

УДК 549.612.1

М.М. Таран¹, Є.В. Науменко¹, О.В. Андреев²

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: m_taran@hotmail.com

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка
03022, м. Київ, Україна, вул. Васильківська, 90
E-mail: andreev@univ.kiev.ua

ТУРМАЛІН З УСАМБАРА-ЕФЕКТОМ (ОПТИКО-СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ)

Усамбара-ефект — зміна кольору турмаліну з темно-червоного на густо-зелений через стоншення зразка — вивчено з застосуванням методів оптичної спектроскопії та колориметричних розрахунків на зразку беззалістого танзанійського турмаліну переважно дравітового складу з 0,108 а. ф. о. домішки Cr. Показано, що Усамбара-ефект за своєю природою тісно пов'язаний з олександритовим ефектом, але зміна кольору обумовлена не зміною спектрального складу променів освітлення, а особливим співвідношенням величини пропускання світла в двох "вікнах прозорості" (зеленому і червоному) і нелінійною (експоненціальною) залежністю величини пропускання світла від товщини зразка. Важливою умовою є також високий вміст хрому для утворення глибоких, добре сформованих вікон прозорості в зеленій і червоній областях видимого діапазону оптичного спектра. На прикладі зеленого хром- і залізовмісного турмаліну з Уралу (0,357 і 0,196 а. ф. о. Cr і Fe відповідно) показано, як домішки інших хромофорних іонів, зокрема Fe²⁺ і Fe³⁺, можуть "гасити" Усамбара-ефект в турмаліні.

Ключові слова: турмалін, оптична спектроскопія, забарвлення, плеохроїзм.

Вступ. Новою і відносно мало вивченою особливістю деяких різновидів турмаліну є так званий Усамбара-ефект (*Usambara effect*), названий так за однойменними горами в Танзанії, де в долині р. Умба на початку 1990-х рр. було знайдено хромвмісні дравіти ювелірної якості, в яких цей ефект був вперше встановлений [9]. Він полягає у тому, що достатньо великі кристали (товщиною близько 0,5 см і більше) зазвичай мають темне забарвлення і в денному освітленні виглядають практично непрозорими (чорними), а під час просвічування інтенсивним сконцентрованим пучком денного світла — темно-червоними¹. Дрібні кристали і

уламки або кристали, стоншені шліфуванням до певної товщини, змінюють забарвлення у денному світлі на густо-зелене. Це явище виглядає особливо ефектним, коли два зелені кристали або спеціально виготовлені для цього поліровані пластини такого турмаліну складають разом і їхнє сумарне забарвлення змінюється на червоне. Загалом же великі необроблені природні кристали турмаліну з Усамбара-ефектом зазвичай виглядають чорними, інколи, в залежності від характеру освітлення, форми кристала і внутрішнього відбиття світла від дефектів і граней з'являються зелені та червоні відблиски. Зазначимо, що крім турмаліну такий же ефект зовсім недавно був спостережений в ювелірних хром- і ванадійвмісних гранатах спесартин-піропового складу із Танзанії [10] і в деяких штучних олександритах [16].

ють ахроматичному чорному кольору. В цьому легко пересвідчитися, наприклад, за допомогою колориметричного веб-калькулятора <http://www.easyrgb.com/index.php?X=CALC>.

¹ Такі "екстремальні" умови спостереження червоного кольору турмалінів з Усамбара-ефектом далекі від стандартів колориметричних систем. Тому враховані із оптичних спектрів таких турмалінів колірні координати (наприклад, координати X, Y, Z в колориметричній системі МКО (див. [11]) відповіда-

У закордонній літературі (виключно в гемологічних виданнях) можна натрапити на публікації з вивчення Усамбара-ефекту в танзанійських турмалінах. Серед них варто відзначити роботу [11], де автори змоделювали спектри пропускання такого турмаліну за різної товщини зразка і дослідили гіпотетичні зміни його забарвлення з використанням числових методів вимірювання кольору. Вони дійшли висновку, що Усамбара-ефект являє собою комбінацію олександритового ефекту і впливу довжини оптичного шляху світла в кристалі на характер світлопропускання. А. Харловсен [8] також відзначив зв'язок Усамбара-ефекту з олександритовим і проаналізував його серед інших причин, що призводять до зміни забарвлення в мінералах (олекандритовий ефект, плеохроїзм, концентраційний та термохромний ефекти).

У цій роботі наведено нові результати з оптико-спектроскопічних і колориметричних досліджень Усамбара-ефекту в турмаліні із Танзанії.

Зразки і методи дослідження. Декілька ювелірних за якістю кристалів турмаліну з Усамбара-ефектом були придбані на ринку мінералів в с. Кісівань, пров. Танга, Півн.-Сх. Танзанія. Один із авторів (Є.В. Науменко) відвідав родовище (на той час практично вичерпане), де знайшов декілька дрібних кристалів і уламків турмаліну, аналогічних за кольором і габітусом до вже придбаних. Зразок (турмалін № 1) для спектроскопічного дослідження був виготовлений у вигляді полірованої з обох боків плоскопаралельної пластинки товщиною 0,4 мм, вирізаної паралельно кристалографічній осі c із великого ($\sim 2 \times 2 \times 4$ см) призматичного кристала турмаліну чорного кольору, в якому під час освітлення інтенсивним білим світлом за рахунок внутрішнього відбиття на дефектах і гранях чітко проявляються темно-червоні і зелені відблиски. Для порівняння був також вивчений зелений хром- і залізовмісний турмалін

№ 2 із прояву "Золотая Горка" біля м. Березівське (Урал, Росія), який ми досліджували у вигляді прозорих видовжених темно-зелених включень призматичної форми ($\sim 0,2$ мм в поперечнику) у великому кристалі кварцу. Декілька фрагментів турмаліну № 2 були вилучені із кварцу в тому місці, де його мікровключення виходили на поверхню кристала. Для вимірювання поляризованих оптичних спектрів поглинання найбільш прозорий і бездефектний, добре огранений фрагмент розміром $\sim 0,2 \times 0,2$ мм був зафіксований у краплі гліцерину на предметному склі так, щоб вісь c кристала лежала паралельно поверхні скла.

