Се Син[1], Ли Ючжу[1], Ван Дунхун[2], Ван Чунли[1]
1. Чанъаньский университет, 710054, Сиань, Китай
2. Институт изыскания и проекта механической промышленности, 710043, Сиань, Китай

О ПРИРОДЕ ОКРАСКИ БИРМАНСКОГО ЖАДЕИТА

Зергерлік тастардың ішіндегі ең сәнділерінің бірі жадеит Бирма елінің жер қойнауында көптеп кездеседі. Бирма жадеитінің түрі сан алуан. Олардың түрлі – түстілігіне әсер ететін факторлар да айтарлықтай көп. Авторлар Бирманың жасыл және күлгін түсті жадеиттерін электрондық микрозондық, абсорбциялы – спектралдық әдістермен кристалдық кеңістік және молекулалық орбиталар теориялары негізінде зерттеп, жасыл түстің Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} және басқа иондардың d – d электрондық транзициялану нәтижесінде, күлгін түстің $Fe^{2+}\rightarrow Fe^{3+}$ иондарының электрлік зарядтарының транзициялану нәтижесінде пайда болатынын анықтайды

As the "queen of the jadestones", jadeite occurs mainly in Burma. The colors of Burmese jadeite are very varied. The factors that influence the color of jadeite are also very complex. On the basis of the test of electron microprobe and visual light absorption spectrum, and the analysis of crystal field theory and molecular orbit theory of the mineral, the coloring mechanism of green and lavender Burmese jadeite is discussed. It is concluded that the green jadeite is colored by charge transition of the transition elements, such as Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} ion and so on, the lavender jadeite is colored by charge transfer of $Fe^{2+}\rightarrow Fe^{3+}$ ion or charge transfer of $Fe^{2+}\rightarrow Fe^{3+}$ ion and d-d electron transition of Cr^{3+} ion

Жадеит – царь ювелирных камней, считается национальным камнем Бирмы. Цвет его весьма разнообразный – зелёный, фиолетовый, белый, жёлтый, красный, серый, чёрный и других оттенков [1, 5].

К настоящему времени цвет жадеита изучали многие исследователи [2, 3, 4, 8, 9, 10], но природа окраски зелёного и фиолетового жадеита осталась слабо изученной и дискуссионной.

Американский учёный Rossman (1974) отметил, что цвет фиолетового жадеита связан с транзиции заряда Fe^{2+}–Fe^{3+}-ионов, на что указывает наличие абсорбционного пика 537 нм в видимой части световой спектрограммы. H. Harder (1995) считал, что причина появления фиолетового цвета жадеита, может быть, связана с наличием в нём микроэлементов Mn и Co, но представленные им данные по химическому составу минерала оказались весьма ограниченными для однозначного подтверждения его предположения.

В последнее время японские учёные в своих работах о цветах жадеита показали, что причина появления фиолетового цвета жадеита, может быть, объясняется содержанием в нём микроэлемента Ti.

В последние годы китайские учёные опубликовали некоторые статьи о генезисе оттенка фиолетового жадеита [8–10]. Авторы данной статьи собрали большое количество образцов зелёного и фиолетового жадеита, встречающееся на рынках сбыта, и провели наблюдение под микроскопом, микрозондный и видимосветово-спектральный анализы с целью выявления природы зелёного и фиолетового цветов жадеита.

1. Связь химического состава со цветом. Из микрозондового анализа жадеита-жада (табл.1) видно, что в зелёном жадеите количество SiO_2 + Na_2O + Al_2O_3 колеблется примерно в пределах 86 ~ 99 %, в среднем больше 90 %. Цвет этого минерала становится более зеленее с повышением содержания Cr^{3+}. Когда в жадеите присутвуют ионы Fe^{2+}и Fe^{3+}, то он приобретает тёмно- и глубоко-зелёный цвета с серым или синим оттенком, в то же время его прозрачность падает. При содержании TFeO меньше 1,5 % и Cr_2O_3 0.4 ~ 1,5 % жадеит проявляет изумрудную, яблочную и другие оттенки зелёности; когда же содержание TFeO в минерале достигает примерно 1,5 %, несмотря на более высокое содержание Cr_2O_3, он всё-таки проявляет более тёмную зелёность. Содержание TFeO в

омфаците обычно выше, чем в жадеите, что является еще одной причиной, приводящей к чернильно-зелёному оттенку первичного минерала.

