

УДК 549.08

М.М. Таран, доктор геолого-мінералогічних наук

ІГМР ім. М.П. Семененко НАН України

Є.В. Науменко

Національний науково-природничий музей НАН України

Ювелірні турмаліни увітового складу з родовища Брумадо (Бразилія): оптико-спектроскопічне вивчення

Методами оптичної спектроскопії та мікрозондового аналізу вивчені три різноокрашених турмаліни переважно увітового складу з родовища Брумадо (Бразилія, шт. Баїа) – світло-зелений, коричнево-жовтий та темно-червоний. За даними мікрозондового аналізу з іонів-хромофорів в вивчених зразках достатньою для окрашування концентрацією присутні лише ванадій та залізо. Окраска та плеохроїзм залежать від відносного вмісту та валентності цих іонів-хромофорів. В частині, світло-зелена окраска обумовлена переважно іонами V^{3+} , які займають октаедричні Y-позиції структури турмаліни. Поява коричнево-жовтої окраски обумовлена сумарним впливом іонів V^{3+} , Fe^{2+} та Fe^{3+} . Останні два в доповнення до смуг іонів V^{3+} викликають появу смуг поглинання обмінно-зв'язаних пар $[Y]Fe^{2+} - [Y]Fe^{3+}$ та збільшення інтенсивності короткохвильового краю поглинання, швидше за все обумовленого електронними переходами з переносом заряду типу $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$. Темно-червона окраска обумовлена високою концентрацією приміси заліза переважно в формі обмінно-зв'язаних пар $[Y]Fe^{3+} - [Y]Fe^{3+}$. З порівняння отриманих оптичних спектрів поглинання вивчених увітов з літературними даними можна зробити висновок, що всі іони-хромофори – V^{3+} , Fe^{2+} та Fe^{3+} – входять виключно в Y-позиції структури турмаліни, незважаючи на те, що в них частину іонів Mg^{2+} займають менші та більш правильні октаедричні Z-позиції і, згідно з поширеним в природних силікатах Mg , Fe^{3+} -розподілом по нееквівалентним структурним позиціям, вони могли б там частково замінюватися, принаймні, іонами Fe^{2+} , однак цього не відбувається.

Three color varieties of tourmaline of predominantly uvite compositions from Brumado deposit (Bahia, Brasil), light-green, brownish-yellow and dark-red, were investigated by the methods of optical spectroscopy and microprobe analysis. In the samples studied from chromophore ions only vanadium and iron are present in the amounts high enough to generate the coloration. Thus, the light-green color is caused by V^{3+} , which occupies the octahedral Y-sites of the tourmaline structure. The appearing of the brownish-yellow color is caused by a combined influence of V^{3+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} . The two latter in addition to the bands of V^{3+} cause the appearance of the absorption bands of the exchange-coupled $[Y]Fe^{2+} - [Y]Fe^{3+}$ pairs, whereas the intensification of the short-wavelength absorption edge is very likely due to electronic charge-transfer transitions of $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ type. The dark-red color is caused by high content of iron admixture mainly in form of the exchange-coupled $[Y]Fe^{3+} - [Y]Fe^{3+}$ pairs. From comparison of the obtained optical absorption spectra with literature data one can arrive to the conclusion that all chromophore ions, V^{3+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} , enter only into Y-sites of the tourmaline structure in spite of the fact that a part of Mg^{2+} occupies the smaller and more regular octahedral Z-sites and, in accordance with abundant in natural silicates Mg , Fe^{3+} -distribution, they could be partly substituted, at least, by Fe^{2+} , but this is not the case.

