

С. В. ГРУМ-ГРЖИМАЙЛО

РОЗОВАЯ ОКРАСКА ТУРМАЛИНОВ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 23 IV 1948)

В статье приведены данные по поглощению в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра розовых турмалинов различных оттенков и розовых участков полихромных турмалинов месторождения Борщевочного края. Образцы были переданы нам

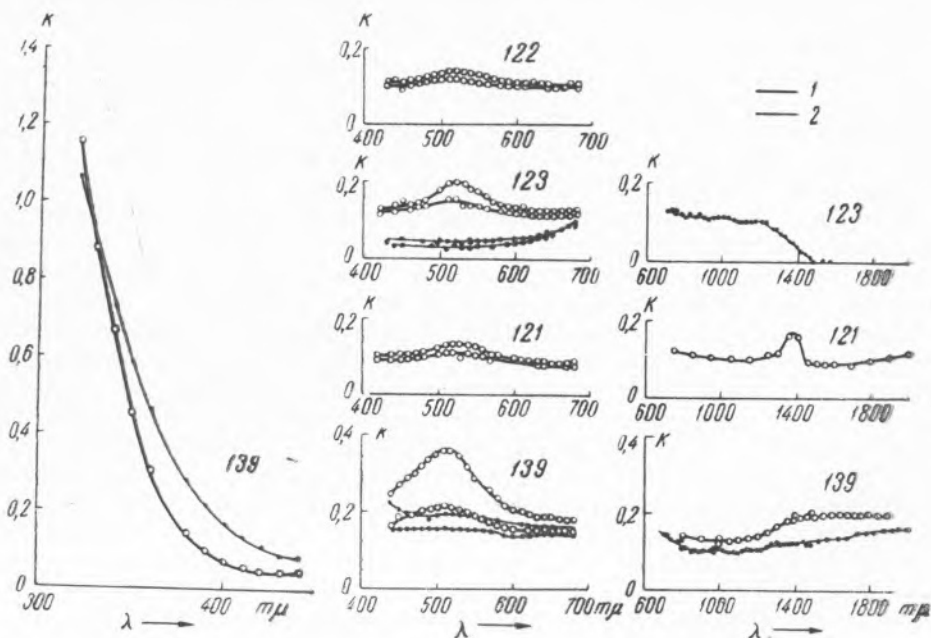


Рис. 1. Кривые спектрального поглощения розовых (1) и бесцветных участков (2) турмалинов. Цифры у кривых — номера образцов

трестом «Русские Самоцветы» (номера поставлены по нашей коллекции). На основании произведенных исследований высказано предположение, могущее объяснить процесс обесцвечивания турмалинов при нагревании, и произведено сопоставление интенсивности окраски турмалинов с данным спектрального анализа.

§ 1. Кривые спектрального поглощения розовых турмалинов. Измерение спектрального поглощения в видимой части спектра производилось в поляризованном свете на объективном спектрофотометре; в инфракрасной и ультрафиолетовой частях спектра измерено суммарное поглощение обеих волн на спектрофотометре

Бекмана ⁽¹⁾ и стеклянном монохроматоре с термоэлементом*. Кроме того, были сделаны снимки спектров плеохроизма на кварцевом спектрографе Фюсса (средняя модель) со вставленной в коллиматор кварцевой призмой Волластона. Эта призма давала два изображения спектра от одного и того же места образца: одно — поляризованное в горизонтальной плоскости, другое — в вертикальной. Благодаря этому можно судить об абсорбции обеих волн в отдельности для каждого места образца.

На рис. 1 приведены кривые спектрального поглощения для некоторых исследованных нами образцов турмалина; по оси абсцисс отложены длины волн в μ (для видимой и не видимой областей спектра взяты разные масштабы), по оси ординат — коэффициент погашения K , отнесенный к миллиметру толщины образца в одном и том же масштабе для всех кривых. Поправки на потерю света при отражении от поверхности образца не вводились.

Все исследованные нами образцы имеют в видимом спектре характерную кривую спектрального поглощения с максимумом в зеленой части спектра, причем избирательное поглощение резко выражено для обыкновенной волны (K_{ω}), чем для необыкновенной (K_{ϵ}). Характерный вид кривой поглощения для всех измеренных образцов достаточно убедительно свидетельствует, что розовая окраска турмалина вызывается присутствием в кристалле трехвалентного марганца в шестерной координации ⁽²⁾.