Таблица

Микрозондовый анализ жадеитов, (мас. %)

Обр.	Г.П.	М-л	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	NiO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Σ	Fe_2O_3[6]	FeO[6]
F-7	1	жд	58.18	0.19	21.69	0.93	2.43	–	0.00	0.97	1.10	14.17	0.13	99.79	2.15	0.49
F-8	2	жд	57.80	0.07	19.15	0.57	1.47	–	0.06	4.04	5.46	11.85	0.00	100.47	1.63	0
F-9	3	жд	57.54	0.20	19.50	0.19	1.56	–	0.24	3.54	4.83	12.10	0.00	99.70	1.60	0.12
F-10	4	жд	59.11	0.00	22.10	0.86	1.09	–	0.00	1.77	1.37	14.19	0.09	100.27	1.21	0
F-11	5	жд	58.29	0.04	20.33	0.62	1.03	–	0.01	2.51	3.27	12.90	0.00	99.16	0	1.03
F-12	6	жд	59.02	0.07	21.48	0.72	0.98	–	0.09	2.36	2.76	13.08	0.14	100.26	0.21	0.79
F-13	7	жд	57.49	0.17	19.18	0.17	1.39	–	0.04	4.11	5.03	12.18	0.00	100.06	1.54	0
F-14	8	жд	58.82	0.01	20.89	0.04	1.19	–	0.14	2.93	3.50	12.32	0.00	99.84	0	1.19
F-15	9	жд	58.52	0.04	20.97	0.00	0.97	–	0.00	2.56	3.11	13.07	0.00	99.24	0	0.97
F-16	10	жд	59.27	0.00	23.46	0.09	0.77	–	0.00	1.22	1.29	13.71	0.12	99.93	0	0.70
F-18	11	жд	59.04	0.05	25.37	0.10	0.10	0.06	0.06	0.11	0.08	15.88	0.01	100.86	0.11	0
F-19	12	жд	58.92	0.00	23.90	0.24	0.05	–	0.19	0.12	0.22	15.89	0.05	99.58	0	0.05
	13	жд	58.65	0.00	24.82	0.01	0.10	0.10	–	0.00	0.26	0.37	15.24	0.01	99.46	0.11
V-1	14	жд	60.00	0.03	23.20	0.00	0.40	–	0.00	0.79	1.05	13.15	0.00	98.61	0	0.40
L-1	15	омф	55.89	0.04	11.84	0.00	2.31	–	0.00	9.15	12.20	7.66	0.08	99.17	2.57	0
L-2	16	омф	57.44	0.00	10.88	0.00	2.42	0.03	0.06	9.57	12.90	6.25	0.00	99.56	0	2.42

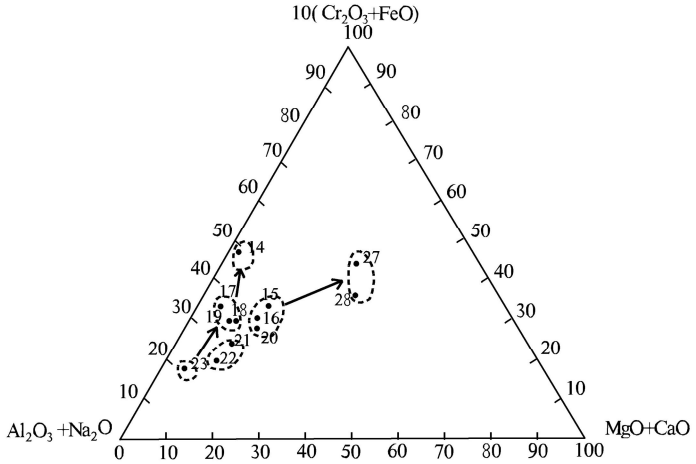
Примечание: Безномерной образец приведен из [2], а другие остальные были проанализированы в лабораториях Пекинского университета и Сианьского Института геологии и полезных ископаемых Перераспределение содержания FeO и Fe_2O_3 см. в [6]; обр. – образец; Г. П.– горные породы; м-л – минерал; жд – жадеит; омф – омфацит.

