

Г. П. Барсанов, М. Е. Яковлева

## ЦВЕТА МИНЕРАЛОВ

Выставка «Цвета минералов» в Минералогическом музее имени А. Е. Ферсмана АН СССР функционирует с 1954 г. Выяснением причин окраски минералов занимаются кристаллографы, минералоги, физики, и, к настоящему времени накопилось значительное количество исследований, что дало возможность дополнить выставку новыми данными.

Цвет вообще — это впечатление, которое оказывают на наш орган зрения лучи света разной длины волны (Ашкенази, 1959). Цвет неотделим от света. В этой работе мы попытаемся привести сводку данных, полученных до настоящего времени при исследовании причин, вызывающих окраску различных минералов. Не входя в подробности изложения физической сущности явлений, вызывающих окраску веществ, отметим, однако, что сейчас световые явления (и в том числе цвет) наиболее полно и удовлетворительно объясняются на основе квантовой теории Планка (Добрецов, 1960). Однако и до сего времени механизм ряда световых явлений (распределение цветов по спектру, распределение интенсивностей в спектрах поглощения и т. д.) наиболее удобно объясняется при признании за светом волновой электромагнитной природы, т. е. на основании теории Максвелла (Добрецов, 1960). В этом случае появление различных цветовых окрасок удобно и наглядно объясняется различным распределением энергии в видимой и невидимой части спектра, эффектом интерференции, поглощения части энергии тем или иным веществом через входящие в его состав атомы и т. д. По-видимому, свет обладает очень сложной физической природой и, по определению С. И. Вавилова (1961, стр. 41), «свет одновременно обладает свойствами волн и частиц, но в целом это не волны и не частицы, и не смесь того и другого. Наши механические понятия не в состоянии полностью охватить реальность, для этого не хватает наглядных образов».

В большинстве работ, связанных с изучением природы окраски минералов, исследователи в применяемой номенклатуре, терминологии, представляемых диаграммах, кривых и т. п. основываются на волновом механизме цветовых оптических явлений, что, естественно, отражается в настоящей статье, хотя авторы вполне отдают себе отчет, что это скорее удобные рабочие схемы, чем строгое отражение физической сущности световых явлений. В применении к изучению окраски минеральных тел А. Е. Ферсман (1936) 27 лет назад предложил известную схему классификации окрасок минералов, разработав для этой классификации номенклатуру и терминологию. Несмотря на то, что его классификация (и терминология) не отвечает строгим требованиям физики света (особенно квантовой), тем не менее она является достаточно простой и удобной для минералога; поэтому мы ее сохранили на выставке «Цвета минералов» и поло-

жили в основу последовательного изложения имеющегося фактического материала в настоящей статье. Таким образом, при создании выставки «Цвета минералов» и изложении материала в данной статье за основу было принято разделение окрашенных минералов на следующие группы:

- 1) окраска, вызванная присутствием хромофоров;
- 2) окраска, обусловленная «дефектами» в структуре минералов;
- 3) окраска, вызванная присутствием посторонних примесей (химических и физических);
- 4) окраска, связанная с интерференционными явлениями.

Это, безусловно, не исчерпывает физической природы окрасок твердых тел вообще, но отвечает схеме главных явлений, которые мы наблюдаем в минеральных телах. Из этих явлений, по-видимому, наиболее обширную группу представляют явления, связанные с особенностями электронных оболочек некоторых групп атомов (например, семейства железа и др.), вызывающими поглощение части энергии видимой (а также и невидимой) части спектра. Эти атомы получили в минералогической литературе название «хромофоров».

Таблица 1

## Распределение электронов в атомах

Обозначение состояний	K		L			M			N
	S	S	P	S	P	D	S		
Число состояний	2	2	6	2	6	10	2		
Z	Элементы	Число электронов в данном состоянии в нормальном невозбужденном атоме							
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2	
23	V	2	2	6	2	6	3	2	
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1	
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2	
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2	
27	Co	2	2	6	2	6	7	2	
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2	

С точки зрения строения атома (Некрасов, 1954), поглощение света связано с перескоками некоторой части электронов поглощающего вещества с одних орбит на другие. Необходимая для перескоков энергия доставляется поглощенными лучами, энергия которых тем больше, чем меньше длина волны. Следовательно, энергия ультрафиолетовых лучей больше, чем лучей видимого света. Перескок электрона тем легче, чем менее устойчива та орбита, на которой он первоначально находился в частице поглощающего свет тела. При наличии в последнем только устойчивых орбит этот перескок произойдет лишь за счет поглощения лучей со значительной энергией, т. е. ультрафиолетовых, и тело нам будет представляться как бесцветное. Сдвиг поглощения в видимую область, обуславливающий окраску, должен наступить при достаточно ослабленной устойчивости отдельных электронных орбит. Благоприятствующим этому фактором, по-видимому, является незаконченность того или иного электронного слоя в атоме. Существенную роль незаконченность внешнего слоя должна играть при возникновении цветности, например, у соединений группы железа, у которых поглощение лучей видимого спектра должно быть связано со сравнительной неустойчивостью неиспользованных валентных электронов (табл. 1).

### ЦВЕТА, ВЫЗВАННЫЕ ПРИСУТСТВИЕМ В МИНЕРАЛАХ ХРОМОФОРОВ (ИДИОХРОМАТИЧЕСКАЯ ИЛИ СОБСТВЕННАЯ ОКРАСКА МИНЕРАЛОВ)

Окраски данной группы минералов обусловлены присутствием в их составе элементов группы железа (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), а также Cu, носящих название хромофоров (Ферсман, 1936; Грум-Гржимайло и др., 1952). По цвету минерала нельзя определить, какой хромофор вызывает его окраску, так как в минералах разные хромофоры могут придать один и тот же цвет, и различные окраски могут быть обусловлены ионами одного и того же элемента. Хромофоры входят в минералы в виде ионов как основные компоненты их структуры или как изоморфные примеси. Кривые спектрального поглощения<sup>1</sup> минералов, окрашенных ионами перечисленных выше хромофоров, имеют характерный вид при определенной валентности и координации элемента, вызывающего окраску. Если окраска минерала обуславливается одним каким-то ионом, то кривая поглощения позволит определить его природу, валентность и координацию сравнением полученных данных с заранее установленными типичными кривыми поглощения (Грум-Гржимайло, 1940; 1945; Kolbe, 1935; Меланхолин, 1940, 1946<sub>1</sub>, 1948<sub>1</sub>).

Окраска минералов, вызванная ионом определенного элемента одной и той же валентности и координации, может быть различной; однако кривые поглощения для разноокрашенных минералов имеют одинаковый вид, но сдвинутые по спектру максимумы поглощения оказывают влияние на цвет. При этом у минералов, окрашивающие катионы которых находятся на большем расстоянии от окружающих их анионов, максимумы поглощения смещаются в красную часть спектра (Грум-Гржимайло, 1940, 1945, 1946<sub>2</sub>, 1953<sub>2</sub>; Грум-Гржимайло и др., 1952; Грум-Гржимайло, Ровша, 1960; Валяшко, Грум-Гржимайло, 1953).

Для ионов Cr<sup>3+</sup>, входящего в минерал в виде изоморфной примеси, замещающей Al<sup>3+</sup>, по высоте максимумов поглощения и по их смещению по спектру можно судить о количестве Cr<sup>3+</sup>, входящего в данный минерал (Грум-Гржимайло 1940, 1953<sub>2</sub>; Грум-Гржимайло, Уткина, 1953; Гневушев и др., 1958).

Вид кривых поглощения в интервале длин волн от 200 до 1150 мμ для Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu различен. Однако на протяжении малых интервалов длин волн кривые для различных ионов могут быть сходными; например, кривые поглощения Mn<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup>, сходные в видимой части спектра, совершенно различны в ультрафиолетовой части.