Орієнтацію вивчених зразків контролювали за допомогою методу коноскопичних фігур у поляризаційному мікроскопі. В усіх випадках її відхилення від бажаної не перевищувало 5° . Поляризовані оптичні спектри поглинання вимірювали на однопроменевому мікроспектрофотометрі, конструкція якого і процедура вимірювання спектрів поглинання за однопроменевою методикою описані, наприклад в роботі [4]. Зазначимо, що обидва досліджені турмаліни за вказаною товщиною зразків у денному світлі мали однорідне зелене забарвлення в поляризації $E \perp c$ і зеленувато-жовте в $E \parallel c$.

Визначення хімічного складу турмалінів виконано на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕММА-202М з енергодисперсійним рентгенівським спектрометром на базі напівпровідникового Si(Li) детектора фірми *Link Systems*. Стандартом слугували штучний авгіт (стандарт *STD009*), апатит (*USNM 104021*) і жадеїт (*STD048*). Вміст H_2O та B_2O_3 вводили за процедурою *ZAF* як елементи, що не визначаються: їхні значення підбирали таким чином, щоб формульні коефіцієнти для водню та бору склали, відповідно, 4 і 3.

Результати та їх обговорення. Результати мікрондового аналізу (табл. 1) свідчать, що всі

Таблиця 1. Результати мікрондового вивчення складу турмалінів (усереднено по п'яти замірах)
Table 1. Results of microprobe determination of the tourmaline compositions (averaged on five measurements)

Турмалін	Оксид, ваг. %												
	H_2O^*	$B_2O_3^*$	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO	FeO	NiO
1	3,72	10,8	2,304	13,45	29,88	36,95	1,42	0,38	0,052	0,942	0,04	0,06	0
2	3,72	10,8	2,164	14,92	28,02	36,97	2,3	0,51	0,422	0,066	0,04	0,04	0,04
3	3,69	10,7	3,153	10,2	30,04	37,07	0,02	0,05	0,045	3,073	0,06	1,44	0,48

Примітка: * — розраховано по стехіометрії.

Note: * — calculated by stoichiometry.

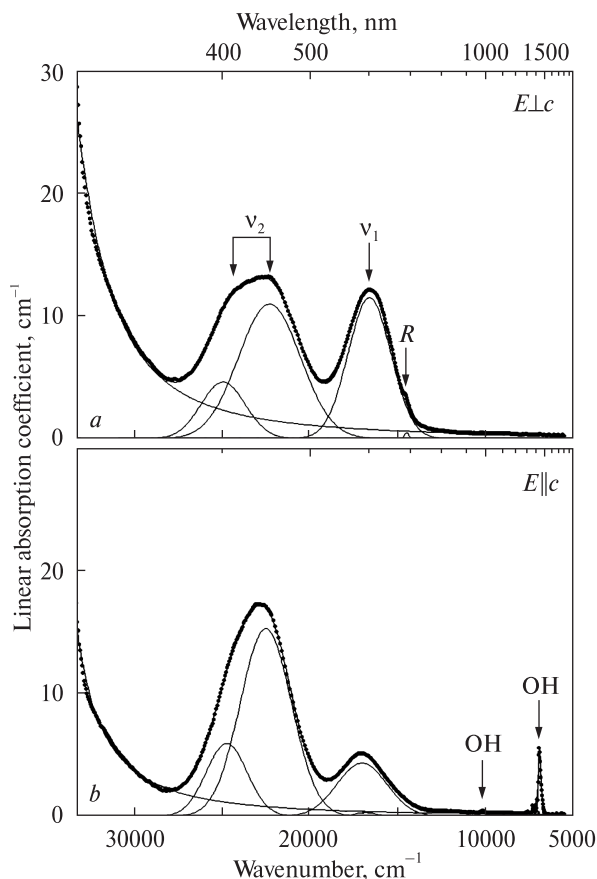
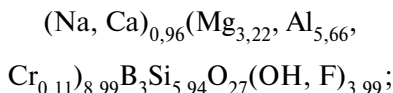


Рис. 1. Поляризований оптичний спектр поглинання турмаліну № 1 з Усамбара-ефектом і результати його розкладання на компонентні криві. Точками показані експериментальні результати вимірювання оптичних спектрів за однопроменевою схемою

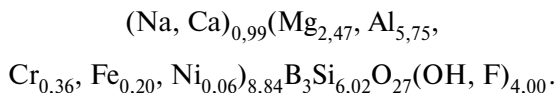
Fig. 1. Polarized optical absorption spectrum of tourmaline No 1 with Usambara effect and results of the curve-fitting procedure. The dots are experimental data obtained by the single-beam procedure of registration of optical absorption spectra

досліджені турмаліни за хімічним складом є переважно дравітами. Перерахунок на формульні коефіцієнти дає такі спрощені результати:

турмалін № 1 —



турмалін № 2 —



Серед хромофорних елементів (перехідних металів), які, окрім хрому (Cr^{3+}), теж можуть впливати на забарвлення, в зр. № 1 домішка заліза практично відсутня. Зразок № 2 має

значно вищий вміст хрому і вміст заліза до 0,2 а. ф. о., а нікелю близько 0,06 а. ф. о.

Поляризований оптичний спектр поглинання турмаліну № 1 і результати його розкладання на компонентні криві (гаусіани) для поляризацій $E \perp c$ і $E \parallel c$ наведено на рис. 1, а, б відповідно. У видимій частині спектра в ньому проявлені короткохвильовий край поглинання і дві широкі смуги поглинання з максимумами $\nu_1 = \sim 16600$ і $\nu_2 = \sim 22800 \text{ см}^{-1}$, зумовлені дозволенними за спіном електронними dd -переходами ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ і ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, відповідно, в іонах Cr^{3+} в октаедричній координації.