1 – чистый жадеитит (глубокоизумрудный); 2 – чистый жадеитит (глубоко-зелёный); 3 – чистый жадеитит (травяно-зелёный); 4 – чистый жадеитит (травяно-зелёный); 5 – чистый жадеитит (ярко-жёлто-зелёный); 6 – чистый жадеитит (изумрудный); 7 – чистый жадеитит (глубоко-зелёный); 8 – чистый жадеитит (сероватожёлто-зелёный); 9 – чистый жадеитит (серовато-зелёный); 10 – чистый жадеитит (светло-гороховый); 11 – чистый жадеитит (лиловый); 12 – чистый жадеитит (белый); 13 – чистый жадеитит (белый); 14 – чистый жадеитит (лиловый); 15 – чистый жадеитит (чернильно-зелёный); 16 – чистый жадеитит (чернильно-зелёный)

Лиловый жадеит имеет более высокую химическую чистоту, обычно в нём сумма $SiO_2 + Na_2O + Al_2O_3$ изменяется в интервале 93 ~ 99 %, Cr_2O_3–0 ~ 0,1 %, TFeO–0,04 ~ 0,4 %, поэтому можно считать, что лиловый оттенок минерала обусловлен совместным присутствием Fe^{2+} или Fe^{3*}, Cr^{3*}-ионов.

Чистая белая разность Бирманских жадеитов почти не содержит элементы примеси, а максимальное содержание $SiO_2 + Na_2O + Al_2O_3$ достигает до 98 ~ 99 %, что почти соответствует теоретическому химическому составу этого минерала (SiO_2–59,44 %, Al_2O_3–25,22 %, Na_2O –15,34 %).

Зелёный же жадеит Бирмы имеет широкое изменение по химическому составу.



Нами установлено, что существует корреляционная зависимость между густотой, чистотой цвета и содержанием TFeO, Cr_2O_3, CaO, MgO в нем (рис. 1).

Рис. 1. Соотношение зелёности жадеита и его химического состава

Можно предполагать, что $\Sigma = (Na_2O + A1_2O_3) + (MgO + CaO) + 10\ (Cr_2O_3 + TFeO)$, $A = (Na_2O + Al_2O_3)/\Sigma$, $B = (MgO + CaO)/\Sigma$, $C = 10(Cr_2O_3 + TFeO)/\Sigma$.

Из рис. 1 видно, когда величина B <11 %, цвет жадеит превращается из светло-зелёного (образец F–16) в изумрудный, ярко-жёлто-зелёный и другие лучшие зелёные оттенки (образцы F–10, F–11 и F–12) с уменьшением A и увеличением C; когда величина C достигает примерно до 47 %, цвет минерала изменяется в глубоко-изумрудный (образец F–7); когда B > 11 % и C < 25 %, жадеит обладает более светлым цветом, с повышением C цвет превращается из серовато-зелёного (образец F–15) в серовато-жёлтозелёный (образец F–14); когда B > 14 % и C > 25 %, его цвет сильно изменяется; из тёмно-зелёного (жадеит–образцы F–8, F–9, F–13) в чернильно-зелёный цвет (омфацит – образцы L–1, L–2).

Авторы построили график отношения между зелёностью жадеита и содержанием Cr_2O_3 – Fe_2O_3 – FeO (рис. 2) для того, чтобы глубоко убедиться в возможности влияния содержания Fe_2O_3, FeO, Cr_2O_3 на цвет жадеита.

