

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ЦВЕТОВОГО РЕВЕРСА В ПРИРОДНЫХ АЛЕКСАНДРИТАХ

Николаев А.Г.¹, Попов М.П.², Нуриева Е.М.¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет; anatolij-nikolaev@yandex.ru

² Уральский государственный горный университет; popovm1@yandex.ru

METHOD FOR ASSESSING COLOR REVERSE IN NATURAL ALEXANDRITE

Nikolaev A.G.¹, Popov M.P.², Nurieva E.M.¹

¹Kazan Federal University; anatolij-nikolaev@yandex.ru

²Ural State Mining University; popovm1@yandex.ru

К драгоценным камням I порядка относится редкая хромсодержащая разновидность хризоберилла – александрит. Лучшими александритами считаются уральские (Уральские изумрудные копи), также ювелирный материал встречается на месторождениях Бразилии, Танзании, Мадагаскара, Индии, Шри-Ланки. Основная уникальная их особенность – менять свет от источника излучения. При лампе накаливания (источник А) он дает красную окраску, а при дневном свете (источник D65) он имеет зеленую окраску. Данный эффект называется реверсом (эффект перемены цвета), и от него зависит стоимость сырья и ограненного камня. По существующим стандартам данный эффект изучается только визуально.

Цель данной работы – выявление кристаллохимических особенностей и природы окраски природных александритов с Уральских изумрудных копей, а также изучение механизма реверса с помощью методов оптической спектроскопии. Образцами для проведения исследований послужили полированные пластинки природных александритов размером примерно 5x5 мм и толщиной 1 мм. Все они были рассортированы по изменениям интенсивности окраски от 0 до 100 % и в зависимости от реверса были разделены на 3 группы по интенсивности изменения цвета.

Исследования проводились методом оптической абсорбционной спектроскопии. Оптические спектры поглощения записывались на стандартизированном спектрофотометре МСФУ - К. Регистрация оптических спектров поглощения производилась в интервале длин волн 400 - 800 нм, с шагом 1 нм. Для объективного измерения и описания окраски александритов была использована методика расчета координат цветности по международной колориметрической системе XYZ. Колориметрические параметры исследуемых минералов (x, y, z – коэффициенты цветности; λ – длина волны (нм), Р – интенсивность основного цветового тона (%)) рассчитывались с использованием специализированной программы «Спектр». Все экспериментальные исследования проводились при комнатной температуре.

Хризоберилл (BeAl_2O_4) кристаллизуется в ромбической сингонии (точечная группа D2h, mmm, пространственная группа Pbnm), параметры элементарной ячейки: $a = 4.424 \text{ \AA}$, $b = 9.393 \text{ \AA}$, $c = 5.473 \text{ \AA}$. Структура представлена двумя типами октаэдров AlO_6 со средним межатомным расстоянием $\text{Al}_{\text{M1}} - \text{O} = 0,189 \text{ нм}$; $\text{Al}_{\text{M2}} - \text{O} = 0,194 \text{ нм}$. Al-октаэдры связаны общими ребрами в зигзагообразные цепочки, которые соединяются вместе тетраэдрами BeO_4 с межатомным расстоянием $\text{Be} - \text{O} = 0,163 \text{ нм}$; $\text{O} - \text{O} = 0,25 \text{ нм}$ (для общих ребер многогранников), $\text{O} - \text{O} = 0,274 \text{ нм}$.

В оптических спектрах александритов наблюдается интенсивное поглощение в ультрафиолетовом диапазоне длин волн, связанное с переносом заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$. В видимом диапазоне проявляются две полосы поглощения, характерные для спектров Cr^{3+} -соединений и минералов. Длинноволновая полоса поглощения 578-602 нм связана с электронным переходом ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, а коротковолновая полоса поглощения 418-428 нм – с переходом ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$. Конфигурация спектров поглощения и значение энергии полос поглощения позволяет приписать наблюдаемые полосы электронным переходам в ионах Cr^{3+} , которые изоморфно замещают ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях структуры хризоберилла. Именно с ионами Cr^{3+} связан александритовый эффект. Также в образцах александритов в районе 438-443 нм наблюдается узкая полоса поглощения малой интенсивности, связанная с спин-запрещенным электронным переходом ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$, 4E_g (${}^4T_{2g}$) в ионах Fe^{3+} , которые занимают позиции Al в структуре хризоберилла.

По результатам интерпретации оптических спектров поглощения александритов был проведен расчет координат цветности по международной колориметрической системе МКО - 1931. Расчеты были произведены для источника света А «лампа накаливания» и источника D65 «солнечный свет» под каждый образец. Была изучена взаимосвязь относительного изменения для цветовых координат λ – длина волны (нм) и Р – интенсивность цветового тона (%) между точками источника А и источника D65 по формуле $\sqrt{(\lambda_A - \lambda_{D65})^2 + (P_A - P_{D65})^2}$ (Рис. 1). В данном графике показано интенсивность изменения реверса по вертикали и изменения его в каждой зоне. Данные зоны являются областями роста кристалла. Данная интенсивность указывает что реверс имеет различное значение даже в одном образце, что наблюдалось визуально в виде цветовой зональности. Из этого можно сделать выводы что общее изменение реверса в александрите зависит от того каких зоны с определённым реверсом преобладают в том или ином образце.

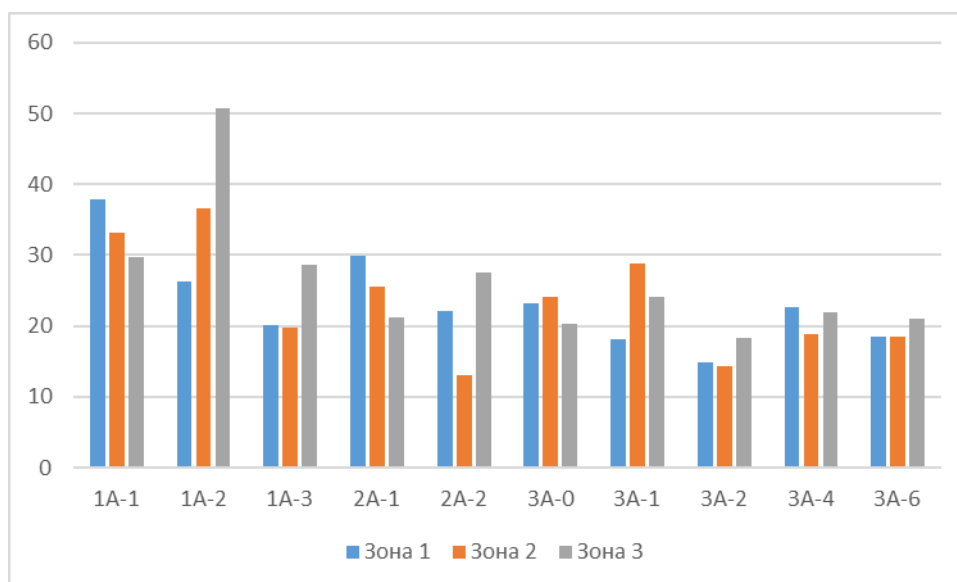


Рисунок 1. Изменение основных параметров цветовых координат.

Fig. 1. Changing basic color coordinate parameters.