### Минералы, окрашенные титаном

Типичная кривая спектрального поглощения трехвалентного титана изображена на рис. 1.

(Kolbe, 1935; Грум-Гржимайло и др. 1952; Валяшко, Грум-Гржимайло, 1953; Чесноков, 1959<sub>1,2</sub>).

1. Рутил TiO<sub>2</sub> фиолетового цвета окрашен Ti<sup>3+</sup> (рис. 2, I).

<sup>1</sup> Для получения кривых спектрального поглощения на ось абсцисс откладываются длины волн в мμ, а на оси ординат  $K$  или  $D$  — значения, характеризующие поглощение света минералом;  $D$  — оптическая плотность, равная  $\lg \frac{I_0}{I}$  ( $I_0$  — интенсивность света, падающего на минерал;  $I$  — интенсивность света, прошедшего через минерал);  $K$  — коэффициент поглощения, значение которого вытекает из формулы  $I = I_0 \cdot 10^{-kd}$ , где  $d$  — толщина образца,  $k = \frac{D}{d}$  (Грум-Гржимайло, 1945, 1953<sub>1</sub>; Грум-Гржимайло и др., 1952).

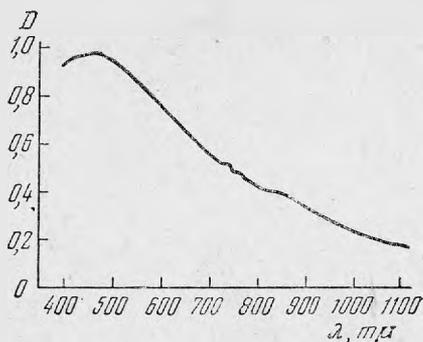


Рис. 1. Кривая поглощения розовато-фиолетового стекла буры, содержащего  $Ti^{3+}$ . (Чесноков, 1959<sub>2</sub>)

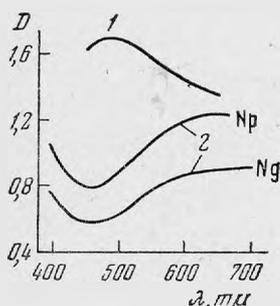


Рис. 2. Кривые поглощения (Чесноков, 1959<sub>1</sub>)

1 — рутил фиолетового цвета;  
2 — анатаз синего цвета

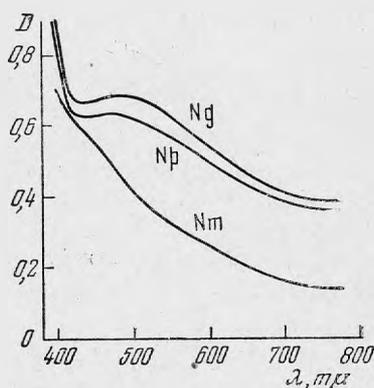


Рис. 3. Кривые поглощения титаноавгита (Чесноков, 1959<sub>1</sub>)

2. Анатаз  $TiO_2$  синего цвета окрашен  $Ti^{3+}$ , возможно, совместно с  $Ti^{2+}$  (рис. 2, 2).

3. Титаноавгит  $Ca (Mg, Fe^{2+}, Ti, Fe^{3+}) [(Al, Si)_2O_6]$  окрашен  $Ti^{3+}$  (по Ng и Np) и  $Fe^{3+}$  (по Nm) (рис. 3). Количество  $TiO_2$  может достигать 4—5% (Бетехтин, 1950). В экспозиции выставки отсутствует.

4. Бенитоит  $BaTi [Si_3O_9]$  синего цвета; исследования природы окраски отсутствуют, но предположительно, судя по составу, она отнесена за счет титана ( $Ti_{(6)}^{4+}$ ).

### Минералы, окрашенные ванадием

Типичная кривая поглощения пятивалентного ванадия изображена на рис. 4 (Грум-Гржимайло, Щербина, 1961).

1. Ванадинит  $Pb_5 [VO_4]_3Cl$  окрашен  $V_{(4)}^{5+}$  (рис. 5).

2. Деклуазит  $Pb (Zn, Cu) [VO_4] (OH)$  окрашен  $V_{(4)}^{5+}$  (рис. 6).

3. Метакьюэттит  $CaH_2 [V_6O_{17}] \cdot 2H_2O$ ; исследования природы окраски отсутствуют, но предположительно, судя по составу, она отнесена за счет ванадия ( $V_{(4)}^{5+}$ ).

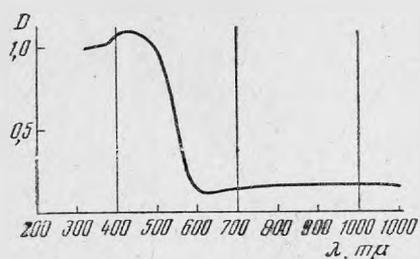


Рис. 4. Кривая поглощения порошка  $V_2O_5$  (Грум-Гржимайло, Щербина, 1961)

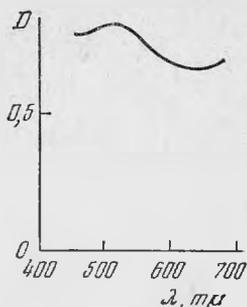


Рис. 5. Кривая поглощения ванадинита (Грум-Гржимайло, Щербина, 1961)

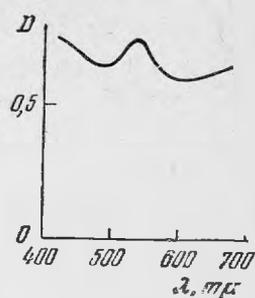


Рис. 6. Кривая поглощения деклаузита (Грум-Гржимайло, Щербина, 1961)

### Минералы, окрашенные хромом

Хром входит в минералы в виде трехвалентного и шестивалентного иона (Грум-Гржимайло, 1940; 1945; Грум-Гржимайло и др., 1952).

А. Типичная кривая поглощения трехвалентного хрома в шестерной координации приведена на рис. 7. Минералы, окрашенные трехвалентным хромом, обычно обладают красной, зеленой, фиолетовой окраской различных оттенков. Значительно реже встречаются голубые цвета.

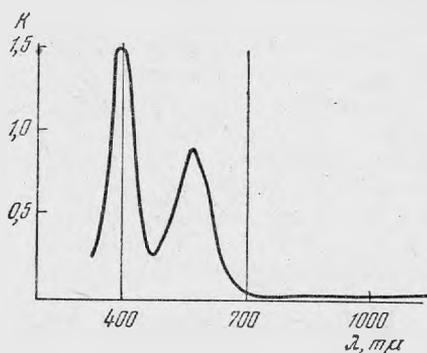


Рис. 7. Кривая поглощения фиолетовой пластинки изотропного кристалла хромовокальцевых квасцов (Грум-Гржимайло и др., 1952)

1. Рубин  $Al_2O_3$  красный за счет примеси  $Cr_{(6)}^{3+}$ , изоморфно замещающего  $Al_{(6)}^{3+}$  (рис. 8); рубин из Якутии содержит 1,96%  $Cr_2O_3$ , а с Урала — 0,49%  $Cr_2O_3$  (Грум-Гржимайло, 1940; 1958; Грум-Гржимайло и др., 1952).

2. Александрит  $BeAl_2O_4$  изумрудно-зеленый за счет примеси  $Cr_{(6)}^{3+}$ , изоморфно замещающего  $Al_{(6)}^{3+}$ . Александрит с Урала содержит 0,36%  $Cr_2O_3$ . Окраска александрита создается красными (от 620  $m\mu$ ) и сине-зелеными (от 530 до 460  $m\mu$ ) лучами (рис. 9), для которых он прозрачен. При дневном свете в восприятии цвета главную роль играют сине-зеленые лучи, и минерал кажется зеленым. При искусственном свете, бедном

этими лучами, его цвет обуславливается резким преобладанием красных лучей (Грум-Гржимайло, 1940, 1946<sub>1</sub>, 1958).