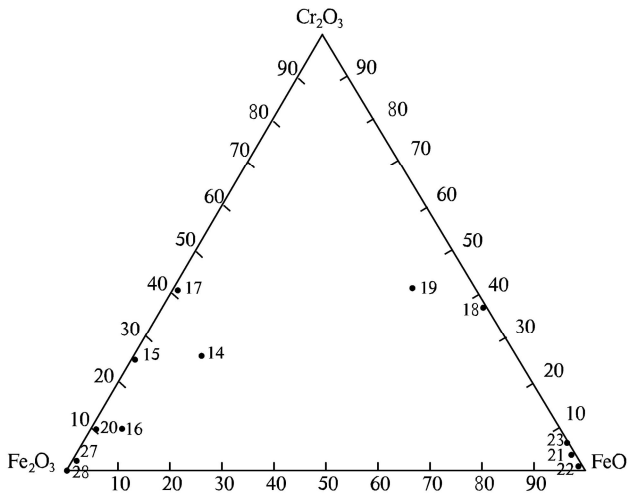


Рис. 2. Соотношение зелёности жадеита и содержания его Cr_2O_3 – Fe_2O_3 – FeO

Мы предполагаем, что $\Sigma = Fe_2O_3 + FeO + Cr_2O_3$, когда $FeO/\Sigma < 15$. С повышением содержания Fe_2O_3 цвет жадеита становится глубоко-зелёным, темно-зелёным и, наконец, изменяется в чернильно-зелёный цвет (омфацит – образцы L–1, L–2); а с повышением содержания Cr_2O_3 цвет жадеита постепенно становится изумрудным, например, с повышением содержания Cr_2O_3 глубоко-изумрудный жадеит (образец F–8) превращается в изумрудный (образец F–10).

Когда содержание Fe_2O_3 более низко ($Fe_2O_3/\Sigma < 15$ %), с повышением содержания Cr_2O_3 жадеит всё же переходит в изумрудный, ярко-жёлто-зелёный. Например, на рис. 1 видно, что в образцах F–11 и F–12 содержится более высокое количество Cr_2O_3, которые соответственно проявляют ярко-жёлто-зелёный и изумрудный цвета; в образцах F–14, F–15 и F–16 содержание FeO очень высоко, но они имеют более светло-зелёный с немножко серым оттенком. Из вышесказанного следует, что цвет жадеита главным образом зависит от содержания Fe_2O_3, Cr_2O_3 и FeO, но одновременно на него влияет содержание CaO и MgO; чем больше содержание Cr_2O_3, тем зеленее минерал, а чем больше содержание Fe_2O_3, тем темнее и глубже, а содержание FeO мало влияет на цвет жадеита, обычно оно приводит к серому оттенку этого минерала.

2. Влияние изоморфных минералов в жадеите на его цвет. Жадеит как натриевый пироксен, имеющий большое значение в производстве ювелирных изделий, часто содержит в качестве главного компонента жадеит или омфацит, кроме того, включает в себе незначительное количество других изоморфных минералов, например, эгирин, диопсид, геденбергит и др. Эти же минералы, изоморфно входящие в состав жадеита также придают ему различные оттенки. Обычно чистый жадеит и диопсид – белый, геденбергит – темно-зелёный, чернильно-зелёный и буро-зелёный, эгирин – темно-зелёный – зелено-чёрный. Частое присутствие этих минералов приводит к неравномерности цвета жадеита в жадеите.

Лиловый жадеит обладает высокой чистотой и состоит из 98 % жадеитовой молекулы. А зелёный, особенно высококачественный жадеит имеет невысокую чистоту, обычно содержит в себе пироксеновые минералы, изоморфно входящие в его состав.

