектрах, наблюдаемых в визуальном спектрокопе, несут линии и узкие полосы поглощения. Широкие же полосы поглощения, обуславливающие, как правило, окраску самоцветов, при работе с визуальным спектрокопом диагностического значения не имеют. Однако спектрофотометрические исследования в последние годы показали перспективность проведения диагностики самоцветов именно по широким полосам поглощения [6, 22]. Ниже приводятся несколько примеров подобной диагностики.

Среди драгоценных камней зеленого (с различными оттенками) цвета визуально большим внешним сходством характеризуются хризолиты, гранаты-демантоиды, некоторые близкие к гелиодорам бериллы, верделиты, хризобериллы, желтовато-зеленые корунды («восточные хризолиты»), цирконы и другие аналогичные по окраске камни. Среди них можно подобрать совершенно идентичные по цвету камни, которые в ювелирных изделиях визуальное становятся практически не отличимыми и нередко фигурируют под общим названием «хризолит». На рис. 72, показывающем положение их на цветовой диаграмме (изображен ее фрагмент), видно, что по объективным параметрам — координатам цветности — эти камни неразличимы. Однако различия их легко устанавливаются при сопоставлении соответствующих спектров оптического поглощения (рис. 73). Причем характерно, что для диагностики таких камней важны не только узкие линии поглощения, обычно фиксируемые с помощью визуального спектрокопа (корунд, демантоид, циркон, хризолит), но и широкие интенсивные полосы поглощения, обусловленные спинразрешенными $d-d$ -переходами в ионах Fe^{2+} (хризолит) и процессом переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (берилл). Эти полосы поглощения, положение которых в спектрах отражает различия в величине силы кристаллического поля, степень искажения координационных полиэдров ионов Fe^{2+} , распределение этих ионов по неэквивалентным катионным позициям и взаимное положение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в структурах минералов, являются более информативными для правильной диагностики указанных камней. Особенно это важно для берилла и турмалина, в спектрах которых отсутствуют, по данным Р. Вебстера [48], диагностические линии поглощения, фиксируемые при наблюдениях с помощью визуального спектрокопа.

Столь же легко диагностируются по спектрам оптического поглощения красные и розовые драгоценные камни. В качестве

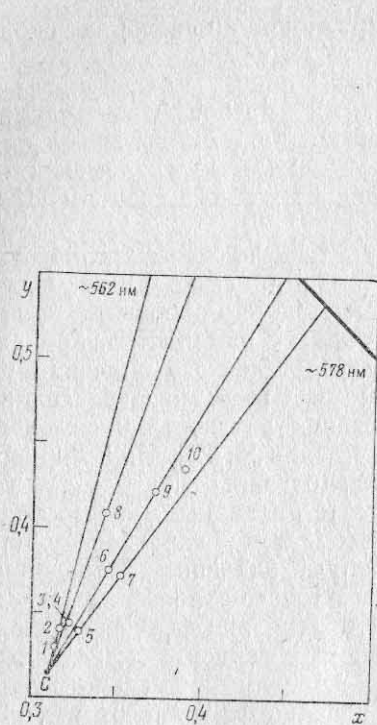


Рис. 72. Диаграмма цветных координат хризолитов:
1—4, 7—оливины; 5—гелиодор; 6—турмалин; 8—10—демантоиды

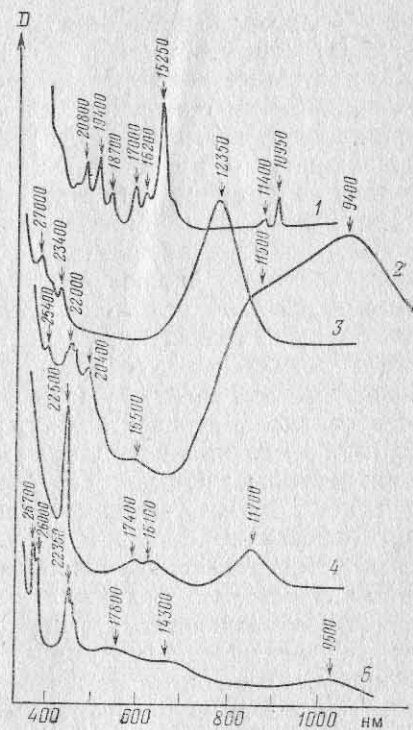


Рис. 73. Оптические спектры поглощения некоторых хризолитов:
1—циркон; 2—оливин; 3—берилл; 4—демантоид; 5—корунд