Короткохвильовий край поглинання в спектрах мінералів, що вміщують іони перехідних металів ($3d^N$ -іони), пов'язують з широкими інтенсивними УФ-смугами переносу заряду ліганд — метал, край яких зазвичай попадає у видиму частину спектра і суттєво впливає на характер забарвлення і плеохроїзм природних $3d^N$ -іонвмісних кристалів [2, 3, 6]. У дослідженому зразку, як видно із рис. 1, інтенсивність такого краю поглинання в поляризації $E \perp c$ вища, ніж в $E \parallel c$, однак в обох випадках він проявляється переважно в ближній УФ-частині спектра, лише злегка впливаючи на конфігурацію останнього в короткохвильовій області видимого діапазону. Кожний зі збуджених електронних рівнів іонів $\text{Cr}^{3+} - {}^4T_{2g}$ і ${}^4T_{1g}$ — явно розщеплений низькосиметричним кристалічним полем принаймні на два підрівня, як це видно із рис. 1, де (згідно з розкладанням на компонентні гаусіани) смуги ν_1 і ν_2 складаються як мінімум із двох компонентів (табл. 2). У випадку довгохвильової смуги ν_1 такі компоненти проявляються переважно в різних поляризаціях² з максимумами, згідно з розкладанням, за ~ 16660 ($E \perp c$) і $\sim 17090 \text{ см}^{-1}$ ($E \parallel c$). У випадку смуги ν_2 компоненти розщеплення з енергією ~ 22450 і $\sim 24900 \text{ см}^{-1}$ наявні в обох поляризаціях, причому інтенсивність першої в 2,5—3 рази перевищує інтенсивність другої. Вузька строго поляризована в $E \perp c$ лінія поглинання за 14620 см^{-1} , безумовно, зумовлена забороненим за спіном електронним переходом ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ в Cr^{3+} . Цей електронний перехід відомий в спектрах Cr^{3+} -вмісних мінералів як R_2 -лінія [2, 3, 6].

² В поляризації $E \parallel c$ для задовільного розкладання необхідна наявність обох компонент розщеплення (рис. 1, б), однак одна з них за $\sim 17090 \text{ см}^{-1}$ за інтенсивністю більш ніж на порядок перевищує іншу за $\sim 16660 \text{ см}^{-1}$.

Варто зазначити, що спектр поглинання, подібний до спостереженого у вивченому нами турмаліні № 1 (рис. 1), був недавно встановлений і у залізовмісному хром-алюмінієвому турмаліні (повондраїті) з вмістом до 1,94 а. ф. о. іонів Cr³⁺, які займають октаедричні Y-позиції структури турмаліну [5]. Порівняно зі штучним хромвмісним турмаліном з 0,42 ваг. % Cr₂O₃ [19], де іони Cr³⁺ входять у структурні позиції Z [19, 5], v₁ і v₂-смуги поглинання Cr³⁺ менші за енергією і, якщо судити з результатів розкладання спектрів на компонентні криві (табл. 2), електронні рівні іонів Cr³⁺ в ньому більш розщеплені. В цілому це узгоджується з віднесенням їх до електронних переходів в іонах Cr³⁺ у більш спотвореному (за рахунок різних за зарядом лігандів, що оточують центральний іон) кристалічному полі YO₄(OH)₂-октаедра порівняно з октаедром ZO₆³.

Характерною особливістю спектра турмаліну № 1 є повна відсутність широких смуг поглинання в області 14000 і 9000 см⁻¹, які зазвичай проявляються як в природних [3, 6, 12,

³ Хоча точкова симетрія ZO₆-октаедра нижча, ніж в октаедрі YO₄(OH)₂ (I і m відповідно), ступінь спотворення останнього (величина відхилення від ідеальної форми) більший хоча б за рахунок різних за зарядом лігандів, що оточують O²⁻ і OH⁻.

14, 17, 18], так і деяких штучних Fe²⁺, Fe³⁺-вмісних турмалінах [19]. Їх відносять до дозволених за спіном електронних dd-переходів ⁵T_{2g} → ⁵E_g в іонах Fe²⁺ в октаедричних Y-позиціях структури.

В E||c-поляризації в області 7000—7500 см⁻¹ у спектрі чітко проявляється серія вузьких ліній поглинання, які за загальною конфігурацією близькі до E||c-поляризованих ліній поглинання в Fe³⁺-вмісних червоних дравітах із родовищ Осарара в Кенії [13, 20], приписаних першому обертоку валентних коливань іону гідроксиду OH⁻ у структурі турмаліну. Зазначимо, що другий обертон цих коливань проявляється в спектрі у вигляді дуже слабкої (десь на півтора порядки слабшої за серію ліній 7000—7500 см⁻¹) E||c-поляризованої лінії поглинання з максимумом близько 10200 см⁻¹ (рис. 1).

Можна вирахувати оптичні спектри пропускання $T=f(\lambda)$, де $T = \frac{I}{I_0}$, а λ — довжина хвилі, для різної товщини зразка, використовуючи закон Бугера-Ламберта:

$$I = I_0 10^{-ad}, \quad (1)$$

де I₀ і I — інтенсивність монохроматичного світлового пучка, що падає на зразок і виходить із зразка відповідно, а — лінійний коефі-

Таблиця 2. Параметри дозволених за спіном смуг поглинання іонів Cr³⁺, см⁻¹
Table 2. Parameters of the spin-allowed absorption bands of Cr³⁺, cm⁻¹

v ₁ (⁴ A _{2g} → ⁴ T _{2g})											
Компонента											
1						2					
E⊥c			E c			E⊥c			E c		
α _{макс}	v	v _{1/2}	α _{макс}	v	v _{1/2}	α _{макс}	v	v _{1/2}	α _{макс}	v	v _{1/2}
11,4	16660	2860	0,32	16910	1340	—	—	—	4,3	17090	3330
v ₂ (⁴ A _{2g} → ⁴ T _{1g})											
Компонента											
1						2					
E⊥c			E c			E⊥c			E c		
α _{макс}	v	v _{1/2}	α _{макс}	v	v _{1/2}	α _{макс}	v	v _{1/2}	α _{макс}	v	v _{1/2}
10,9	22350	4150	15,3	22560	3420	4,6	24990	2950	5,9	24790	3420

П р и м і т к а. Згідно розкладання на компонентні гаусіани, в спектрах танзанійського турмаліну № 1: α_{макс} — лінійний коефіцієнт поглинання; v — енергія максимуму; v_{1/2} — напівширина (повна ширина на половині амплітуди).

N o t e. As derived by curve-fitting procedure, in the spectra of Tanzanian tourmaline No 1: α_{max} — linear absorption coefficient; v — the energy of band maximum; v_{1/2} — half-width (full width on half amplitude).