Когда в молекулу жадеита входят 2–5 % эгирина и геденбергита, он проявляет более устойчивую изумрудную зелёность. Когда количество последних достигает более 10 %, жадеит проявляет темно-зелёный оттенок. Когда в составе жадеита присутствует молекула эгирина, его цвет становится более темным, при 4–5 % в содержании эгирина он становится темно-зелёным. Белый, лиловый жадеит содержит малое количество диопсида и геденбергита (обычно < 1 %); а в зелёном жадеите содержание их выше, обычно достигает примерно до 10 %, когда содержание диопсида и геденбергита достигает 35 % и выше, жадеит превращается в омфацит, который обычно содержит более высокое количество эгирина и он часто проявляет чернильно-зелёный цвет. Влияние изоморфных минералов в жадеите на его цвет, в конце концов, тесно связано с переходными элементами, как Fe, Cr и др.

3. Природа окраски жадеита, содержащего переходные минералы и ионы. Цветообразование жадеита является результатом избирательной абсорбции для видимых областей спектра светов. Светоэнергия абсорбционными минералами и ионами-красителями имеет определённую секцию в видимой области спектра, что создает возможность для изучения видов и содержания ионов-красителей в жадеите. Авторы выбрали как объект светло-зелёный-темно-зелёный и лиловый жадеиты. Определяли абсорбционные спектры видимых светов под призматическом спектроскопом типа J–11 (рис. 3).

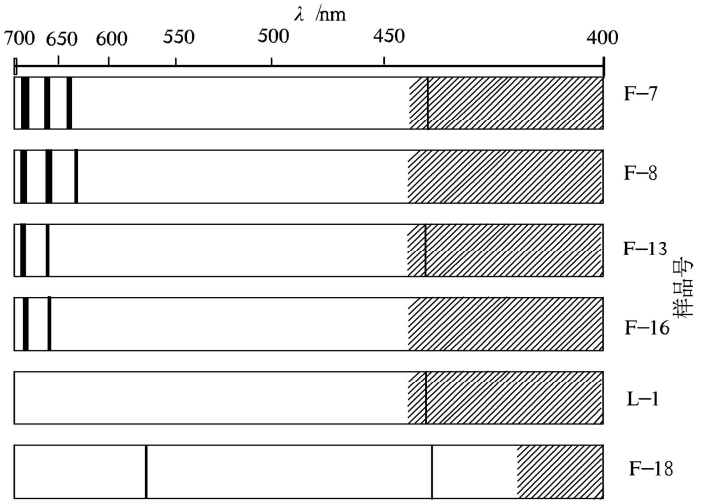


Рис. 3. Абсорбционный спектр видимых светов жадеита

Исследования показали, что зелёный жадеит обычно обладает типичными линиями Cr^{3+}-абсорбции 630, 660 и 690 нм и ниже 430 нм – полной абсорбцией. С повышением содержания Cr^{3+} в жадеите цвет его становится зеленее и присутствующие 3 линии Cr^{3+}-абсорбции будут шире и яснее. На рисунке 3 видно, что 3 линии Cr^{3+}-абсорбции образца F–7 шире и яснее, потому что содержание хрома в нём самое высокое. С уменьшением содержания Cr^{3+} цвет жадеита становится зеленоватым, 3 линии Cr^{3+}-абсорбции уже слабее. Это, в конце концов, приводит к тому, что в гороховом жадеите (образец F–16) линия Cr^{3+}-абсорбции 630 нм теряется и другие линии 630, 690 нм становятся очень тонкими и неясными.

В жадеите трудно наблюдается линия Fe-абсорбции. В отдельных образцах F–7, F–13 с высоким количеством железа, а также в жадеите типа «омфацитовые породы» (образец L–1) может видеть неясную линию Fe-абсорбции 437 нм.

Абсорбционный спектр жадеита представляет спектроскопический характер своего цвета, который является видом проявления на спектрограмме транзиции переходных ионов и перемещения электрического заряда в кристаллическом поле жадеита.