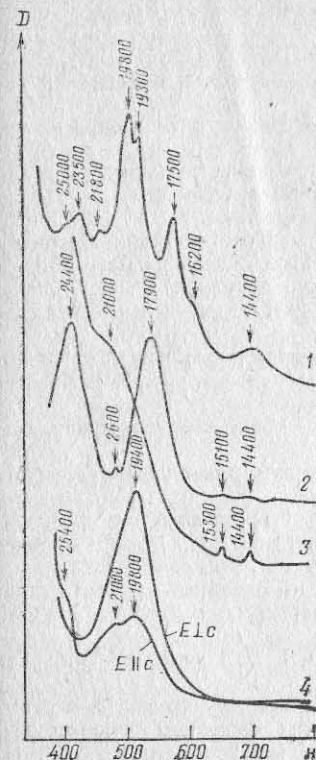


Рис. 74. Оптические спектры поглощения некоторых красных (розовых) самоцветов:
1—альмандин; 2—рубин; 3—гиацинт; 4—рубеллит

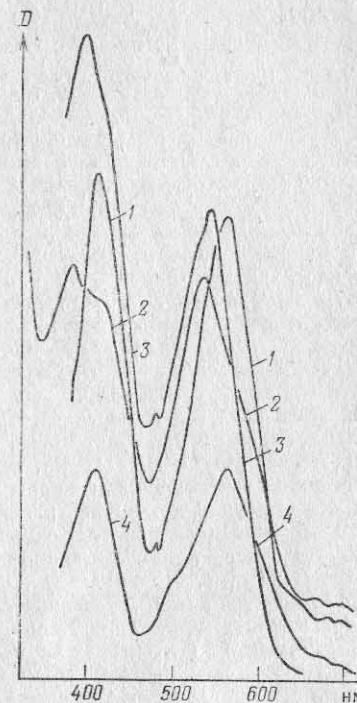


Рис. 75. Оптические спектры поглощения красных хромсодержащих самоцветов:
1—рубин; 2—топаз; 3—шпинель; 4—пироп

примера на рис. 74 приведены спектры оптического поглощения альмандина, гиацинта, рубина и рубеллита. Все указанные минералы могут обладать визуально неотличимой окраской. Однако спектры их различны, что связано с наличием в минералах разных хромоформных примесей. В частности, полосы поглощения в оптическом спектре альмандина обусловлены переходами в ионах Fe^{2+} , гиацинта — на центрах (Y, TR) O_2 и ионах Hb^{4+} , рубина — на ионах Cr^{3+} , рубеллита — на ионах Mn^{3+} .

Даже в тех случаях, когда окраска драгоценных камней красного цвета связана с одним и тем же хромофором — хромом (например, пироп, рубин, шпинель, розовый топаз), по спектроскопическим параметрам, т. е. значениям энергии электронных переходов, Dg и B такие камни можно надежно диагностировать. Отличие их основано на том, что полосы поглощения T_F и T_Δ (рис. 75) имеют строго индивидуальное положение и форму для различных

минералов вследствие сильной зависимости энергии уровней $^4T_{1g}$ и $^4T_{2g}$ ионов Cr^{3+} от силы кристаллического поля, а также величины расщепления этих уровней от степени искаженности CrO_6 -полиэдров.