3. Шпинель  $MgAl_2O_4$  красного цвета за счет примеси  $Cr_{(6)}^{3+}$ , изоморфно замещающего  $Al_{(6)}^{3+}$ ; шпинель с Цейлона содержит 1,01%  $Cr_2O_3$  (Грум-Гржимайло, 1940, 1958).

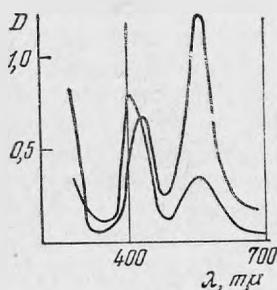


Рис. 8. Кривые поглощения пластинок естественного рубина, вырезанной параллельно оптической оси (Грум-Гржимайло и др., 1952)

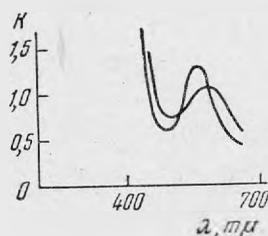


Рис. 9. Кривые поглощения александрита изумрудно-зеленого цвета (Грум-Гржимайло, 1958).

4. Пироп  $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$ . По данным М. А. Гневушева и др. (1958), пиропы светло-оранжевые (0,85% Cr), светлые красно-фиолетовые (1,10% Cr), светлые чернильно-фиолетовые (1,18% Cr), темно-фиолетовые (1,25% Cr), темно-красные (1,33% Cr), густо-фиолетовые (1,55—1,65% Cr), красно-фиолетовые (1,58% Cr) и ярко-фиолетовые (1,78% Cr) из кимберлитов Западной Якутии окрашены  $Cr_{(6)}^{3+}$ , изоморфно замещающим  $Al^{3+}$ . Та же причина окраски установлена для фиолетового пироба (1—3% Cr) из аллювия р. Днестра (Гневушев и др., 1960). Густо-оранжевый цвет пироба из кимберлитов Западной Якутии, вероятно, обусловлен одновременным влиянием Cr и Ti (Гневушев и др., 1958). С. В. Грум-Гржимайло и В. С. Ровша (1960) исследовали пиропы из включений ультраосновных пород в кимберлитах Якутии (трубки Удачная, Снежинка, Дальняя, Геофизическая). Пиропы окрашены в оранжево-красный (1,40—2,16%  $Cr_2O_3$ ), оранжевый (1,40%  $Cr_2O_3$ ), александритовый (2,66%  $Cr_2O_3$ ), фиолетово-красный (3,77%  $Cr_2O_3$ ) и светло-лиловый цвета. Ими установлено (рис. 10), что александритовая окраска пироба вызвана  $Cr_{(6)}^{3+}$ ; светло-лиловая, фиолетово-красная, оранжево-красная и оранжевая окраски вызваны одновременно  $Cr_{(6)}^{3+}$  и  $Fe_{(8)}^{2+}$  (альмандиновый компонент). Влияние  $Fe_{(8)}^{2+}$  сказывается на кривых поглощения вначале в сглаживании, а затем в полном исчезновении обоих максимумов, характерных для  $Cr_{(6)}^{3+}$ , а также в постепенном усилении поглощения в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Однако ярко-красная окраска пироба из Богемии, по данным С. В. Грум-Гржимайло и др. (1954)<sup>1</sup>, обусловлена  $Mn^{2+}$ .

5. Уваровит  $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$  темно-зеленого цвета, за счет входящего в его состав  $Cr_{(6)}^{3+}$ . Уваровит с Биссертского завода на Урале содержит 23,45%  $Cr_2O_3$ . Высокое содержание хрома в уваровите в сравнении с

<sup>1</sup> В цитируемой работе не приведен химический анализ исследованного пироба, но по Doelter (1917) в богемском пиробе содержится 2,59% MnO и от 2,16 до 4,17%  $Cr_2O_3$ . Для выяснения причины окраски богемского пироба требуются, по мнению авторов, дополнительные данные.

пиропом сопровождается увеличением параметров решетки (у пиропа 11,49—11,55 кХ, у уваровита 12,05 кХ) и сдвигом максимумов поглощения в красную часть спектра, как видно на рис. 11 (Грум-Гржимайло, 1940; Грум-Гржимайло и др., 1954; Грум-Гржимайло, Ровша, 1960).

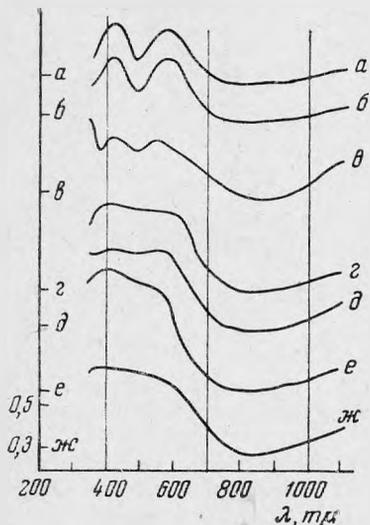


Рис. 10. Кривые поглощения разноокрашенного пиропа:

а, б, — «александритовой» окраски; в — светло-лиловой окраски; г — фиолетово-красной окраски; д, е — оранжево-красной окраски; ж — оранжевой окраски (Грум-Гржимайло, Ровша, 1960)

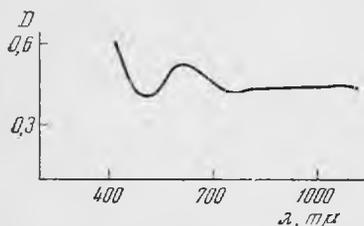


Рис. 11. Кривая поглощения уваровита темно-зеленого цвета (Грум-Гржимайло и др., 1954)

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Возможно, на окраску влияет также  $\text{Fe}^{2+}$  (Сливко, 1955).

11. Хромдиопсид  $\text{Na}_{0,06}\text{Ca}_{0,89}(\text{Mg}_{0,91}, \text{Fe}_{0,06}^{2+})_{0,97}(\text{Al}_{0,03}\text{Fe}_{0,02}^{3+}\text{Cr}_{0,02})_{0,07} \times [(\text{Si}_{1,97}\text{Al}_{0,03})_{2,00}\text{O}_6]$  изумрудно-зеленого цвета, окрашен  $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$ , с возможным влиянием  $\text{Fe}_{(6)}^{3+}$ , изоморфно замещающим  $\text{Al}^{3+}$  и входящим в состав жадеитовой компоненты, содержащейся в хромдиопсиде до 5—6%. Хромдиопсид из кимберлитовых трубок Якутии содержит 1,2%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (трубка Дальняя) и 0,81%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (трубка Загадочная) (Сарсадских и др., 1960; Грум-Гржимайло, Ровша, 1960).

6. Кианит  $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$  синего цвета за счет изоморфной примеси  $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$ , замещающего  $\text{Al}_{(6)}^{3+}$ . Кианит из Карелии содержит 0,03%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Грум-Гржимайло, 1940; 1958; Грум-Гржимайло и Еникеева, 1957). Vendl, Mandy (1958) голубую окраску кианита объясняют совместным нахождением небольших количеств  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , которые при соотношении  $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,3-0,9$  обуславливают абсорбцию видимого желтого цвета в результате электронного обмена между  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

7. Топаз  $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}, \text{OH})_2$  розового цвета с р. Каменки на Урале и из Бразилии окрашен за счет примеси  $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$ , изоморфно замещающего  $\text{Al}^{3+}$  (Грум-Гржимайло, 1953, 1958; Грум-Гржимайло, Певнева, 1956). Хром определен спектральным анализом в виде сильных линий в топазе с Урала и в виде линий выше средней яркости в топазе из Бразилии (Корнетова, 1950).

8. Хромвезувиан  $\text{Ca}_{10}(\text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Al}, \text{Cr})_4[\text{SiO}_4]_5[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH})_4$  темно-зеленого цвета за счет  $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$ , изоморфно замещающего  $\text{Al}^{3+}$ . Хромвезувиан с Урала содержит 2,03—2,31%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Грум-Гржимайло, 1940).