Вступ. Увіт – турмалін з кристалохімічною формулою $\text{CaMg}_3\text{Al}_5\text{Mg}(\text{BO}_3)_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{OH})_4$ – є досить рідкісним крайнім членом мінералів групи турмаліну. І, як і переважна більшість інших природних турмалінів, він ніколи не зустрічається в чистому вигляді: в зразках, які формально відносять до увітів, вміст увітового мінералу насправді не перевищував 80 %. За своїм хімічним складом увіти характеризуються, перш за все, високим вмістом кальцію (в структурній позиції X), через що згідно з існуючою класифікацією увіти віднесені до групи кальцієвих турмалінів (Henry et al. 2011). Крім того, порівняно з більшістю турмалінів інших типів, в увітах має місце надлишок магнію і дефіцит алюмінію, що призводить до часткового входження Mg^{2+} в октаедричну структурну позицію Z, яка в більшості турмалінів зазвичай заповнена тривалентними катіонами Al^{3+} , рідше – V^{3+} і Cr^{3+} . Як домішок в увітах відзначають залізо, як вважається, переважно у двовалентній формі. Тому нерідко кристалохімічну формулу увіту пишуть ще як $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Al}_5\text{Mg}(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$, тим самим зазначаючи, що двовалентне залізо заміщує іони Mg в октаедричних Y-позиціях структури, хоча будь-яке експериментальне підтвердження такого розподілення Fe^{2+} між нееквівалентними структурними позиціями Y і Z нам невідоме. За морфологією турмаліни увітового складу відрізняються від інших турмалінів сплющеною, майже табличастою формою і розвинутими на цьому тлі гранями тригональної піраміди.

Серед найбільш відомих провінцій, де встановлені турмаліни увітового складу, варто відзначити, перш за все, провінцію Ува в Шрі-Ланці, де такі турмаліни були вперше знайдені ще в 1929 р., і від якої, власне, походить сама назва мінералу – «увіт». Зараз найчастіше згадуваними стосовно цього є штати Параїба, Мінас-Жераїс і Байя в Бразилії. Зокрема, різноманітні за забарвленням (від блідо-зелених до темно-червоних) кристали увіту знаходять на родовищі Брумадо в шт. Байя [5]. Крім того, описані увіти з Мадагаскару [9] і Росії (Ліповка, Урал) [2]. Увіти з Мадагаскару і Бразилії часто представлені кристалами ювелірної якості і використовуються для огранки, а дрібні і

менш досконалі зразки – як колекційний матеріал. Однак, оскільки кристали переважно увітового складу є досить рідкісним представником природних твердих розчинів, які формують широке розмаїття мінералів групи турмаліну, вони є відносно мало вивченими, в тому числі і спектроскопічними методами. У зв'язку з цим нами були вивчені хімічний склад і поляризовані оптичні спектри поглинання трьох ювелірних за якістю рівномірно забарвлених турмалінів з родовища Брумадо (Бразилія) – зеленого (№ 1), жовтувато-коричневого (№ 2) і густо-червоного (№ 3), придбаних на ринку мінералів як увіти.

Зразки і методи дослідження. Для оптико-спектроскопічного дослідження зразки № 1–3 були виготовлені у вигляді полірованих з обох боків плоскопаралельних пластинок, орієнтованих паралельно кристалографічній осі c, що давало можливість вимірювати поляризовані спектри в орієнтації $E \perp c$ і $E \parallel c$. Товщина зразків (у мм) становила 1,21, 0,71 і 1,54, відповідно. Для більш ретельного вимірювання в короткохвильовій частині спектра (350–400 нм) зразок № 3 був додатково стоншений до товщини 0,30 мм. Орієнтація зразків контролювалася методом коноскопічних фігур у поляризаційному мікроскопі. В усіх випадках її відхилення не перевищувало 5°. Поляризовані оптичні спектри поглинання в діапазоні 350–1800 нм (~ 28570 – 5556 см^{-1}) вимірювали на оригінальному однопроменевому мікроспектрофотометрі, конструкція якого і процедура вимірювання спектрів поглинання за однопроменевою схемою описані, наприклад, в роботі [12].

Хімічний склад був вивчений на тих самих зразках на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі JSM-6700F з енергодисперсійним рентгівським спектрометром JED-2300 так, як це описано в роботі [10].

Результати та їхнє обговорення. Дані мікрозондового аналізу свідчать про достатньо гомогенний характер хімічного складу вивчених зразків. Усереднені результати вимірів у п'яти різних точках кожного зразка наведено в таблиці 1. Як витікає з таблиці, всі три турмаліни мають переважно увітовий склад. Дійсно, за величиною кристало-

хімічних коефіцієнтів вміст кальцію в них перевищує вміст натрію (вміст літію не визначався), вміст алюмінію менше шести, а вміст Mg більше трьох. Можна стверджувати, що всі три турмаліни, № 1, 2 і 3, мають переважно увіт-дравітовий склад, де вміст увіту сягає близько 60, 70 і 80 % відповідно. З іонів-хромофорів (іонів перехідних металів першого перехідного періоду або, як їх ще називають за особливостями електронної структури, $3d^N$ -іонів) у відчутних для забарвлення і проявлення в оптичних спектрах поглинання концентраціях є лише ванадій і залізо. Вміст інших перехідних металів, в цьому випадку Cr і Mn, є значно нижчим.