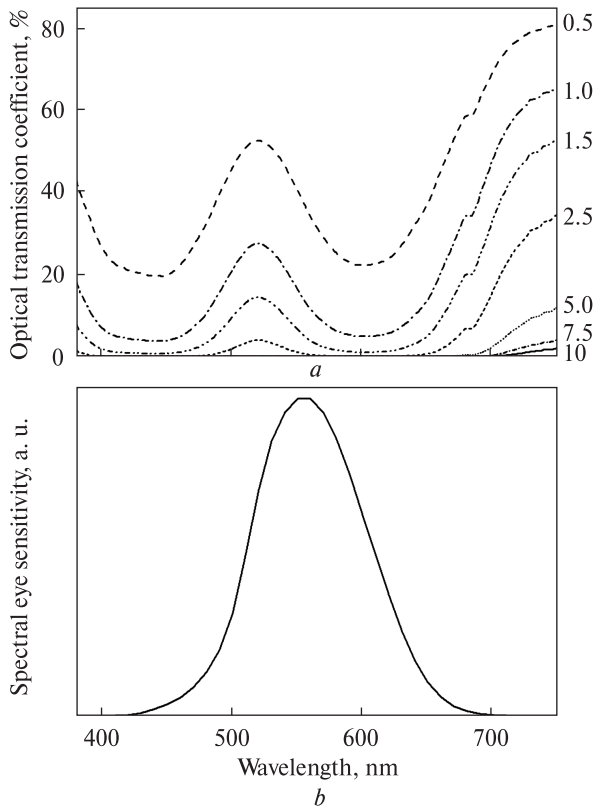


Рис. 2. Оптичні спектри пропускання в поляризації $E \perp c$ турмаліну № 1 у видимій області, розраховані для різної товщини зразка (в міліметрах, цифри праворуч) (а), і крива спектральної чутливості ока стандартного спостерігача в колориметричній системі МКО 1931 (б)

Fig. 2. Optical transmission spectra in $E \perp c$ -polarization of the tourmaline No 1 in the visible range, calculated for different sample thickness (in millimetres, numbers to the right) (a), and the curve of spectral sensitivity of human eye in colorimetric CIE 1931 system (b)

цієнт поглинання, а d — товщина зразка, і нехтуючи розсіюванням світла на поверхнях зразка і внутрішніх дефектах, із поляризованих спектрів поглинання на рис. 1. Результат таких розрахунків для турмаліну № 1 в $E \perp c$ -поляризації у видимому діапазоні ~ 380 – 750 нм показаний на рис. 2, а. З нього видно, що маючи товщину 1 см такий турмалін є темно-червоним, оскільки в його спектрі проявляється лише одне довгохвильове вікно пропускання (вікно прозорості). Однак мала величина світлоти забарвлення Y (табл. 3) свідчить про те, що за звичайного освітлення такий зразок має виглядати практично чорним. Зі зменшенням товщини відбувається спочатку зростання величини оптичного пропускання в довгохвильовій (червоній) області, а далі — поява і паралельне зростання інтенсивності (глибини) вікна пропускання в зеленій частині спектра з

максимумом близько 520 нм (червоне і зелене вікна прозорості відповідно). Як видно із рис. 1, б, у поляризації $E \parallel c$ такого контрастного формування двох достатньо "глибоких" вікон пропускання, як в поляризації $E \perp c$, вже бути не може, оскільки в цьому випадку інтенсивність смуг поглинання ν_1 і ν_2 суттєво різна, а через більш короткохвильове положення смуги ν_1 (табл. 2) вони перекриваються дещо сильніше, ніж в $E \perp c$ -поляризації. З цих причин і незважаючи на те, що короткохвильовий край поглинання в $E \parallel c$ -поляризації слабший, ніж в поляризації $E \perp c$, пропускання в жовто-червоній області спектра відчутно перевищує пропускання в синьо-зеленій, що зумовлює появу в цій поляризації жовтих відтінків забарвлення за будь-якої товщини зразка.

З використанням "теоретичних" спектрів пропускання за різної товщини зразка (рис. 2, а) були розраховані координати точок колірності, положення яких на колориметричній діаграмі МКО (1931 [1]) показані на рис. 3. З рисунку видно, як змінюється тональність за-

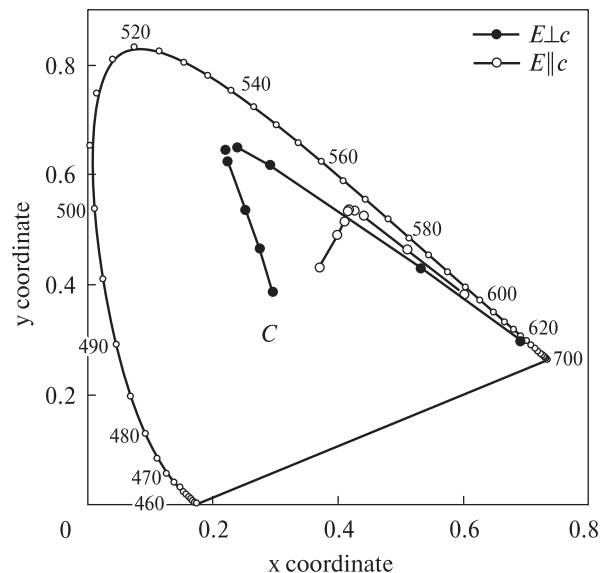
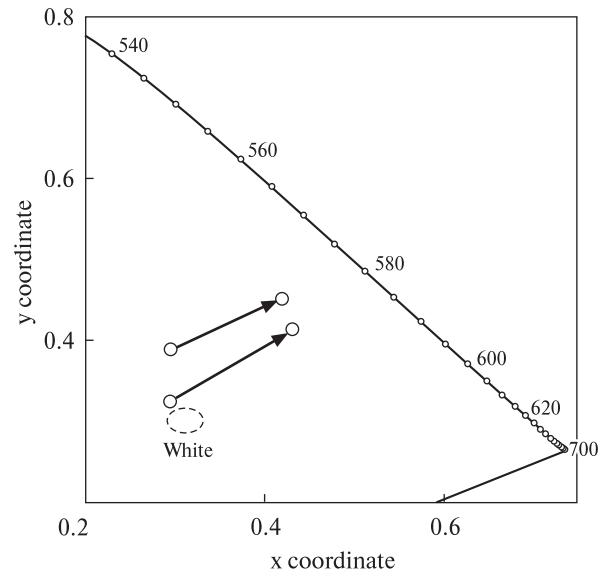