9. Изумруд  $\text{Be}_3(\text{Al}, \text{Cr})_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  от светло-до темно-зеленого цвета за счет  $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$ , изоморфно замещающего  $\text{Al}^{3+}$ . Изумруд с Урала содержит: светло-зеленый — 0,17%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и темно-зеленый — 0,37%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Грум-Гржимайло, 1940, 1945, 1958; Грум-Гржимайло, Певнева, 1956).

10. Хромтурмалин  $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Cr})_6[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_3]$  изумрудно-зеленого цвета за счет изоморфной примеси  $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$ , замещающего  $\text{Al}^{3+}$ . Хромтурмалин с Урала содержит от 2,73 до 10,86%

12. Лавровит (разновидность диопсида, содержащая ванадий) ярко-зеленого цвета за счет примеси  $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$ , изоморфно замещающего Ca и  $\text{Mg}^{1}$ . Лавровит содержит от 0,24 до 0,37%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Грум-Гржимайло, 1940; Калинин, 1939; Жеру, 1959).

13. Гидденит  $\text{Li}(\text{Al}, \text{Cr})[\text{Si}_2\text{O}_6]$  светло-зеленого, изумрудно-зеленого, желтовато-зеленого цвета за счет  $\text{Cr}^{3+}$ . В гиддените из Тувы содержится 0,14%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а в гиддените из Александер Каунти (США) — 0,18%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Кроме того, гидденит из Тувы содержит 0,31%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , который вызывает сдвиг максимумов и минимумов поглощения в коротковолновую область спектра (Самсонова, Фекличев, 1962).

14. Волконскоит  $(\text{Cr}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  густо-зеленого цвета, окрашен  $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$ , входящим в его состав. Волконскоит из дер. Лапши, Пермского района содержит от 17,7 до 19,62%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Грум-Гржимайло, 1940).

15. Фуксит  $\text{K}(\text{Al}, \text{Cr})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$  зеленого цвета, окрашен  $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$ , изоморфно замещающим  $\text{Al}^{3+}$ . Фуксит с Южного Урала содержит 1,01%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Грум-Гржимайло, 1940; Грум-Гржимайло и др., 1952).

16. Кочубейт  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_{4,75}(\text{Al}, \text{Cr})_{1,25}[\text{Si}_{2,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  фиолетового цвета, окрашен  $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$  (рис. 12), изоморфно замещающим  $\text{Al}^{3+}$ . Кочубейт с Урала содержит 4,04—4,19%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Грум-Гржимайло, 1940; Грум-Гржимайло и др., 1952).

17. Родохром  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5(\text{Al}, \text{Cr})[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  лилового цвета, окрашен  $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$ , изоморфно замещающим  $\text{Al}^{3+}$ . Родохром с Урала содержит 3,92—5,5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Грум-Гржимайло, 1940).

18. Кеммерерит  $(\text{Mg}, \text{Fe})_5(\text{Al}, \text{Cr})[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  лилового цвета. Данных спектрального поглощения кеммерерита нет, но на основании высокого содержания в его составе хрома (кеммерерит из Техаса содержит 6,85%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; Doelter, 1917) и цвета, аналогичного цвету родохрома и кочубейта, его окраска предположительно отнесена за счет  $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$ .

19. Минералы, отсутствующие на выставке.

а) Эвклаз  $\text{Be}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$  зеленого цвета за счет изоморфной примеси  $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$ , замещающего  $\text{Al}^{3+}$ ; возможно, на окраску оказывает влияние  $\text{Fe}^{2+}$ , отчего в отдельных случаях эвклаз обладает менее яркой окраской (Грум-Гржимайло, 1958). Эвклаз демонстрируется в разделе драгоценных камней.

б) Мусковит  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{F}, \text{OH})_2$  зеленого цвета, из Якутии, окрашен  $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$ , изоморфно замещающим  $\text{Al}_{(6)}^{3+}$ . Мусковит содержит 0,25%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Грум-Гржимайло, 1940).

в) Хромовый галлуазит  $(\text{Al}, \text{Cr})_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  голубого цвета за счет  $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$ , изоморфно замещающего  $\text{Al}_{(6)}^{3+}$ . Хромовый галлуазит с Урала содержит 0,5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Грум-Гржимайло, 1959; Грицаенко, Грум-Гржимайло, 1949).

г) Хромовый нонтронит  $(\text{Al}, \text{Cr})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  зелено-желтого цвета, с Аккермановского месторождения на Южном Урале, окрашен  $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от 7,45 до 10,34%) с влиянием  $\text{Fe}^{3+}$ . Нонтронит серого, чуть зеленоватого цвета с Новой Айдырли на Урале, и нонтронит серо-голубого цвета с Западного Кимперсая на Урале окрашены одновременно

<sup>1</sup> По-видимому,  $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$  в лавровите, так же как и в хромдиопсиде, изоморфно замещает  $\text{Al}^{3+}$  в жадеитовой компоненте.

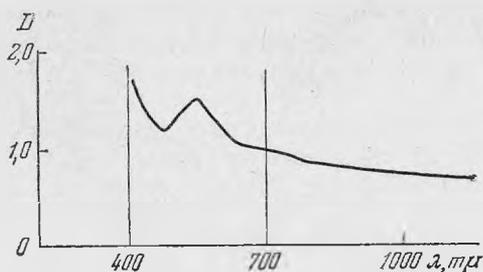


Рис. 12. Кривая поглощения лиловой пластинки кочубента, отколотой по спайности (Грум-Гржимайло и др., 1952)

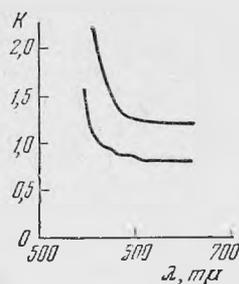


Рис. 13. Кривые поглощения крокоита (Грум-Гржимайло, 1940)

$\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ ; содержание в сером нонтроните  $\text{NiO}$  1,3% и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  9,14%, а в серо-голубом —  $\text{NiO}$  0,94% и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  5,2% (Грум-Гржимайло, 1940, 1959).

Б. Окраска, вызываемая шестивалентным ионом хрома, исследована только для одного минерала — крокоита  $\text{PbCrO}_4$ , кривая поглощения которого приведена на рис. 13. Аналогичная кривая получена для стекол, окрашенных  $\text{Cr}^{6+}$ . Крокоит содержит 31,1%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и имеет светло-гиацингово-красную окраску (Грум-Гржимайло, 1940, 1945).

### Минералы, окрашенные марганцем

Марганец в минералах присутствует в виде двух-трех- и семивалентного иона, причем в силикатах он может одновременно быть в нескольких валентностях. Определить валентность марганца, входящего в минералы, химическим путем очень трудно и химическим анализом определяют главным образом двухвалентный марганец. О валентности окрашивающего марганца, присутствующего в минерале, данные разных исследователей не являются однозначными (Грум-Гржимайло 1945; Грум-Гржимайло и др., 1952; Васильева, 1958). Типичные кривые поглощения марганца представлены на рис. 14.

1. Цинкит  $\text{ZnO}$  глубокого красного цвета, из Франклина (штат Нью-Джерси, США) окрашен марганцем в разных степенях окисления, которого в минерале содержится до 6,5% (Dittler, 1929—1931).

2. Виллемит  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  светло-зеленого цвета за счет  $\text{Mn}_{(4)}^{2+}$  (Грум-Гржимайло, Толстихина и др., 1955).

3. Тулит  $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe}^{3+})_2\text{Al}_2[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7](\text{O}, \text{OH})$  от розового до розово-красного цвета окрашен Mn, валентность которого не ясна<sup>1</sup> (Грум-Гржимайло, 1945). Содержание  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  в розово-красном цоизите из Норвегии достигает 1,63% (Doelter, 1917).