Поляризований оптичний спектр поглинання зразка № 1 наведено на рис. 1¹. У видимому діапазоні в ньому проявляються дві широкі смуги поглинання ν_1 і ν_2 з максимумами біля 16400 і 22600 см^{-1} , накладеними на інтенсивний дихроїчний ($E \perp c \gg E \parallel c$) короткохвильовий край поглинання. Завдяки сформованому смугами ν_1 і ν_2 і краєм поглинання «вікна» пропускання з максимумом в області біля 19000 см^{-1} вони зумовлюють появу зеленого забарвлення більш інтенсивного при $E \perp c$ і слабшого в поляризації $E \parallel c$. Певне уявлення про забарвлення зразка в різних поляризаціях дають навічені на рисунку кольорові вставки, які представляють web-кольори системи Hex, розрахованих з оптичних спектрів пропускання при освітленні зразка на просвіт поляризованим світлом стандартного джерела освітлення MKO 1931 C [1], що імітує розсіяне денне світло.

Енергія смуг ν_1 і ν_2 , а також їхня відносна інтенсивність у різних поляризаціях свідчить про те, що вони зумовлені дозволеними за спіном електронними переходами ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$ і ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ в іонах V^{3+} , які займають октаедричні Y-позиції структури турмаліну. Аналогічні за енергією та іншими характеристиками смуги поглинання були встановлені в спектрах інших ванадійвмісних турмалінів з Мадагаскару [9], Австрії [4] і Танзанії [10]. Окрім іншого, характерною рисою таких спектрів є повна відсутність у них тонкої $E \perp c$ -поляризованої лінії поглинання біля $\sim 14620 \text{ см}^{-1}$ (R-лінії), яка в

¹Схожий за загальною конфігурацією і енергією смуг ν_1 і ν_2 іонів V^{3+} неполяризований спектр поглинання зеленого увіту з цього самого родовища також був описаний в роботі [7].

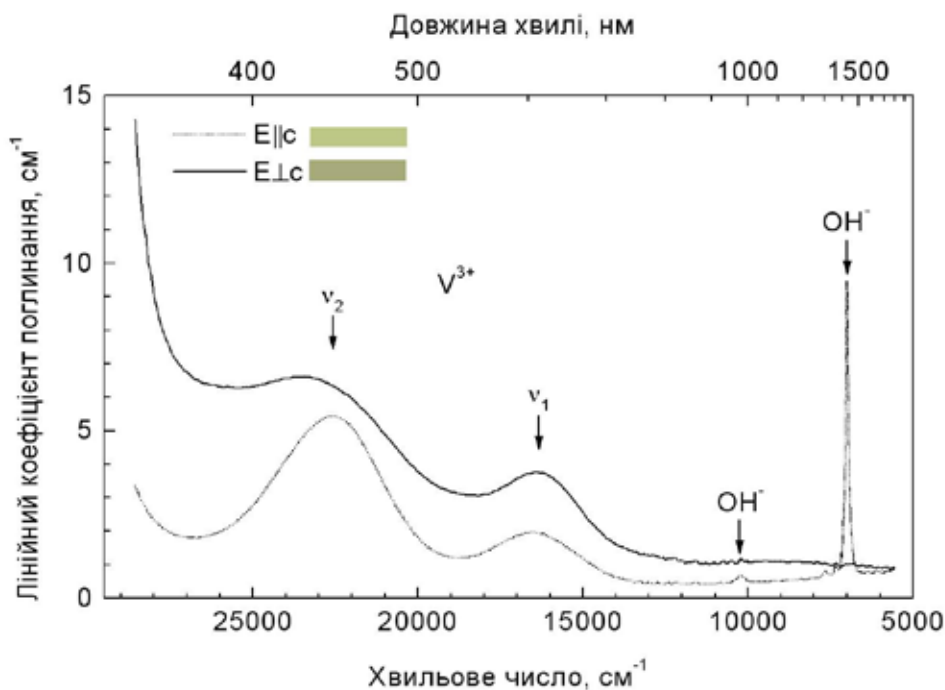


Рисунок 1. Поляризований спектр поглинання турмаліну № 1. Кольорові вставки представляють web-кольори системи Нех, які розраховані з оптичних спектрів пропускання при реальній товщині зразка 1,21 мм і освітленні на просвіт поляризованим світлом стандартного джерела освітлення МКО 1931 [1], що імітує розсіяне денне світло