Из минералогической физики известно, что транзиция переходных ионов в кристалле жадеита проявляется следующим образом:

1. Cr^{3+}: электронная конфигурация – $3d^3$, спектральный член основного состояния свободных ионов – ^4F, вызванное состояние – четверное (^4P) и двоичное (^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P). Из рис. 4 видно, что ^4F – основное состояние иона Cr^{3+}, находящееся в октаэдрическом кристаллическом поле, было расщеплено на $^4A_2$, $^4T_2$ и $^4T_1$, а ^4P – на $^4T_1$ и другие уровни энергии. В видимосветовой области транзиция ($^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ и $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$) между уровнями энергии, расщепленными спектральным членом ^4F, приводит к образованию двух интенсивных и широких абсорбционных зон. На инфрафиолетовом поле транзиция $^4A_2$ (^4F) $\rightarrow {}^4T_1$ (^4P) образует широкие зоны с малой интенсивностью. Если такая транзиция между четверным и четверным состояниями была спин-разрещенной, то интенсивность более высокая, а, наборот, если она была спин-запрещённой, то интенсивность более низкая, что проявляет ряд слабых и узких спектральных линий с красного света в области видимых светов вплоть, до инфрафиолетовой области.

Цвет хромосодержащихся минералов происходит из широких и интенсивных абсорбционных зон в видимосветовой области. На рис. 4 очевидно, что абсорбционные зоны, сформированные спин-разрещенной транзицией $^4A_2$ (^4F) $\rightarrow$ $^4T_1$ (^4F), находятся в пределах 26000–22000 см$^{-1}$ (384–454 нм). Они соответствуют фиолетово-синему цвету; абсорбционные зоны (γ_1), образованные, спин-разрещенной транзицией $^4A_2$ (^4F) $\rightarrow$ $^4T_2$ (^4F), находятся в интервале 18000–14000 см$^{-1}$ (555–714 нм). Они соответствуют оранжево-красному цвету. Интенсивность кристаллического поля D_q определяется местом первой спин-разрещенной транзиции $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ ($Dq = \gamma_1/10$). Когда величина D_q более высокая, могут наблюдаться розовый, красный и фиолетовый цвета. При малой величине D_q наблюдается зелёный, например, зелёные образцы имеют более низкую частоту транзиции $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$: 15873 см$^{-1}$ (630 нм), 15152 см$^{-1}$ (660 нм) и 14493 см$^{-1}$ (690 нм); а ливовые образцы имеют более высокую частоту транзиции $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$: 17422 см$^{-1}$. Поэтому ион Cr^{3+} не только является главным фактором окраски зелёного жадеита, но и одним из факторов окраски фиолетового.

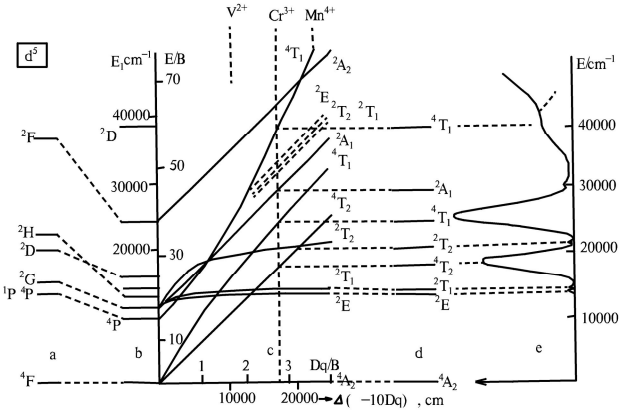


Рис. 4. Уровень энергии иона Cr^{3+} в октаэдрическом кристаллическом поле жадеита

2. Fe^{2+}: электронная конфигурация – $3d^6$, спектральный член основного состояния свободных ионов – ^5D, вызванное состояние – тройное, (^3H, ^3G, ^3F, ^3D, ^3P) и одиночное (^1I, ^1G, ^1F, ^1D, ^1S). В октаэдрическом кристаллическом поле спектральный член ^5D был расщеплен на уровни энергии основного состояния ^5T_2g и ^5Eg-уровни энергии вызванного состояния, транзиция $^5T_2g \rightarrow {}^5Eg$ является единственной в октаэдрическом кристаллическом поле, с которой связываются широкие и интенсивные зоны абсорбции, находящиеся в ИК-области и на её границе.