4. Пьомонит  $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn})_2\text{Al}[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7](\text{O}, \text{OH})$  розового и красновато-розового цвета окрашен  $\text{Mn}_{(6)}^{3+}$  с влиянием  $\text{Fe}^{3+}$ . Пьомонит из Алайского хребта содержит 3,9%  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , из Калифорнии — 11,61%  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , из Индии — 12,43%  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и 2,94%  $\text{MnO}$  (Ляшкевич, 1958).

5. Эвдиалит  $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Fe}^{2+})_6\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}(\text{OH}, \text{Cl})$  красного и красно-бурого цвета окрашен Mn, причем окраска розового и красного эвдиалита выз-

<sup>1</sup> По мнению авторов, окраска тулита обусловлена  $\text{Mn}_{(6)}^{3+}$ , так же, как и пьомонита.

вана  $Mn_{(6)}^{3+}$  (Грум-Гржимайло, Толстихина и др., 1955). Эвдиалит из Хибин содержит: красный — 0,66%  $MnO$ , красно-бурый — 3,06%  $MnO$  (Грум-Гржимайло, 1945).

6. Воробьевит  $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$  розового цвета. На выставку помещен на том основании, что анализ спектра электронного парамагнитного резонанса (Винокуров, 1961) показал присутствие в нем ионов  $Mn^{2+}$ .

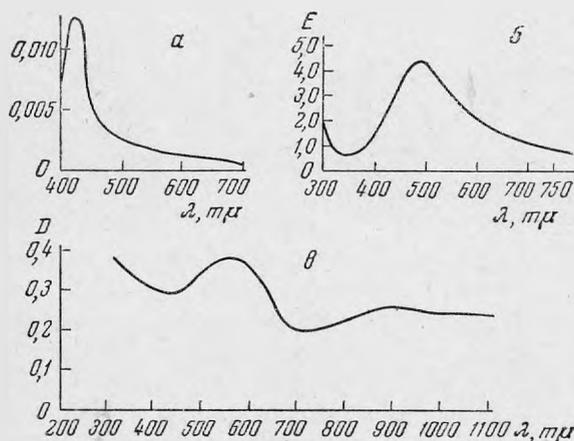


Рис. 14. Кривые поглощения известково-натрового стекла

*a* — желто-коричневого цвета, содержащего  $Mn^{2+}$ ; *б* — пурпурового цвета, содержащего  $Mn^{2+}$  (Грум-Гржимайло, 1945); *в* — кривая поглощения сплава  $KMnO_4$  с  $Ca(H_2PO_4)_2$  розово-фиолетового цвета (Васильева, 1958)

7. Турмалин ( $Na, Ca$ ) ( $Li, Mn, Mg, Al, Fe^{3+}$ )<sub>6</sub>  $[B_3Al_3Si_6O_{27}(OH)_3]$  розового, фиолетово-розового, розово-коричневого и красного цвета окрашен, по данным С. В. Грум-Гржимайло (1945, 1956, 1958), Н. Е. Веденеевой, С. В. Грум-Гржимайло (1948) и М. М. Сливко (1955),  $Mn_{(6)}^{3+}$ , изоморфно замещающим  $Al^{3+}$ . Кривая поглощения розового турмалина приведена на рис. 15. Исследования С. В. Грум-Гржимайло (1948) показали, что в розовых турмалинах отсутствует зависимость интенсивности окраски от содержания в них марганца, как наблюдалось для минералов, содержащих хром, что может быть объяснено вхождением марганца в турмалин в разных степенях окисления. Нагретые до 400—500° С розовые, фиолетово-розовые и розово-коричневые турмалины необратимо теряют свою окраску (Грум-Гржимайло, 1948; Веденеева, Грум-Гржимайло, 1948; Сливко, 1955). В розовом турмалине содержание  $MnO$  обычно колеблется около 1% (Сливко, 1955).

Розовый турмалин из Сан-Диего (Калифорния), содержащий 0,24%  $Mn$ , по данным Брайли (Bradley a. Bradley, 1953) окрашен  $Mn^{2+}$ .

В. М. Винокуров и М. М. Зарипов (1959) при изучении магнитной восприимчивости турмалина также пришли к заключению, что розовый турмалин окрашен  $Mn^{2+}$ . Кольбе (Kolbe, 1935) на основании кривых поглощения розовых турмалинов объяснил их окраску влиянием  $Mn^{7+}$ .

<sup>1</sup> Как видно из изложенного, данные разных исследователей, занимавшихся природой окраски розового турмалина, расходятся и авторы считают, что этот вопрос требует дополнительного изучения.

8. Родонит  $(\text{Mn}, \text{Ca})_5 [\text{Si}_5\text{O}_{15}]$  розового цвета. Окраска отнесена за счет  $\text{Mn}_{(6)}^{2+}$ , входящего в состав, с влиянием на окраску  $\text{Fe}^{3+}$ . Кривая поглощения приведена на рис. 16 (Грум-Гржимайло, 1945, 1962; Грум-Гржимайло и др. 1954)<sup>1</sup>.

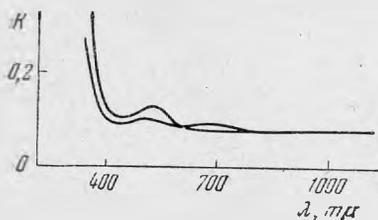


Рис. 15. Кривые поглощения розового турмалина (Грум-Гржимайло, 1958).

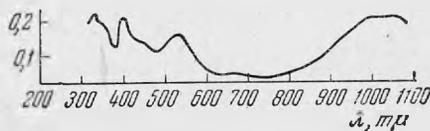


Рис. 16. Кривая поглощения розового родонита (Грум-Гржимайло, 1962)

9. Лепидолит  $\text{KLi}_2\text{Al} [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{F}, \text{OH})_2$  розового цвета окрашен  $\text{Mn}_{(6)}^{3+}$ , изоморфно замещающим  $\text{Al}_{(6)}^{3+}$  (Грум-Гржимайло, 1945; Грум-Гржимайло, Аникина и др. 1955; Грум-Гржимайло, Толстихина и др., 1955). Кривая поглощения приведена на рис. 17. В лепидолите из дер. Южаково с Урала содержится до 5,38%  $\text{MnO}$  (Doelter, 1917).

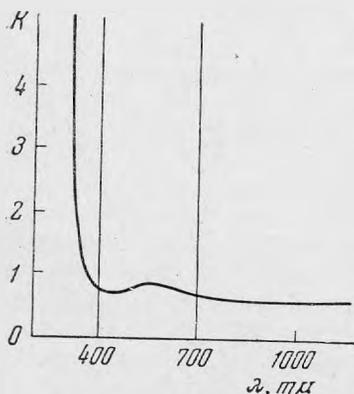


Рис. 17. Кривая поглощения лепидолита розового цвета (Грум-Гржимайло, Аникина и др., 1955)

10. Кварц  $\text{SiO}_2$  розового цвета. В. И. Вернадский (1910) связывал окраску с включениями  $\text{MnO}_2$ . Холден (Holden, 1924), исследовавший 21 образец с различных месторождений мира, пришел к выводу, что розовая окраска кварца вызывается примесью трехвалентного марганца. Окраска исчезает при нагревании и не восстанавливается при облучении. Исчезновение окраски Холден объясняет изменением валентности марганца. В. Р. Петрунь (1955) розовую окраску кварца объясняет метаморфизмом амethysta; кварц обесцвечивается при нагревании до  $250^\circ \text{C}$  и цвет не восстанавливается при охлаждении. При облучении рентгеном розовый кварц усиливает фиолетово-розовую окраску, а кварц, обесцвеченный нагреванием, остается без изменения. Кривая поглощения розового кварца отсутствует.