спектрах збагачених хромом турмалінів зумовлена забороненим за спіном електронним переходом ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ в іонах Cr^{3+} в октаедричних Y-позиціях структури [10]. Ця обставина цілком узгоджується з низьким вмістом хрому в цьому зразку (табл. 1).

Серія вузьких E||c-поляризованих ліній поглинання в ближній ІЧ-області спектра (найбільш інтенсивна компонента проявляється біля ~ 7000 cm^{-1}) є, безумовно, першим обертоном валентних коливань ОН-груп. Другий обертоном таких коливань проявляється в E⊥c-поляризації у вигляді набагато слабшої лінії біля ~ 10220 cm^{-1} .

Відзначимо відсутність у ближній ІЧ-області спектра турмаліну № 1 широких смуг поглинання біля ~ 14000 і ~ 9000 cm^{-1} , пов'язаних з іонами заліза (напр. [3]), що в цілому добре узгоджується з найнижчою концентрацією цього елемента в зразку № 1 порівняно з двома іншими (табл. 1).

ІЧ-смуги поглинання, пов'язані з домішкою заліза, разом зі згадуваними вище смугами ν_1 і ν_2 іонів V^{3+} і лініями поглинання, зумовленими першим і другим обертонами валентних коливань ОН-груп, чітко проявляються в спектрі зразка № 2 (рис. 2), в якому концентрація іонів заліза десь вчетверо вища, ніж

у зразку № 1 (табл. 1). Як видно із зіставлення рисунків 1 і 2, на відміну від низькозалізного зразка № 1 у спектрі турмаліну № 2 додатково присутні дві широкі E⊥c-поляризовані смуги з максимумами біля 13800 і 9100 cm^{-1} , які зумовлені електронними переходами в обмінно-зв'язаних парах $Fe^{2+} - Fe^{3+}$, утворених різновалентними іонами заліза, що займають суміжні октаедричні позиції структури. Такі смуги є характерними і (часто) найбільш інтенсивними особливостями в оптичних спектрах поглинання залізовмісних турмалінів різних типів. До речі, їхня E⊥c-поляризація в спектрі на рис. 2 свідчить про те, що Fe^{2+} і Fe^{3+} іони у вивченому зразку № 2 займають суміжні октаедричні Y-позиції структури, оскільки в такому випадку вектор електричного поля \vec{E} поляризованого електромагнітного випромінювання коливається саме паралельно зв'язку $[Y]Fe^{2+} - [Y]Fe^{3+}$. Слід також зазначити, що в спектрі на рис. 2 смуги поглинання, про які йдеться, за своєю енергією дуже близькі до таких у спектрах інших залізовмісних турмалінів, де вони зумовлені іонами Fe^{2+} і Fe^{3+} в сусідніх Y-позиціях структури. Це також підтримує наше припущення, що в увітах іони Fe^{2+} також заміщують іони магнію в цих структурних позиціях.

Окрім смуг обмінно-зв'язаних пар $[Y]Fe^{2+} - [Y]Fe^{3+}$, домішок заліза дає суттєвий внесок і в короткохвильовий край поглинання, який у зразку № 2 (рис. 2) є значно інтенсивнішим, ніж в зразку № 1 (рис. 1). Згідно з існуючою інтерпретацією [3], короткохвильовий край поглинання в оптичних спектрах природних оксидів, силікатів й інших кисеньвмісних мінералів представляє собою «хвіст» дуже інтенсивних і широких УФ-смуг поглинання, зумовлених електронними переходами з переносом заряду типу ліганд-метал. Зазвичай, найбільш суттєвий внесок в його інтенсивність вносять іони Fe^{3+} (УФ-смуги переносу заряду $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ [3]), що загалом узгоджується зі значно вищою концентрацією заліза в зразку № 2 порівняно зі зразком № 1. Короткохвильовий край зумовлює поглинання світла в короткохвильовій частині видимого діапазону, що в результаті призводить до зростання інтенсивності забарвлення і появи в ньому бурих відтінків і сильного дихроїзму, як це видно з кольорових вставок на рис. 2.