Сопоставление кривой поглощения для розовых турмалинов с кривыми для стекол, содержащих Mn^{3+} , показывает, что в ультрафиолетовой и видимой частях спектра они сходны друг с другом: они имеют один максимум поглощения в видимой области и не имеют максимумов в ультрафиолетовой области спектра ⁽²⁾.

В отличие от стекол, содержащих марганец, пропускающих инфракрасные лучи, измеренные образцы розовых турмалинов их частично поглощают (рис. 1). Возможно, что это поглощение обусловливается наличием в турмалине ионов железа и других элементов.

Следует отметить, что область пропускания в инфракрасной области спектра розового участка турмалина 121 и 139 распространяется дальше, чем бесцветного участка образца 121. Последний не имеет максимума поглощения в исследованной инфракрасной области спектра. Кривая поглощения розового участка образца 121 (рис. 1) имеет узкий максимум поглощения около 1350 μ . Из-за отсутствия данных по исследованию минералов в инфракрасной части спектра трудно установить, чем вызван этот максимум.

§ 2. Об окраске турмалинов, содержащих различное количество марганца. В розовых турмалинах отсутствует зависимость интенсивности окраски от содержания в них марганца, как мы это наблюдаем у других минералов, содержащих, например, хром ⁽²⁾. Это следует из сопоставления данных спектрального анализа наших образцов, приведенных в статье Т. Н. Агафоновой ⁽³⁾, с интенсивностью окраски турмалинов (рис. 1). Из этого сопоставления следует, что образцы 121 и 122 одинаково интенсивно окрашены, хотя образец 122 содержит почти в 7 раз больше марганца, чем образец 121. Бесцветные участки турмалина 121 и 123 (табл. 1) богаче марганцем, чем розовые. В них вместе с тем больше железа.

Отсутствие связи между окраской и процентным содержанием марганца может быть объяснено тем, что марганец входит в турмалин в разных степенях окисления. Здесь напрашивается аналогия со стеклом. Как известно, в стекла, имеющие большое количество железа,

* Измерения производились в Государственном оптическом институте.

марганец входит в виде MnO , а поэтому они очень слабо окрашены, так как стекла с двухвалентным марганцем имеют слабо-желтый цвет, в то время как стекла, содержащие трехвалентный марганец, яркорозового цвета (4).

На основании вышеизложенного можно предположить, что если в растворе, из которого кристаллизуется розовый турмалин, увеличивается концентрация железа, то трехвалентный марганец может перейти в двухвалентный*, и тогда окраска турмалина пропадает. Этим можно объяснить, что в турмалинах рядом с розовыми участками часто встречаются бесцветные.

Отметим, что, в отличие от видимой части спектра, в ультрафиолетовой бесцветные образцы поглощают больше, чем розовые. В табл. 1 мы приводим данные исследования плеохроизма разных участков турмалина в ультрафиолетовом спектре на кварцевом спектрографе Фюсса. По полученным снимкам можно ориентировочно установить границу полного поглощения обыкновенной и необыкновенной волны. Разница в этих границах характеризует качественно величину их плеохроизма (см. табл. 1, где приведены ориенти-

* Следует отметить, что закись марганца имеет характерную оранжевую люминесценцию, которая полностью отсутствует в исследованных нами образцах турмалинов и которой также нет в обесцвеченных образцах. Это может быть объяснено присутствием в турмалинах железа (железо, как известно, тушит люминесценцию).

Таблица 1

№ образцов	Описание кристаллов	Цвет исследованного участка	Граница поглощения (λ в μ)		Величина плеохроизма		Толщина образца d	Показатели преломления		Данные спектрального анализа в %	
			ω	ϵ	в у-ф. области	в видимой области $K_{\omega}-K_{\epsilon}$		N_{ω}	N_{ϵ}	Mn	Fe
122	Полухромный, без трещин	Светлорозовый Светлорозовый (край) (середины) Бесцветный * Различные участки, однако- во окрашенные	275	252	23	0,25	1,03	1,6381	1,6209	0,4	0,2
121	Полухромный, сильно трещиноватый		315	270	45	0,25	2,47	1,6414	1,6217	0,06	0,1
			343	332	11	—	2,47	1,6414 { 1,6395 { 1,6384 { 1,6381	1,6217 1,6211* 1,6213 1,6220	0,3	0,3
120	Розово-коричневый, интенсивно окрашенный, без трещин	Светлорозовый Бесцветный Фиол.-розовый	353	325	28	—	1,79	1,6381	1,6201	0,2	0,1
123	Бесцветно-розовый, без трещин		250	237	19	0,5	1,03	1,6420	1,6249	0,5	0,1
139	Полухромный, сильно трещиноватый		272	253	13	0,1 1,5	0,98 1,97	1,6383 1,6395	1,6207 1,6221	0,6	0,2
139	Обесцвеченный, нагрет 400°	Фиол.-розовый участок, ставший слабожелтым				0,4	1,80	1,6395	1,6223		