Рис. 3. Положення точок колірності турмаліну № 1 на колориметричній діаграмі МКО в залежності від товщини зразка (див. табл. 3) в поляризованому світлі ($E \parallel c$ і $E \perp c$) стандартного джерела освітлення С. "Петля" в $E \perp c$ -поляризації свідчить про різку зміну тональності забарвлення (з зеленого на червоне) або Усамбара-ефект

Fig. 3. Locus of tourmaline No 1 in the chromaticity CIE diagram for different sample thickness (see Table 3) in polarized light ($E \parallel c$ and $E \perp c$) of the standard C-illuminant. The "loop" for tourmaline No 1 in $E \perp c$ -polarization evidences for drastic color change from green to red or the Usambara effect

Рис. 4. Фрагмент колориметричної діаграми МКО, на якому чорною стрілкою показана зміна колірності турмаліну № 1 за товщини 0,5 мм в поляризації $E \perp c$ внаслідок зміни стандартного джерела освітлення з C (денне світло) на A (лампа розжарювання). Для порівняння сірою стрілкою показана зміна забарвлення в природному бразильському олександриті в поляризації $E \parallel b$ за товщини 0,5 мм

Fig. 4. A fragment of the chromaticity diagram, wherein the black arrow shows change of color of tourmaline No 1, sample thickness 0.5 mm in $E \perp c$ -polarization, at change of the illuminant light from C (day light) to A (tungsten lamp). For comparison the change of color of Brazilian natural alexandrite ($E \parallel b$, 0.5 mm) is shown



барвлення турмаліну в двох поляризаціях, $E \perp c$ і $E \parallel c$. Так, для $E \perp c$ -поляризації (табл. 3; рис. 3) у разі зменшення товщини від $\sim 5,0$ до $2,5$ мм колір турмаліну змінюється з темно-червоного на насичений зелений, а за подальшого утоншення залишається зеленим за практично незмінної довжини хвилі основного колірному тону $\lambda_D \approx 535$ нм. Насиченість основного колірному тону p_C при цьому, природно, зменшується (точки колірності зразка в діапазоні товщини $2,5$ — $0,5$ мм послідовно наближаються до точки білого кольору C , див. також табл. 2). Значення світлоти забарвлення (у цій колориметричній системі — значення координати Y [1]) свідчать про те, що такі теоретично розра-

ховані кольори зразка змінюються від темного, густо-червоного, практично чорного, через темно-жовтий до густо-зеленого, а потім до світло-зеленого. Для поляризації $E \parallel c$ тональність забарвлення λ_D зі зменшенням товщини також суттєво змінюється, однак у вужчому діапазоні (з урахуванням величини світлоти Y) — від темно-бурого (практично чорного) до зеленкувато-жовтого. Таким чином, згідно з нашими розрахунками, Усамбара-ефект у хромвісному турмаліні в його визначенні як контрастної зміни тональності забарвлення за певної (критичної) товщини кристала повинен набагато виразніше проявлятися в поляризації $E \perp c$, ніж в поляризації $E \parallel c$. У разі освітлення

Таблиця 3. Колориметричні характеристик турмаліну № 1
Table 3. Colorimetric characteristics of tourmaline No 1

d , мм	$E \perp c$			$E \parallel c$		
	λ_D , нм	p_C , відн. од.	Y , %	λ_D , нм	p_C , відн. од.	Y , %
10,0	620	0,98	0,0	597	0,95	0,0
7,5	587	0,90	0,0	581	0,93	0,3
5,0	548	0,77	0,1	571	0,91	1,5
4,0	538	0,75	0,4	569	0,90	3,3
3,0	533	0,70	1,3	568	0,89	7,2
2,5	533	0,65	2,4	568	0,87	10,9
1,5	534	0,48	9,0	568	0,81	25,3
1,0	536	0,34	18,6	568	0,71	39,3
0,5	540	0,16	41,3	569	0,47	61,9

Примітка. Вирахувані із поляризованих оптичних спектрів пропускання відносно джерела освітлення МКО 1931 C для різної товщини зразка d : λ_D — довжина хвилі основного колірному тону; p_C — насиченість переважного колірному тону відносно точки колірності джерела освітлення C ; Y — світлота забарвлення.

Note. Calculated from the polarized optical transmission spectra for CIE 1931 illuminator C at different sample thickness: λ_D — the dominant wavelength; p_C — color saturation against C -illuminant; Y — color brightness value.

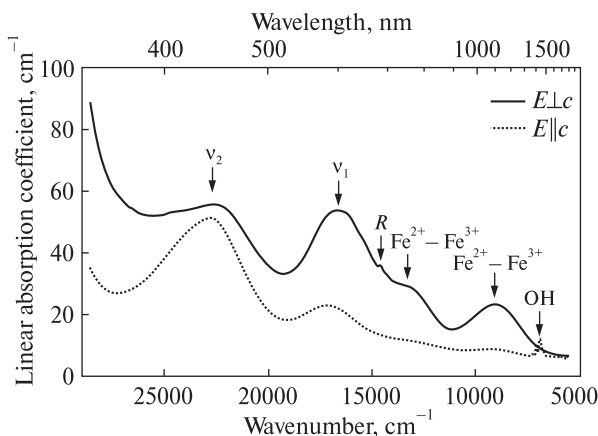


Рис. 5. Поляризований оптичний спектр поглинання турмаліну № 2 із прояву Золотая Горка (Урал, Росія)

Fig. 5. Polarized optical absorption spectrum of tourmaline No 2 from the occurrence Zolotaya Gorka (Ural, Russia)

звичайним неполяризованим світлом на про-світ такий ефект більш виразно проявляється в розрізі (001), тобто за освітлення зразка вздовж кристалографічної осі *c* (вектор електричного поля електромагнітного випромінювання \vec{E} при цьому буде коливатися в площині, перпендикулярній цій осі) фактично будуть виконуватися умови $E \perp c$ -поляризації. І дійсно, за нашими спостереженнями, Усамбара-ефект у наших зразках найбільш чітко проявляється саме за таких умов спостереження.