Зовсім інший за типом спектра є темно-червоний високозалістий турмалін № 3 (рис. 3). На тлі сильно дихроїчного (E⊥c \gg E||c) інтенсивного короткохвильового краю поглинання в ньому проявляється серія широких переважно

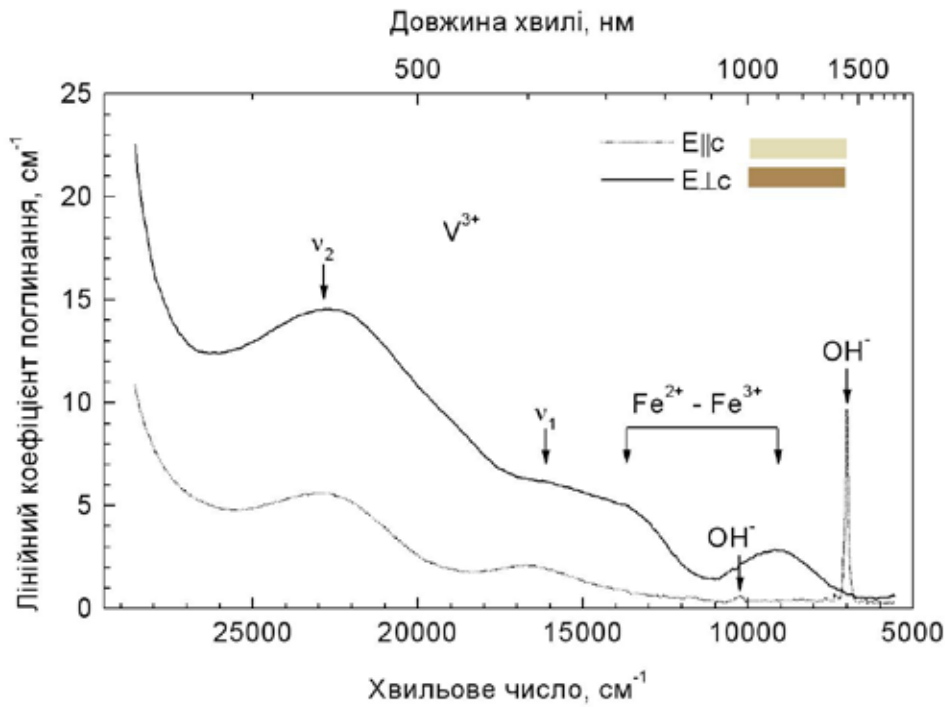


Рисунок 2. Поляризований спектр поглинання турмаліну № 2. Кольорові вставки представляють web-кольори системи Нех, які розраховані з оптичних спектрів пропускання при реальній товщині зразка 0,71 мм і освітленні на просвіт поляризованим світлом стандартного джерела освітлення МКО 1931 [1], що імітує розсіяне денне світло