Особое значение спектроскопические методы исследований приобретают при распознавании природных драгоценных камней и их синтетических аналогов и имитаций. Спектры оптического поглощения ограненных природных и синтетических изумрудов и разноокрашенных сапфиров с использованием двулучевого спектрофотометра СФ-18 с интегрирующим шаром были исследованы Б. Г. Гранадчиковой. По ее данным, в спектрах природных и синтетических фиолетовых, голубых, синих и зеленых сапфиров, а также природных и синтетических (раствор-расплавных и гидротермальных) изумрудов наблюдаются существенные отличия, позволяющие однозначно их идентифицировать.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балицкий В. С., Лисицына Е. Е. Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней. М. Недра, 1981.
2. Бахтин А. И., Минько О. Е., Винокуров В. М. Изоморфизм и окраска турмалинов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 5, с. 73—83.
3. Борискин В. П., Кузьмина С. В. Особенности генезиса бирюзы Средней Азии. — В кн.: Драгоценные и цветные камни. М., 1980, с. 265—281.
4. Винокуров В. М., Гайнуллина Н. М., Низамутдинов Н. М. ЭПР ионов Fe^{3+} , Mn^{2+} и некоторых радиационных центров в цирконе. — В кн.: Магнитная и оптическая спектроскопия минералов и горных пород. Казань, 1974, с. 18—24.
5. Влияние ионов железа и хрома на окраску бериллов/ О. И. Рипинен, В. П. Солнцев, Г. Г. Лохова и др. — В кн.: Генетическая и экспериментальная минералогия, Новосибирск, 1978, с. 145—154.
6. Гранадчиков Б. Г. Отличие ограненных разноокрашенных сапфиров от их синтетических аналогов спектроскопическим методом. — Сб. трудов ВНИИЮвелирпром, Л., 1978, вып. 17, с. 89—96.
7. Грум-Гржимайло С. В. Окраска самоцветов. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1958, т. 87, вып. 2, с. 129—150.
8. Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Фрондель К. Система минералогии. Т. 3. Минералы кремнезема. М., Мир, 1966.
9. Изоморфизм $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{U}^{3+}$ и особенности сопровождающей его зарядовой компенсации в кристаллах циркона/ В. М. Винокуров, Н. М. Гайнуллина, Л. А. Евграфова и др. — Кристаллография, 1971, т. 16, № 2, с. 318—323.
10. Исследование природы окраски гелиодоров из Забайкалья/ М. Н. Таран, А. Н. Платонов, А. М. Калинин, А. С. Поваренных. — Докл. АН УССР, сер. «Б», 1978, 5, с. 415—419.
11. Киевленко Е. Я., Сенкевич Н. Н., Гаврилов А. П. Геология месторождений драгоценных камней. М., Недра, 1974.
12. Лохова Г. Г., Рипинен О. И., Вейс Н. С. Цветные характеристики бериллов, активированных ионами группы железа. — В кн.: Выращивание кристаллов бериллиевых минералов и исследование их свойств. Новосибирск, 1980, с. 35—41.
13. Марфуни А. С. Введение в физику минералов. М., Недра, 1974.
14. Марфуни А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М., Недра, 1975.
15. Минералогия и кристаллофизика ювелирных разновидностей кремнезема/ В. Г. Балакирев, Е. Я. Киевленко, Л. В. Никольская и др. — М., Недра, 1979.
16. Никольская Л. В., Самойлович М. И. Спектроскопическое изучение хризолитов различного генезиса. — Геохимия, 1977, № 4, с. 550—558.
17. Окраска ювелирных гранатов из кимберлитовых трубок Якутии/ А. Н. Платонов, М. Н. Таран, А. Д. Харьков и др. — В кн.: Конституция и свойства минералов, 1976, № 10, с. 26—37.
18. О природе окраски железосодержащих бериллов/ А. Н. Платонов, М. Н. Таран, Э. В. Польшин, О. Е. Минько. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 10, с. 54—68.
19. Оптикоспектроскопическое и колориметрическое исследование ювелирных жадитов из месторождений СССР/ В. П. Беличенко, А. Я. Вохменцев, А. Н. Платонов и др. — В кн.: Конституция и свойства минералов, 1979, № 13, с. 45—53.
20. Печкова Т. А. Системы классификации цвета. М., Всесоюз. науч.-исслед.-ин-т техническ. экспертизы, 1969.
21. Платонов А. Н. Природа окраски минералов. Киев, Наукова думка, 1976.
22. Платонов А. Н., Таран М. Н. Некоторые задачи оптической спектроскопии самоцветов. — В кн.: Вопросы региональной и генетической минералогии. Киев, 1977, с. 11—21.
23. Пишбрат К. Окраска и люминесценция минералов. М., Изд-во иностр. лит., 1959.
24. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М., Наука, 1976.
25. Смит Г. Драгоценные камни. М., Мир, 1980.
26. Ферсман А. Н. Очерки по истории камня. — Избранные труды. Т. I, М., Изд-во АН СССР, 1954.
27. Bank H. Aus der Welt der Edelsteine Pinguin-Verlag, Innsbruck, 1973.
28. Beckwith P. J., Troup G. J. The optical and infrared absorption of V^{3+} in beryl ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$). — Phys. status Solidi (a), 1973, v. 16, N 1, p. 181—186.