3. Fe^{3+}: электронный спектральный член – S^6, вызванное состояние – четверное (^4G , ^4P и ^4D) и двоичное (^1I, ^1H, ^1G,, ^1F, ^1D, ^1P, ^1S). В октаэдрическом кристаллическом поле энергия транзиция на абсорбционной спектрограмме проявляет абсорбционные зоны в виде транзиции шестерное→четверное состояние. Вследствие того, что содержание Fe^{3+} иона в жадеите мало, существует и абсорбционная линия железа, поэтому только в некоторых образцах с высоким содержанием Fe^{3+} иона наблюдается абсорбционная линия 437 нм, образованная транзицией $^6A_1g \rightarrow {}^4A_1g^4$ Eg (G).

4. Зарядная транзиция $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$: если существуют ионы Fe^{2+}и Fe^{3+} в кристаллической структуре жадеита, то они часто заменяют ион Al^{3+} на месте M1 и образуют октаэдрический кристалл M_1–O, которые связаны друг с другом в виде общего ребра. Большое количество теоретического и лабораторного исследования показывает, что между ионами с различными валентностями в расположенном общеребристом полиэдрическом кристалле, легко возникает зарядная транзиция (Hush, 1967; Burns, 1981). Поэтому, когда ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} сосуществуют в жадеите, то, может быть, возникает транзиция заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$.

Из-за того, что в лиловом жадеите обычно не содержится MnO, а содержится некоторое количество TFeO, в некоторых образцах наблюдается более высокое содержание Cr_2O_3 (около 0,1 мас. %), авторы полагают, что окраску лилового жадеита обусловливает не ион Mn^{2+}, а зарядная транзиция $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ или совместное воздействие зарядной транзиции $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ и транзиции иона Cr^{3+} в кристаллическом поле.

Из всего этого следует, что коренным образом зелёный оттенок жадеита объясняется d-d-электронной транзицией переходных ионов как Cr^{3+}, Fe^{2+} и Fe^{3+}. Чем выше содержание Cr^{3+}-иона, тем зеленее цвет жадеита, и, чем выше содержание Fe^{3+} иона, тем темнее его цвет. Существование иона Fe^{2+} придает жадеиту серый оттенок. Окраска лилового жадеита вызвано зарядной транзицией $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ или совместным воздействием зарядной транзиции $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ и d-d-транзиции иона Cr^{3+} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhang Bei-li.* Systematic gemology //Geology press, Beijing, 1997. P. 257–261.
2. *Yu Ping.* Study and appraisal about colour of jadeite //GEOLOGY of MINERALS, 1996, 10 (1). P. 44–49.
3. *Yang Yong-fu*. Light absorption of jadeite. // JEWELRY SCIENCE AND TECHNOLOGY, 1996, 22 (3). P. 19.
4. *Cao Jian-jin*. Study of coloring factors about green jadeite //CHINA GEMS &JADES, 1995. 18 (4). P. 34.
5. *Ouyang Qiumei*. Appreciation of jadeite //Tian Di book limited company, 1993.
6. *Zheng Qiao-rong*. Calculating Fe^{2+} and Fe^{3+} through electronic probe //GEOLOGY of MINERALS, 1983. P. 55–61.
7. *David Hargett J.L.* Jadeite of Guatemala: A contemporary view //Gems &Gemology, 1990. 26 (2). P. 134–141.
8. *Yuan Xin-qiang, QI Jian-li, TU Guang-peng, CHENG Xiao-yan.* UV-VIS-NIR spectrum of jadeite jade from Burma // Gems and Gemmology, 2003. 5 (4). P. 11–16.
9. *Ouyang Qiumei.*Characteristics of violet jadeite jade and probe into its colouration mechanism //Gems and Gemmology, 2001. 3 (2). P. 1–7.
10. *Cheng Bing-hui, QIU Zhi-li,ZHANG Xiao-y*an. Preliminary study on the mineralogical characters of lavender jadeite jade //Gems and Gemmology, 1999. 1 (3). P. 5–42.

Статья рекомендована проф. Шукаевым Д.Н.
10. 06. 2005 г.