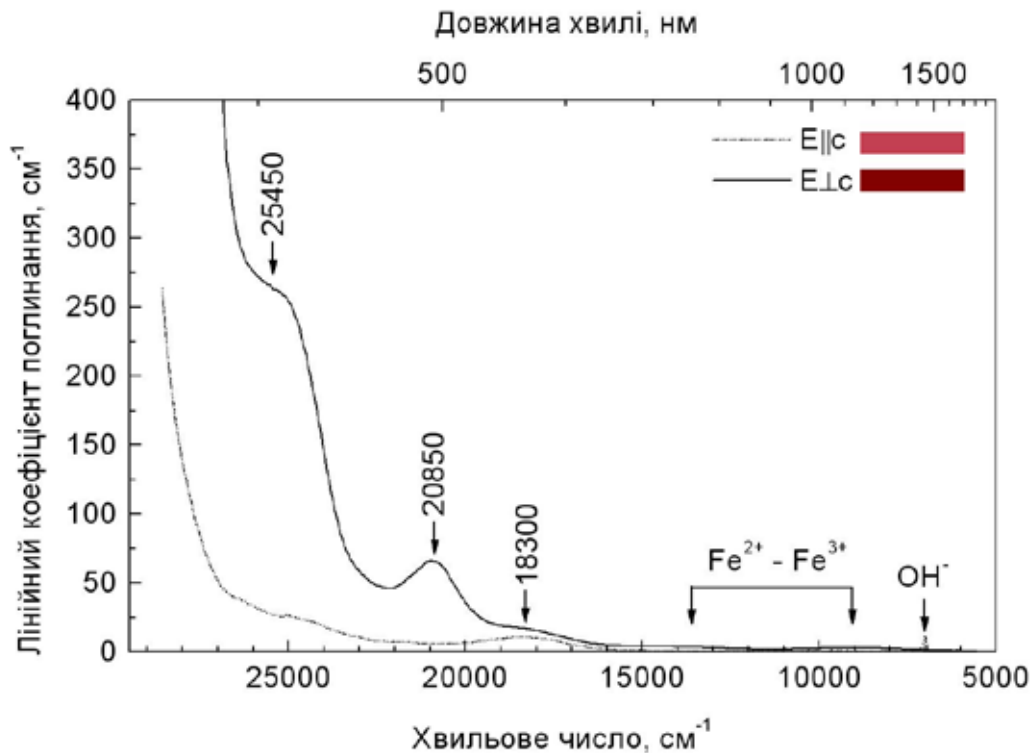


Рисунок 3. Поляризований спектр поглинання турмаліну № 3. Кольорові вставки представляють web-кольори системи Нех, які розраховані з оптичних спектрів пропускання при реальній товщині зразка 1,54 мм і освітленні на просвіт поляризованим світлом стандартного джерела освітлення МКО 1931 [1], що імітує розсіяне денне світло

E_{\perp} -поляризованих смуг з максимумами біля 18300, 20850 і 25450 cm^{-1} , що зумовлює появу червоного забарвлення і сильного дихроїзму. Як видно з кольорових вставок для розрахованих зі спектрів Нех-кольорів при товщині зразка 1,54 мм, зразок № 3 має червоне забарвлення в поляризації E_{\parallel} і темно-червоне в поляризації E_{\perp} . Зазначимо, що близький за загальною конфігурацією спектр ми спостерігали також в червоному залізистому оксі-дравіті з Інгусеро Самбу (Танзанія) [10]. Крім того, схожий спектр має і збагачений залізом оксі-дравіт з родовища Осарара в Кенії [8, 13].

В усіх вищезгаданих публікаціях автори одноставні у висновку про те, що смуги поглинання в спектрах залізистих оксі-дравітів із Осарари і Інгусеро Самбу зумовлені електронними переходами в обмінно-зв'язаних парах іонів Fe^{3+} , що займають сусідні октаедричні Y-позиції структури турмаліну. З цього ми робимо

висновок, що смуги біля 18300, 20850 і 25450 cm^{-1} в спектрі вивченого червоного увіту із Брумадо мають таку саму природу. Та обставина, що їхні енергії все ж дещо вищі за енергії аналогічних смуг поглинання в оксі-дравітах, свідчить про те, що в увіті параметри кристалічного поля іонів ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ і ступінь іонності-ковалентності хімічного зв'язку відрізняється від таких у дравітах. Зазначимо також, що в спектрі увіту № 3 із Брумадо в ближній ІЧ-області спектра проявляються аналогічні за енергією, формою, шириною й інтенсивністю смуги пар Fe^{2+} і Fe^{3+} та іонів гідроксилу OH^- , як і в увіті № 2 на рис. 2, але на рис. 3 їх майже не видно через зовсім інший масштаб за віссю ординат.

На завершення слід зазначити, що в оптичних спектрах поглинання вивчених увітів з родовища Брумадо (Байя, Бразилія) смуги поглинання, зумовлені присутністю в структурі іонів V^{3+} , Fe^{2+} і Fe^{3+} , за енергією, поляризацією та ін-

шими характеристиками досить близькі до таких в турмалінах іншого складу (дравітах, ельбаїтах та ін.), що свідчить про те, що в увітах ці хромофорні іони входять також в більші за розмірами Y-позиції структури, незважаючи на те, що в них частина іонів Mg^{2+} займає менші і більш правильні октаедричні Z-позиції, і, формально, вони б могли там частково заміщатися принаймні іонами Fe^{2+} . Однак такого, згідно з нашими даними, не відбувається. Зауважимо, що в мінералах розподілення іонів Fe^{2+} по нееквівалентних октаедричних структурних позиціях, зайнятих іонами Mg^{2+} , є досить розповсюдженим явищем, яке широко використовують для оцінки РТ-параметрів кристалізації і наступної термічної історії Mg, Fe-силікатів і гірських порід, що їх вміщують, однак в увітах, схоже, іони заліза, як Fe^{2+} , так і Fe^{3+} , займають виключно Y-позиції структури.