11. Пурпурит  $(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}) [\text{PO}_4] 0,5 \text{H}_2\text{O}$  ярко-розового до красно-пурпурного цвета. Содержит от 26,25 до 29,35%  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Дэна и др., 1954). Кривые спектрального поглощения пурпурита не исследовались, но он помещен в группу минералов, окрашенных марганцем, из-за того, что высокое содержание  $\text{Mn}$  не может не влиять на его цвет.

12. Триплит  $(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+})_2 [\text{PO}_4] \text{F}$  розового цвета, окрашен  $\text{Mn}_{(6)}^{2+}$

<sup>1</sup> В чистом родоните, а также родохрозите (см. ниже), на  $\text{MnO}$  приходится около половины состава; поэтому авторам кажется недостаточно убедительным объяснение его розовой окраски двухвалентным марганцем, и, по-видимому, этот вопрос требует дополнительных исследований.

с влиянием на окраску  $\text{Fe}^{3+}$ . Кривая спектрального поглощения приведена на рис. 18 (Грум-Гржимайло, 1962)<sup>1</sup>.

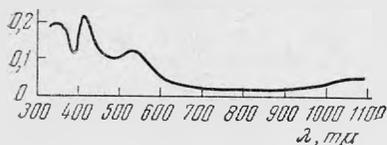


Рис. 18. Кривая поглощения розового триплита (Грум-Гржимайло, 1962)

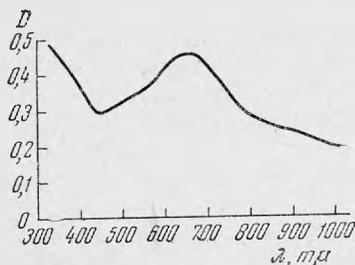


Рис. 19. Кривая поглощения синне-зеленого апатита (Васильева, 1958)

13. Апатит  $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$  фиолетового, голубого, синего, синне-зеленого и бледно-розового цвета, по данным З. В. Васильевой (1958), окрашен марганцем в различных степенях окисления.  $\text{Mn}^{2+}$ , изоморфно замещающий  $\text{Ca}^{2+}$ , окрашивает апатиты в бледные тона — розовые и грязно-синие. Апатит с Джиды бледно-розового цвета содержит 2,13%  $\text{MnO}$ ,

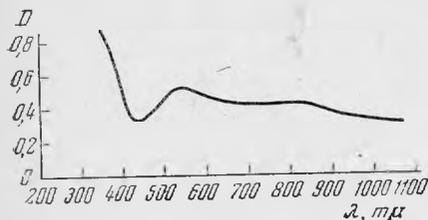


Рис. 20. Кривая поглощения фиолетового апатита (Васильева, 1958).

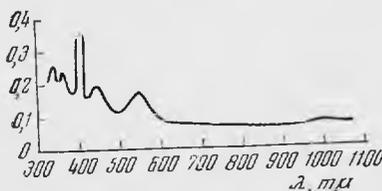


Рис. 21. Кривая поглощения розового родохрозита (Грум-Гржимайло, 1962)

а слабого бледно-розового цвета — 1,21%  $\text{MnO}$ . Бледный грязно-синий апатит с Северного Коунрада содержит 3,42%  $\text{MnO}$ . Кривые поглощения этих разновидностей апатита отсутствуют.  $\text{Mn}^{3+}$ , также изоморфно замещающий  $\text{Ca}^{2+}$  с компенсацией зарядов за счет F или OH двухвалентным кислородом, окрашивает в голубой, синий и синне-зеленый цвет. Апатит синне-зеленого цвета с Ак-Кезея (Калбинский хребет; рис. 19) содержит 4,27%  $\text{MnO}$ ; апатит синего цвета с Охмылька (Кольский полуостров) — 2,73%  $\text{MnO}$ ; апатит голубого цвета с горы Корец (УССР) — 0,27%  $\text{MnO}$ .  $\text{Mn}^{2+}$  обладает кислотными свойствами и входит в решетку минерала в виде иона  $[\text{MnO}_4]^{1-}$ , изоморфно замещающего ион  $[\text{PO}_4]^{3-}$  с компенсацией заряда за счет замещения гидроксил-иона ионом кислорода, и окрашивает апатит в фиолетовый цвет. Апатит фиолетового цвета с Кармен-Кууса (Калбинский хребет; рис. 20) содержит 0,77%  $\text{MnO}$ , а с горы Непхе (Ловозеро), также фиолетового цвета, — 0,6%  $\text{MnO}$ .

Окраска апатита интенсивно-розового цвета с сиреневым оттенком, по мнению С. В. Грум-Гржимайло, вызывается  $\text{Mn}^{2+}$ , но при этом допус-

<sup>1</sup> С. В. Грум-Гржимайло не приводит химического анализа исследованного ею триплита, однако, по данным Дэна и др. (1954), содержание  $\text{MnO}$  в триплите колеблется от 14,86 до 57,63%. Авторам кажется, как и при описании родонита, недостаточно убедительным отнесение розовой окраски за счет двухвалентного марганца при таком его высоком содержании; по-видимому, вопрос этот требует дополнительного исследования.

кается, что на интенсивность окраски могут влиять некоторые представители TR. Апатит содержит 0,39% MnO и 1,83% TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Корнетова, Васильева, 1960).

В. М. Винокуров и М. М. Заришов (1961), анализируя спектр электронного парамагнитного резонанса в монокристаллах апатита, пришли к выводу, что апатиты бледно-розового цвета обнаруживают эффект, обязанный Mn<sup>2+</sup>, который легче замещает Ca<sup>2+</sup> в девятикратной координации и труднее — Ca<sup>2+</sup> в шестерной координации. Синий же цвет апатита из Слюдянки, по их данным, вызывается центрами окраски типа F (см. стр. 66).

Фиолетовый цвет апатита из Шлаггенвальда, по мнению К. Пшибрама (1959), обусловлен радиоактивным облучением<sup>1</sup>.

14. Родохрозит MnCO<sub>3</sub> розового цвета окрашен Mn<sup>2+</sup><sub>(6)</sub>. Кривая поглощения приведена на рис. 21. В чистом минерале содержится около 60% MnO. В окраске желтовато-розового родохрозита принимает участие также Fe<sup>3+</sup> (Грум-Гржимайло, 1945, 1962; Винокуров, 1958)<sup>2</sup>.

15. Флюорит CaF<sub>2</sub> — розового цвета предположительно за счет Mn<sup>2+</sup>.

### Минералы, окрашенные железом

Железо играет наиболее значительную роль в окраске минералов. Оно входит в минералы в виде двух- и трехвалентного иона. (Kolbe, 1935; Меланхолин, 1940; 1946<sub>1</sub>, 1948<sub>1</sub>, 1956; Грум-Гржимайло, 1945, 1958; Грум-Гржимайло, Певнева 1956; Грум-Гржимайло и др., 1952, 1954).

А. Железо двухвалентное присутствует в минералах, главным образом, в координации шесть и значительно реже встречается в координации восемь. Типичная кривая поглощения двухвалентного железа в координации шесть приведена на рис. 22 (соль Мора [FeSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O]; Грум-Гржимайло, Певнева, 1956).

1. Оливин-хризолит (Mg, Fe<sup>2+</sup>)<sub>2</sub> [SiO<sub>4</sub>] светло-зеленого, зеленого и кирпичевато-зеленого цвета, окрашен Fe<sup>2+</sup><sub>(6)</sub>, изоморфно замещающим Mg<sup>2+</sup>. Кривые поглощения (рис. 23) получены для оливина из кимберлитовой трубки «Удачная» в Якутии, для которого характерно содержание около 5—14% фаялитового компонента (Грум-Гржимайло, 1958; Грум-Гржимайло, Ровша, 1960).