Дослідники [8, 11] вважають, що Усамбара-ефект у турмаліні також тісно пов'язаний з олександритовим ефектом, тобто з чутливістю забарвлення до характеру освітлення, денного чи штучного (лампа розжарювання) [7]. На рис. 4 на фрагменті колориметричної діаграми чорною стрілкою показано, як змінюється колірність турмаліну № 1, вирахована за його "теоретичного" спектра пропускання (див. вище) в поляризації $E \perp c$ під час зміни джерела освітлення з *C* на *A*, які імітують розсіяне денне світло і лампу розжарювання відповідно. Якщо порівняти з вивченим нами природним бразильським олександритом, то олександритовий ефект у цьому зразку турмаліну, якщо взагалі такі зміни забарвлення можна назвати олександритовим ефектом, виражений значно слабше. Причиною цього є скоріш за все те, що довжина хвилі максимумів дозволених за спіном смуг поглинання v_1 і v_2 іонів Cr^{3+} в турмаліні № 1 (рис. 1), 602 і 438 нм, знаходиться за межами "критичних" значень 565–595 і 410–420 нм, за яких унаслідок зміни освітлен-

ня з денного на штучне у хромвмісних мінералах і сполуках проявляється контрастна зміна забарвлення з зеленого на червоне [7].

Зрозуміло, що для чіткого проявлення Усамбара-ефекту у видимому діапазоні повинно бути два чітко розмежованих і достатньо глибоких вікна пропускання в зеленій і червоній областях, таких, щоб результуюче забарвлення формувалося як суміш двох додаткових⁴ кольорів (світлових потоків, що пройшли через ці два вікна пропускання). Бо саме внаслідок змішування додаткових кольорів людське око здатне сприймати забарвлення такого об'єкту як сильно залежне від спектрального складу освітлення (олександритовий ефект) або товщини зразка (Усамбара-ефект). У разі змішування інших, недодаткових кольорів, наприклад синього і зеленого або зеленого і жовтого, зміна забарвлення сприймається лише як зміна його відтінків. Тому для реалізації олександритового ефекту і Усамбара-ефекту в природних оксидах і силікатах найбільше надаються іони Cr^{3+} і, можливо, V^{3+} , причому лише в тих випадках, коли їхні дозволени за спіном смуги поглинання за спектральним положенням близькі до "критичних". Крім цього, для проявлення Усамбара-ефекту в турмаліні необхідною умовою є те, що в спектрі поглинання на рис. 1 вікна пропускання в червоній і зеленій областях, утворені смугами поглинання іонів Cr^{3+} , v_1 і v_2 , мають різну глибину: червоне вікно пропускання було дещо глибше (прозоріше), ніж зелене. Оскільки величина пропускання $T = \frac{I}{I_0} = 10^{-ad}$ залежить від товщини зразка d експоненціально, то зі зменшенням останньої інтегральна величина пропускання світла в зеленому вікні буде зростати швидше, ніж у червоному (рис. 2, *a*). І оскільки, як це видно з рис. 2, *b*, людське око має максимальну чутливість саме в зеленій області спектра (~555 нм), за певного співвідношення значень інтенсивності світла, що проходить через зелене і червоне вікна пропускання, візуальне психофізичне сприйняття тональності забарвлення змінюється з переважно червоного на переважно зелене з проходженням через нейтральне сіре. Тобто Усамбара-ефект — сво-

⁴ Додатковими один до одного кольорами є кольори (наприклад зеленій і червоний або синій і помаранчевий), змішуючи які в певних пропорціях можна отримати нейтральний білий колір [1].

ерідна реалізація олександритового ефекту, але не за рахунок перерозподілу інтенсивності в спектрі випромінювання джерела освітлення, а за рахунок перерозподілу інтенсивності світла, що проходить через червоне і зелене вікна в силу нелінійної (експоненціальної) залежності коефіцієнта пропускання від товщини зразка і, як наслідок, зміни забарвлення через зростання питомої частки зеленої компоненти в суміші зеленого і червоного світла за зменшення d .

Якщо зелене і червоне вікна пропускання мають приблизно однакову глибину, Усамбара-ефект не проявляється. На це вказують результати розрахунків колориметричних параметрів двох зразків природного олександриту із Бразилії (наш зразок) і Танзанії (зр. *GRR 874* [15]) для поляризації $E\parallel b$, де смуги поглинання ν_1 і ν_2 іонів Cr^{3+} формують два глибоких вікна прозорості в зеленій і червоній області спектра [7]. Зі зростанням товщини в цьому випадку збільшується лише насиченість колірного тону p_C і зменшується світлота забарвлення Y , тоді як значення довжини хвилі основного спектрального тону λ_D змінюється в незначних межах (490—493 нм, синій колір), чим олександрит принципово відрізняється від турмаліну № 1.

Цілком зрозуміло, що для чіткого проявлення Усамбара-ефекту в турмалінах важливим фактором є достатньо висока концентрація іонів Cr^{3+} з тим, щоб цей ефект проявлявся за звичайних розмірів (товщини) кристала. Адже товщина d і коефіцієнт поглинання α , який у цьому випадку прямо пропорційний концентрації Cr^{3+} , у виразі (1) входять у показник ступеня, тобто впливають на величину світлопропускання в зеленому і червоному вікнах прозорості турмаліну однаково: щоб досягти зміни забарвлення в Cr^{3+} -вмісному турмаліні з зеленого на червоне можна збільшувати або товщину кристала (що і спостерігається на практиці у вигляді Усамбара-ефекту), або концентрацію в ньому іонів Cr^{3+} .

Зрозуміло також, що співвідношення пропускання в двох вікнах, червоному і зеленому, а значить і прояв Усамбара-ефекту в Cr^{3+} -вмісних турмалінах можуть залежати від наявності в них інших хромофорних іонів. Характерним прикладом "руйнівного" впливу на Усамбара-ефект домішки різновалентних іонів

заліза, на наш погляд, може бути Cr^{3+} -вмісний уральський турмалін № 2, поляризований спектр поглинання якого наведено на рис. 5. Як видно на рисунку, інтенсивність смуг поглинання іонів Cr^{3+} в цьому зразку значно вища, ніж у турмаліні № 1 (рис. 1), що узгоджується з більш високим вмістом хрому в зр. № 2 (0,357 а. ф. о.).