Таблиця 1. Хімічний склад турмалінів № 1–3 в перерахунку на кристалохімічні коефіцієнти

№ зразка	Кристалохімічні коефіцієнти												
	Si	Ti	Al	Cr	V	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	Cu	B*	OH*
1	5.908	0.053	5.774	0.010	0.049	0.014	0.004	3.163	0.475	0.334	0.009	2.999	3.999
2	5.992	0.065	5.352	0.012	0.037	0.043	0.003	3.523	0.568	0.285	0.007	2.999	3.999
3	6.062	0.038	4.902	0.008	0.002	0.472	0.000	3.657	0.735	0.110	0.012	3.000	4.000

*Розраховано за стехіометрією.

Автори висловлюють подяку О.А. Вишневському за проведення мікросондових досліджень хімічного складу вивчених турмалінів.

Використана література

1. Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике. – М.: Мир, 1978. – 592 с.
2. Пеков И.В., Меметова Л.Р. Минералы гранитных пегматитов Липовки, Средний Урал. Минералогический Альманах, том 13, выпуск 1, 2008. М., Стр. 7–44.
3. Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. Природа окраски самоцветов. – М.: Недра, 1984. – 196 с.
4. Ertl, A., Rossman, G.R., Hughes, J.M., Chi Ma and Brandstatter, F. (2008) V3+-bearing, Mg-rich, strongly disordered olenite from a graphite deposit near Amstall, Lower Austria: A structural, chemical and spectroscopic investigation. Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen, 184/3, 243–253.
5. Fantini C., Tavares M. C., Krambrock K., Moreira R. L., Righi A. (2014) Raman and infrared study of hydroxyl sites in natural uvite, Fluor-uvite, magnesio-foitite, dravite and elbaite tourmalines. Phys Chem Minerals 41, № 4. – P. 247–254.
6. Henry D. J., Novák M., Hawthorne F.C., Ertl A., Dutrow B.L., Uher P., Pezzotta F. Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. Am. Mineral. – 2011. – 96, № 5–6. – P. 895–913.
7. Krambrock K., Guedes K.J., Pinheiro M.V.B., Xavier R.C., Tavares M.C., Guimaraes G.M., Fantini C., Pimenta M.A., L.A.D., Menezes Filho Characterization of colored tourmalines of uvite/dravite series from Brumado district, Bahia, Brazil. Estudos Geologicos – 2009. – 19, № 2, P. 145–149.
8. Mattson S.M., Rossman G.R. Ferric iron in tourmaline // Phys. Chem. Minerals –1984. – 14. – P. 225–234.
9. Schmetzer K., Bernhardt H.-J., Dunaigre C., Krzemnicki M.S. Vanadium-bearing gem-quality tourmalines from Madagascar // J. Gemmol. – 2007. – 30, №7-8. – P. 413–433.
10. Taran M.N., Dyar M.D., Naumenko I.V., Vyshnevsky O.A. Spectroscopy of red dravite from Northern Tanzania // Phys. Chem. Minerals – 2015. – 42, № 7. – P. 559–568.
11. Taran M.N., Naumenko I.V. Usambara effect in tourmaline: optical spectroscopy and colorimetric studies // Mineral. Mag. – 2016. – 80, №5. – P. 705–717.
12. Taran M.N., Ohashi H., Koch-Müller M. Optical spectroscopic study of synthetic $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ – $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ pyroxenes at normal and high pressures // Phys. Chem. Minerals – 2008. – 35, № 3. – P. 117–127.
13. Taran M.N., Rossman G.R. High-temperature, high-pressure optical spectroscopic study of ferric-iron-bearing tourmaline // Am. Mineral. – 2002. – 87, № 8–9. – P. 1148–1153.