2. Топаз Al<sub>2</sub> [SiO<sub>4</sub>] (F, OH)<sub>2</sub> голубого цвета (Леммлейн, Меланхолин, 1951; Грум-Гржимайло, Певнева, 1956; Грум-Гржимайло, 1958), окрашен Fe<sup>2+</sup><sub>(6)</sub>. Кривая поглощения изображена на рис. 24.

3. Берилл Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> [Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>] желтого, зеленовато-желтого и желто-зеленого цвета. Судя по кривой поглощения (рис. 25), окраска обыкновенного луча берилла вызывается Fe<sup>2+</sup><sub>(6)</sub>, кривая же необыкновенного луча указывает на влияние Fe<sup>3+</sup><sub>(6)</sub>; двухвалентное железо может изоморфно замещать Al<sup>3+</sup>, хотя более вероятно, что его замещает трехвалентное железо<sup>3</sup> (Грум-Гржимайло 1958; Грум-Гржимайло, Певнева, 1956). При исследовании спектра электронного парамагнитного резонанса берилла также установлено присутствие Fe<sup>3+</sup>, изоморфно замещающего Al<sup>3+</sup> (Заришов, Шамонин, 1956).

<sup>1</sup> Изложенное свидетельствует о том, что причины окраски апатита до настоящего времени недостаточно точно изучены, а по своей природе являются очень сложными.

<sup>2</sup> См. примечание к родониту (стр. 42).

<sup>3</sup> Возможность замещения Al<sup>3+</sup> двухвалентным железом как в топазе, так и в берилле, по мнению авторов, требует дополнительных доказательств.

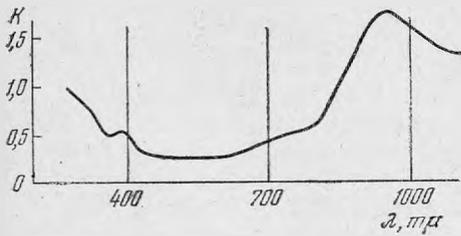


Рис. 22. Кривая поглощения соли Мора  $[\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  (Грум-Гржимайло, Певнева, 1956)

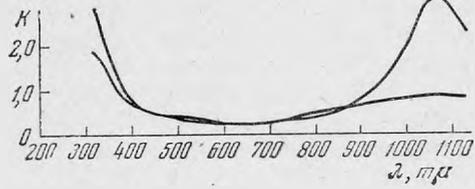


Рис. 23. Кривые поглощения оливина коричневатого-зеленого цвета (Грум-Гржимайло, Ровша, 1960).

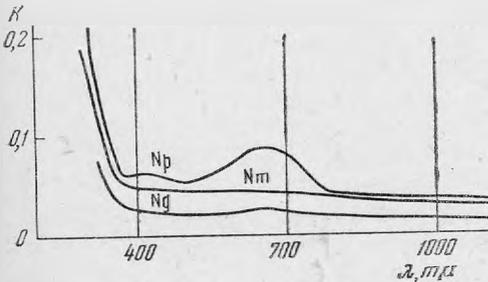


Рис. 24. Кривые поглощения голубого топаза (Грум-Гржимайло, Певнева, 1956).

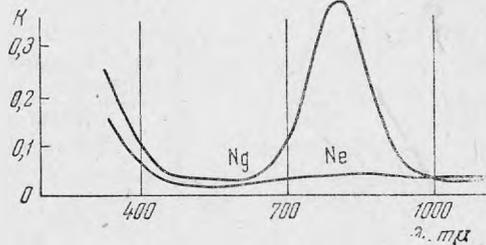


Рис. 25. Кривые поглощения берилла зеленовато-желтого цвета (Грум-Гржимайло, Певнева, 1956)

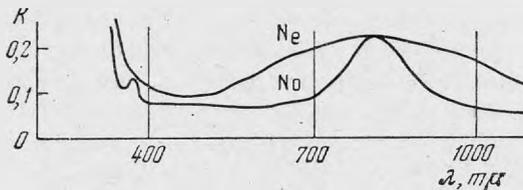


Рис. 26. Кривые поглощения аквамарина интенсивно-голубого цвета (Грум-Гржимайло, Певнева, 1956)

Аквамарин светло-голубого, голубого и голубовато-зеленого цвета, так же как и берилл, окрашен  $\text{Fe}_{(6)}^{2+}$  (рис. 26), изоморфно замещающим  $\text{Al}^{3+}$ . Разница в окраске берилла и аквамарина обусловлена различным поглощением длин волн видимого света. Голубой цвет получается за счет большей прозрачности аквамарина в синей части спектра по сравнению с желтыми бериллами и вследствие большого поглощения красной части спектра необыкновенной волной, которая почти не поглощается бериллами (Грум-Гржимайло, 1958; Грум-Гржимайло, Певнева, 1956). В нагретом берилле при  $200^\circ\text{C}$  исчезает зеленый оттенок и появляется коричневый вследствие перехода  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ ; голубой цвет сохраняется. При  $500^\circ\text{C}$  коричневый оттенок усиливается, при  $1100^\circ\text{C}$  берилл становится серо-голубым с коричневыми полосами (Srinivasan, 1957). При нагревании желто-зеленого берилла окраска менялась постепенно — через бледно-желтую до молочно-белой (Павлович, Николич, 1960).

4. Кордиерит  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3 [\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$  — фиолетового цвета. Природа окраски по кривой поглощения точно не устанавливается (Грум-Гржимайло, 1958), но предположительно, — судя по тому, что разности кордиерита, богатые FeO, имеют фиолетовый цвет, — она отнесена за счет  $\text{Fe}^{2+}$ <sup>1</sup>.

5. Турмалин  $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_4 [\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_3]$  — черный шерл, просвечивающий в тонких пластинках бу-

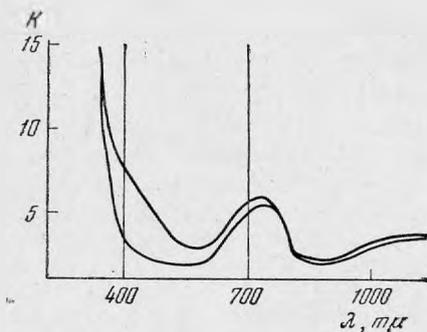


Рис. 27. Кривые поглощения турмалина зеленого цвета (Грум-Гржимайло и др., 1952)

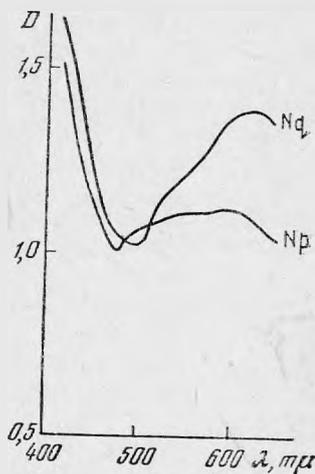


Рис. 28. Кривые поглощения родусита синего цвета (Меланхолин, 1956)

ровато-зеленым цветом. Окраска — за счет  $\text{Fe}^{2+}$ . В шерле из дер. Южакково (Урал) содержится 15,11% FeO и 0,20%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Сливко, 1955).

6. Турмалин  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Li}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_6 [\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_3]$  зеленого, желтовато-зеленого, синевато-зеленого, травяно-зеленого, зеленовато-коричневого цвета (Грум-Гржимайло и др., 1952; Грум-Гржимайло, 1956, 1958; Сливко, 1955; Bredley a. oth., 1953) окрашен  $\text{Fe}^{2+}_{(6)}$ , изоморфно замещающим  $\text{Al}^{3+}$ . Кривая поглощения турмалина приведена на рис. 27. Как показали исследования М. М. Сливко (1955), турмалин приобретает зеленую окраску даже в том случае, когда содержание в нем  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  резко превышает содержание FeO (табл. 2).