Окрім смуг і ліній поглинання іонів Cr^{3+} в спектрі турмаліну № 2 наявні ще й дві широкі $E\perp c$ -поляризовані смуги поглинання з максимумами 13800 і 9100 cm^{-1} , зумовлені електронними переходами в обмінно-зв'язаних парах ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+} - {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$. У більшості випадків, як і в турмаліні № 2, в $E\perp c$ -поляризації такі смуги набагато інтенсивніші, ніж в $E\parallel c$ за рахунок обмінно-зв'язаної взаємодії між іонами Fe^{2+} і Fe^{3+} , які займають суміжні YO_4OH_2 -октаедри (див., напр. [14, 17, 18]). Цим, зокрема, пояснюється сильний дихроїзм Fe^{2+} , Fe^{3+} -вмісних турмалінів, $E\perp c \gg E\parallel c$. За рахунок того, що високоенергетичний "хвіст" смуги за 13800 cm^{-1} попадає у видиму область спектра, червоне і зелене вікна пропускання в $E\perp c$ -поляризованому спектрі є майже однаковими за глибиною, а у турмаліні № 1, як уже зазначено, червоне вікно пропускання глибше (прозоріше), ніж зелене (див. рис. 1), що є однією з умов виникнення Усамбара-ефекту.

За $E\perp c$ - і $E\parallel c$ -поляризованими спектрами поглинання уральського турмаліну № 2 також були розраховані колориметричні характеристики для різної товщини зразка (від 0,02 до 0,15 см), результати яких вказують на те, що тональність забарвлення (довжина хвилі основного колірного тону $\lambda_D \sim 525$ нм) турмаліну № 2 в $E\perp c$ -поляризації мало залежить від товщини зразка. За збільшення останньої в основному зростає лише насиченість кольору p_C , а також знижується світлота забарвлення Y . Тобто, за будь-якої товщини цей турмалін залишається зеленим і Усамбара-ефект в ньому, за результатами такого моделювання, відсутній. Зазначимо, що в $E\parallel c$ -поляризованому світлі залежність тональності забарвлення від товщини в двох вивчених зразках турмаліну теж різна, але не так суттєво, як в поляризації $E\perp c$.

Автори вдячні офіційному рецензенту, проф. О.М. Платонову за конструктивні зауваження, які дозволили скоротити і значно покращити статтю.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гуревич М.М. Цвет и его измерение. — М.-Л. : Изд-во АН СССР, 1950. — 270 с.
2. Марфунин А.С. Введение в физику минералов. — М. : Недра, 1974. — 328 с.
3. Платонов А.Н. Природа окраски минералов. — Киев : Наук. думка, 1976. — 264 с.
4. Таран М.М., Кривдик С.Г., Павлова Н.Г. Оптико-спектроскопічне вивчення магнезійно-залізистих слюд із карбонатитів і ультраосновних порід чернігівського комплексу Північно-Західного Приазов'я // *Мінерал. журн.* — 2013. — **35**, № 1. — С. 60—71.
5. Bosi F., Skogby H., Hälenius U., Reznitskii L. Crystallographic and spectroscopic characterization of Fe-bearing chromo-alumino-povondraite and its relations with oxy-chromium-dravite and oxy-dravite // *Amer. Miner.* — 2013. — **98**, No 8—9. — P. 1557—1564.
6. Burns R.G. Mineralogical application of crystal field theory. — Cambridge : Cambr. Univ. Press, 1993. — 550 p.
7. Farrell E.F., Newnham R.E. Crystal-field spectra of chrysoberyl, alexandrite, peridot, and sinhalite // *Amer. Miner.* — 1965. — **50**, No 11—12. — P. 1972—1981.
8. Harlovsen A. The Usambara effect and its interaction with other colour change phenomena // *J. Gemmol.* — 2006. — **30**, No 1—2. — P. 1—21.
9. Harlovsen A., Jensen B.B. A new colour-change effect // *J. Gemmol.* — 1997. — **25**, No 6. — P. 325—330.
10. Krzemnicki M.S. Exceptional colour change garnets showing the Usambara effect // *Facette.* — 2014. — No 12. — P. 16—17.
11. Liu Y., Shigley J.E., Halvorsen A. Colour hue change of a gem tourmaline from Umba Valley, Tanzania // *J. Gemmol.* — 1999. — **26**, No 6. — P. 386—396.
12. Manning P.G. Optical absorption spectra of chromium-bearing tourmaline, black tourmaline and buergerite // *Can. Miner.* — 1969. — **10**, No 1. — P. 57—70.
13. Mattson S.M., Rossman G.R. Ferric iron in tourmaline // *Phys. Chem. Minerals.* — 1984. — **11**, No 5. — P. 225—234.
14. Mattson S.M., Rossman G.R. Fe²⁺-Fe³⁺ interactions in tourmaline // *Phys. Chem. Minerals.* — 1987. — **14**, No 2. — P. 163—171.
15. Rossman G.R. [Електронний ресурс]. — 2014. — Режим доступу: <http://minerals.gps.caltech.edu/FILES/Visible/CHRYSOBeryl/ch874.b>
16. Schmetzer K., Bernhardt H.-J., Balmer W.A., Hainschwang T. Synthetic alexandrites grown by the HOC method in Russia: internal features related to the growth technique and colorimetric investigation // *J. Gemmol.* — 2013. — **33**, No 5—6. — P. 113—130.
17. Smith G. A reassessment of the role of iron in the 5.000—30.000 cm⁻¹ region of the electronic absorption spectra of tourmaline // *Phys. Chem. Minerals.* — 1978. — **3**, No 4. — P. 343—373.
18. Smith G., Strens R.G.J. Intervalence transfer absorption in some silicate, oxide and phosphate minerals // *The Physics of Minerals and Rocks* / Ed. R.G.J. Strens. — New York : Wiley, 1976. — P. 583—612.
19. Taran M.N., Lebedev A.S., Platonov A.N. Optical absorption spectroscopy of synthetic tourmalines // *Phys. Chem. Minerals.* — 1993. — **20**, No 3. — P. 209—220.
20. Taran M.N., Rossman G.R. High-temperature, high-pressure optical spectroscopic study of ferric-iron-bearing tourmaline // *Amer. Miner.* — 2002. — **87**, No 8—9. — P. 1148—1153.