29. Burns R. G. Mineralogical application of crystal field theory. Cambridge, 1970.
30. Chudoba K. F. Über die Bedeutung, Entstehung und Klassifikation der Mineral-, insbesondere der Edelsteinfarben in geschichtlichen Rückblick. — Georg. O. Wild zum 22. Jan. 1969, Idar-oberstein, 1969, p. 27—40.
31. Crystal structure of natural olivines/ J. D. Birlé, G. V. Gibbs, P. B. Moore, J. V. Smith — Amer. Mineral., 1968, v. 53, N 5—6, p. 807—824.
32. Diaz J., Farach H. A., Poole C. P. J. An electron spin resonance and optical study of turquoise. — Amer. Mineral., 1971, v. 56, N 5—6, p. 773—781.
33. Farrel E. F., Newham R. E. Crystal-field spectra of chrysoberyl, alexandrite, peridot and sinhalite. — Amer. Mineral., 1965, v. 50, No 11—12, p. 1972—1981.
34. Ferguson J., Fielding P. E. The origins of the colours of natural yellow, blue and green sapphires. — Aust. J. Chem., 1972, v. 25, N 7, p. 1371—1385.
35. Gübelin E. Where gemstone research stands today. — Pap. and Proc. IX Gen. Meet. IMA 1974, Stuttgart, 1975, p. 501—513.
36. Kimbler F. S., Haynes P. E. An occurrence of red beryl in the Black Range, New Mexico. — N. Mex. Geol., 1980, v. 2, N 1, p. 15—16.
37. Lechebusch R. Chemical composition and colour of tourmalines from Darre Pech (Nuristan, Afghanistan). — N. Jb. Miner. Abh., 1978, v. 133, N 1, p. 53—70.
38. Liddocot R. T. Handbook of Gem Identification. 12 th ed. Gemological Institute of America, 1981.
39. Nassau K. Gems made by man. Chilton Book Company Radnor, Pennsylvania, 1980.
40. Read P. G. Visual colorimetry and comparison grading. — J. Gemmol., 1980, v. 17, N 1, p. 29—42.
41. Schmetzer K., Bank H. Explanation of the absorption spectra of natural and synthetic Fe^{2+} and Ti^{3+} -containing corundums. — N. Jb. Miner. Abh., 1980, v. 139, N 2, p. 216—225.
42. Schmetzer K., Bank H. The colour of natural corundum. — N. Jb. Miner. Mh., 1981, N 2, p. 56—68.
43. Schmetzer K., Bank H., Gübelin E. The alexandrite effect in minerals: chrysoberyl, garnet, corundum, fluorite. — N. Jb. Miner. Abh., 1980, v. 138, N 2, p. 147—164.
44. Schubnel H. J. Contribution à l'étude des pierres précieuses et autres gemmes. — Thèse doct. Univ. Paris, 1972.
45. Smith G. A reassessment of the role of iron in the 5000—30000 cm^{-1} region of the electronic absorption spectra of tourmaline. — Phys. Chem. Minerals, 1978, v. 3, N 4, p. 343—373.
46. Smith G. Evidence for absorption by exchange-coupled $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ pairs in the near infra-red spectra of minerals. — Phys. Chem. Minerals, 1978, v. 3, N 4, p. 375—383.
47. The optical absorption spectra of tourmaline: importance of charge-transfer processes/ G. H. Faye, P. G. Manning, J. R. Gosselin, R. J. Tremblay — Canad. Mineral., 1974, v. 12, N 6, p. 370—380.
48. Webster R. Gems. Their sources description and identification. London, 1975.
49. Wright W. D. The measurement of colour. London, Adam Hilger Ltd., 1969.
50. Yu R. M. Gemmological colorimetry — J. Gemmol., 1978, v. 16, N 4, p. 259—269.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Общие сведения об окраске драгоценных камней	5
Краткая история изучения окраски драгоценных камней	5
Современные представления о природе окраски минералов	7
Геммологическая колориметрия	18
Классификация драгоценных камней	26
Корунды. Рубин и сапфиры	28
Бериллы	42
Изумруд	55
Хризоберилл	62
Жадеит	67
Шпинель	71
Топазы	78
Гранаты	88
Турмалины	109
Сподумены	119
Цирконы	132
Бирюза	138
Хризолит	140
Лазурит	149
Кварц	150
Искусственное изменение окраски самоцветов	159
Пропитка и химические реакции	161
Термообработка	164
Ионизирующее облучение	168
Значение окраски самоцветов для их идентификации	173
Список литературы	194

Алексей Николаевич Платонов
Михаил Николаевич Таран
Владимир Сергеевич Балицкий

ПРИРОДА ОКРАСКИ САМОЦВЕТОВ

Редактор издательства *А. М. Поспелова*
 Обложка художника *В. В. Евдокимова*
 Художественный редактор *Е. Л. Юрковская*
 Технический редактор *Л. С. Гладкова*
 Корректор *Н. А. Громова*
 ИБ № 5080

Сдано в набор 09.08.83. Подписано в печать 31.10.83. Т-20351
 Формат 60×90^{1/16} Бумага типографская № 2 Гарнитура
 «Литературная» Печать высокая Усл. печ. л. 12,5 Усл. кр.-отт.
 12,88 Уч.-изд. л. 13,8 Тираж 15 500 экз. Заказ 642/9023-14
 Цена 85 коп.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», 103633, Москва,
 К-12, Третьяковский проезд, 1/19

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома
 при Государственном комитете СССР по делам издательств,
 полиграфии и книжной торговли.
 109083, Москва, Ж-88, Южнопортовая ул., 24.