* Измерен в бесцветном участке, переходящем в светлорозовый.

ровочные данные для розовых и бесцветных участков турмалина). Как видно из табл. 1, бесцветные участки турмалина 121 и 123 значительно менее прозрачны в ультрафиолетовом спектре, чем расположенные рядом более плеохроичные розовые участки.

§ 3. Об обесцвечивании розового турмалина. При нагревании розовых турмалинов до определенной температуры, характерной для каждого образца, они обесцвечиваются, максимумы на кривой в видимой части спектра исчезают.

Приводим данные исследования двух пластинок, вырезанных параллельно оптической оси из одного и того же фиолетово-розового участка полихромного турмалина 139. Один образец измерялся ненагретый, другой — обесцвеченный нагреванием. Этот образец после нагревания до 400°C полностью потерял свою розовую окраску. Он стал слабожелтым (почти совершенно бесцветным). Количество трещин при нагревании образца не увеличилось. Максимум в зеленой части спектра полностью исчез, хотя и остался слабый плеохроизм по всей видимой части спектра (рис. 1). В инфракрасных лучах обесцвеченный кристалл стал более прозрачным, в ультрафиолетовых лучах, наоборот, менее прозрачным.

Все сказанное позволяет высказать предположение, что при нагревании до определенной температуры происходит изменение валентности ионов марганца и железа, а именно, $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MnO}$ одновременно с переходом $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$, что и вызывает исчезновение розовой окраски. Это тем более правдоподобно, что красящая способность для железа во много раз меньше, чем для марганца. Так например, стекла, в которых под влиянием железа марганец переходит в закись марганца одновременно с переходом закиси железа в окись становятся мало окрашенными. Уменьшение прозрачности в ультрафиолетовых лучах розовых турмалинов при их нагревании и меньшая прозрачность бесцветных участков, расположенных рядом с розовыми в исследованных нами кристаллах, может, повидимому тоже, по аналогии с окрашенными стеклами, служить лишним подтверждением того, что в бесцветных участках турмалина железо входит в виде Fe_2O_3 , менее прозрачном в ультрафиолетовых лучах, чем FeO .

Т. Н. Агафонова⁽³⁾ приводит данные химических анализов трех розовых турмалинов Борщевочного кряжа, согласно которым в одном из них отсутствует Fe_2O_3 и железо входит только в виде закиси; в двух других количество FeO значительно больше Fe_2O_3 , что также подтверждает сказанное.

§ 4. Показатели преломления розовых турмалинов. В табл. 1 приведены показатели преломления исследованных турмалинов, измеренные на кристаллрефрактометре с точностью до $\pm 0,0005$. Они близки к показателю преломления рубелита, для которого, согласно литературным данным, $N_{\omega} = 1,642$, $N_{\epsilon} = 1,624$ (5).

Сопоставление величин K , характеризующих интенсивность окраски, и величины $K_{\omega} - K_{\epsilon}$ (табл. 1), характеризующей плеохроизм турмалина для максимума кривой, с данными спектрального анализа этих образцов указывает на отсутствие связи показателя преломления с интенсивностью окраски и количеством марганца и железа, находящегося в турмалинах.

Институт кристаллографии
Академии Наук СССР

Поступило
31 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Cury Beckman, JOSA, 31, 682 (1941). ² С. В. Грум-Гржимайло, Зап. Всеросс. минерал. об-ва, № 2, 89 (1945). ³ Т. Н. Агафонова, ДАН, 55, № 9 (1947). ⁴ W. Beyl и W. S. Titter, Sprechsaal, 68, № 8, 114 (1935). ⁵ Е. Ларсен и Г. Берман, Определение прозрачных минералов под микроскопом, 1947.