Надійшла 16.12.2014

REFERENCES

1. Hurevitch, M.M. (1950), *Color and its Measuring*, Acad. Sci. of the USSR Publ., Moscow-Leningrad, 270 p.
2. Marfunin, A.S. (1974), *Introduction to the Physics of Minerals*, Nedra, Moscow, 328 p.
3. Platonov, A.N. (1976), *The nature of Color of Minerals*, Nauk. dumka, Kiev, 264 p.
4. Taran, M.N., Kryvdik, S.G. and Pavlova, N.G. (2013), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 35 No 1, pp. 60-71.
5. Bosi, F., Skogby, H., Hälenius, U. and Reznitskii, L. (2013), *Amer. Miner.*, Vol. 98 No 8-9, pp. 1557-1564.
6. Burns, R.G. (1993), *Mineralogical application of crystal field theory*, Cambr. Univ. Press, Cambridge, 550 p.
7. Farrell, E.F. and Newnham, R.E. (1965), *Amer. Miner.*, Vol. 50 No 11-12, pp. 1972-1981.
8. Harlovsen, A. (2006), *J. Gemmol.*, Vol. 30 No 1-2, pp. 1-21.
9. Harlovsen, A. and Jensen, B.B. (1997), *J. Gemmol.*, Vol. 25 No 6, pp. 325-330.
10. Krzemnicki, M.S. (2014), *Facette*, No 12, pp. 16-17.
11. Liu, Y., Shigley, J.E. and Halvorsen, A. (1999), *J. Gemmol.*, Vol. 26 No 6, pp. 386-396.
12. Manning, P.G. (1969), *Can. Miner.*, Vol. 10 No 1, pp. 57-70.
13. Mattson, S.M. and Rossman, G.R. (1984), *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 11 No 5, pp. 225-234.
14. Mattson, S.M. and Rossman, G.R. (1987), *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 14 No 2, pp. 163-171.
15. Rossman, G.R. (2014), available at: <http://minerals.gps.caltech.edu/FILES/Visible/CHRYSOBeryl/ch874.b>
16. Schmetzer, K., Bernhardt, H.-J., Balmer, W.A. and Hainschwang, T. (2013), *J. Gemmol.*, Vol. 33 No 5-6, pp. 113-130.
17. Smith, G. (1978), *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 3 No 4, pp. 343-373.

18. Smith, G. and Strens, R.G.J. (1976), *Intervalence transfer absorption in some silicate, oxide and phosphate minerals*, in Strens, R.G.J. (ed.), *The Physics of Minerals and Rocks*, Wiley, New York, pp. 583-612.
19. Taran, M.N., Lebedev, A.S. and Platonov, A.N. (1993), *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 20 No 3, pp. 209-220.
20. Taran, M.N. and Rossman, G.R. (2002), *Amer. Miner.*, Vol. 87 No 8-9, pp. 1148-1153.

Received 16.12.2014

М.Н. Таран¹, Е.В. Науменко¹, А.В. Андреев²

¹ Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення
ім. Н.П. Семеново НАН України
03680, г. Київ-142, Україна, пр. Академіка Палладина, 34
E-mail: m_taran@hotmail.com

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка
03022, г. Київ, Україна, ул. Васильківська, 90
E-mail: andreev@univ.kiev.ua

ТУРМАЛИН С УСАМБАРА-ЕФЕКТОМ (ОПТИКО-СПЕКТРОСКОПІЧЕСЬКЕ ІССЛЕДОВАНИЕ)

Усамбара-ефект — зміна кольору турмалина з темно-червоного на темно-зелений при утонченні зразка — вивчений за допомогою оптичної спектроскопії та колориметричних розрахунків на зразку танзанійського турмалина переважно дравитового складу з 0,108 а. ф. е. домішки Cr. Показано, що Усамбара-ефект за своєю природою тісно пов'язаний з александритовим ефектом, однак зміна кольору обумовлена не зміною спектрального складу освітлення, а особливим співвідношенням величини пропускання світла в двох "вікнах прозорості" (зеленому і червоному) і нелінійною (експоненціальною) залежністю величини пропускання світла від товщини зразка. Важливим умовою виявилось також достатньо високе вміст хрома для утворення глибоких, добре сформованих вікон прозорості в зеленому і червоному областях видимого діапазону оптичного спектра. На прикладі зеленого хромоутримуючого уральського турмалина (0,357 і 0,196 а. ф. е. Cr і Fe відповідно) показано, як домішки інших хромофорних іонів, зокрема Fe^{2+} і Fe^{3+} , можуть "тушити" Усамбара-ефект.

Ключові слова: турмалин, оптична спектроскопія, окраска, плеохроїзм.

M.N. Taran¹, E.V. Naumenko¹, A.V. Andreev²

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: m_taran@hotmail.com

² Taras Shevchenko Kyiv National University
90, Vasylykivska Str., Kyiv, Ukraine, 03022
E-mail: andreev@univ.kiev.ua

TOURMALINE WITH USAMBARA EFFECT (OPTICAL-SPECTROSCOPIC STUDY)

The Usambara effect, i.e., a change of tourmaline color from dark-red to deep-green at thinning of a sample, is studied by optical absorption spectroscopy and colorimetric calculations on a sample of Tanzanian tourmaline of predominant dravite composition with 0.108 a. p. f. u. Cr. As shown, the Usambara effect, by its nature, is tightly related to the alexandrite effect, although in this case the color change is not caused by the change of spectral composition of the light of illumination, but by a specific ratio of light transmission in two "windows of transparency", green and red, and by nonlinear, exponential dependence of light transmittance on the sample thickness. The important circumstance is high enough chromium content to form deep, well shaped windows of transparency in green and red parts of the visible range of optical absorption spectrum. By example of green chromium-bearing tourmaline from Ural (0.357 and 0.196 a. p. f. u. Cr and Fe, respectively) it is shown how admixtures of other chromophore ions, namely, Fe^{2+} and Fe^{3+} , can suppress the Usambara effect in tourmaline.

Keywords: tourmaline, optical spectroscopy, color, pleochroism.