Таблица 2

Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и FeO в турмалинах (%)

Окислы	Борщевочный кряж			Кузнечиха, Урал
	травяно-зеленый	желтовато-зеленый	синевато-зеленый	зеленый
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,33	0,95	3,58	—
FeO	1,47	0,12	2,14	2,41

Причину того, что в зеленом турмалине проявляются красящие свойства закисного железа, а не окисного, являющегося более сильным хромофором, надо искать, по мнению М. М. Сливко (1955), во влиянии некоторых

<sup>1</sup> Авторы высказывают предположение о том, не вызывает ли фиолетовую окраску кордиерита Ti?. К сожалению, титана ни в одном анализе авторами не найдено.

катионов, не являющихся хромофорами. Таким катионом М. М. Сливко (следующий Соболеву, 1949) считает натрий, на долю которого в зеленых турмалинах приходится около 2%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Натрий играет роль своеобразного «катализатора», усиливающего действие ионов  $\text{Fe}^{2+}$  на окраску турмалина<sup>1</sup>.

7. Родусит  $\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH}, \text{F})_2$  — синего цвета. Кривая поглощения, приведенная на рис. 28 (Меланхолин, 1956), свидетельствует, что окраска родусита вызвана преимущественно  $\text{Fe}^{2+}$ . Для кривой поглощения характерен сильный сдвиг минимума поглощения, в сравнении с типичной кривой для  $\text{Fe}^{2+}$ , в сторону фиолетового конца спектра; в ту же сторону сдвинут и максимум, который из инфракрасной области перешел в красную и сузил область пропускания, чем обусловлена синяя окраска. Эти сдвиги Н. М. Меланхолин (1956) объясняет влиянием ионов натрия, содержащихся в родусите в большом количестве.

8. Клинохлор  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_{4,75}\text{Al}_{1,25}[\text{Al}_{1,25}\text{Si}_{2,75}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  густого травяно-зеленого цвета окрашен за счет  $\text{Fe}^{2+}$  (Грум-Гржимайло, 1945). По Дёлтеру (Doelter, 1917), содержание  $\text{FeO}$  в клинохлоре — около 2%.

9. Мелантерит  $\text{Fe}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — голубого цвета за счет  $\text{Fe}^{2+}$ , входящего в его состав как основная компонента структуры. Мелантерит из Закарпатской области содержит от 26, 41 до 21,70%  $\text{FeO}$  (Сидоренко, 1955).

10. Минералы, отсутствующие на выставке:

а) Сфалерит  $\text{ZnS}$  (Лазаренко, 1955; Ясинская, 1955) зеленого, светло-зеленого, серо-зеленого, серого и зеленовато-желтого цвета окрашен  $\text{Fe}^{2+}$ . Светло-зеленый сфалерит из Хемниц (Чехословакия) содержит 0,34%  $\text{Fe}$ ; сфалерит с Левихи (Урал) зелено-желтого цвета содержит 0,65%  $\text{Fe}$ , серо-зеленого — 0,89%  $\text{Fe}$ , зеленого — 1,4%  $\text{Fe}$  и серого — 1,81%  $\text{Fe}$ .

б) Карналлит  $\text{KCl}$  желтого цвета окрашен входящим в кристаллическую решетку минерала  $\text{Fe}_{(6)}^{2+}$ . В желтом карналлите из Калуша (Прикарпатье) содержится 0,0039%  $\text{FeO}$  и 0,0017%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Коробцева, 1954).

Двухвалентное железо в координати восьми до сих пор не обнаружено ни в искусственных соединениях, ни в стеклах. Среди минералов оно установлено только в составе гранатов:

1. Альмандин  $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$  темно-красного и буровато-красного цвета (Грум-Гржимайло и др., 1954; Грум-Гржимайло, 1958) окрашен  $\text{Fe}_{(8)}^{2+}$ , и его кривая поглощения имеет резко отличный характер (рис. 29).  $\text{Fe}_{(6)}^{2+}$  входит в решетку альмандина как основная компонента его структуры и содержание  $\text{FeO}$  достигает 40% (Dana, 1911).

2. Спессартин  $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$  — оранжево-красного цвета. Кривая поглощения (рис. 30) — альмандинового типа (Грум-Гржимайло и др., 1954). Содержание в спессартине  $\text{FeO}$  достигает 23% (Dana, 1911).

Б. Железо трехвалентное присутствует в минералах в основном в шестерной координации и исключительно редко — в четверной.

Для трехвалентного железа в шестерной координации в минералах наблюдается два вида кривых поглощения (Меланхолин, 1940, 1946<sub>1</sub>, 1948<sub>2</sub>; Грум-Гржимайло, 1945, 1958; Грум-Гржимайло и др., 1952, 1954, 1955), зависящих от того, какие катионы располагаются поблизости от ионов железа и насколько сильно они влияют на этот ион.

Первый тип кривых поглощения  $\text{Fe}_{(6)}^{3+}$ , представленный на рис. 31, характерен для минералов, в структуре которых ионы железа расположены в октаэдрах, имеющих общие грани или ребра (соседние катионы  $\text{Fe}^{3+}$  имеют по два или три общих аниона). Отсутствие максимумов на кривых

<sup>1</sup> Аналогичное явление наблюдается в искусственном корунде, когда добавка железа, не влияющего на окраску, в присутствии магния сообщает корунду оранжевый цвет, а в присутствии меди — светло-желтый (Валяшко, Грум-Гржимайло, 1953).



Рис. 29. Кривая поглощения альмандина (Грум-Гржимайло, 1958)

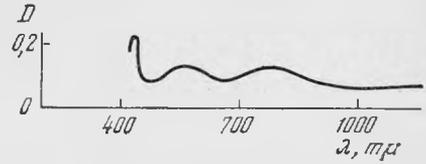


Рис. 32. Кривая поглощения окисного железа — кристаллы  $Fe_2(SO_4)_3$ . (Грум-Гржимайло и др., 1954)

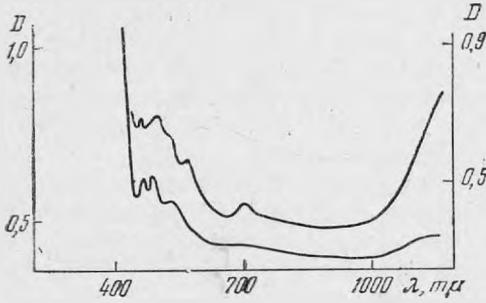


Рис. 30. Кривые поглощения спессартина оранжево-красного цвета (Грум-Гржимайло и др., 1954).

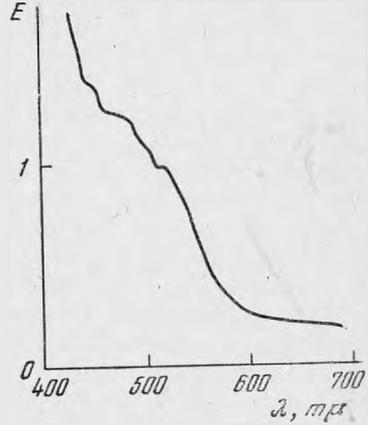


Рис. 33. Кривая поглощения гематита (включения в мусковите) (Меланхолин, 1946<sub>1</sub>)

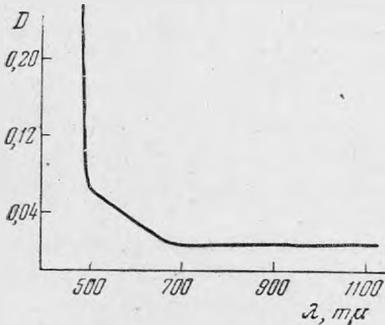


Рис. 31. Кривая поглощения соли окисного железа (Лазаренко, 1955).

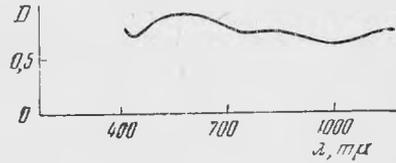


Рис. 34. Кривая поглощения андрадита коричнево-красного цвета (Грум-Гржимайло и др., 1954).

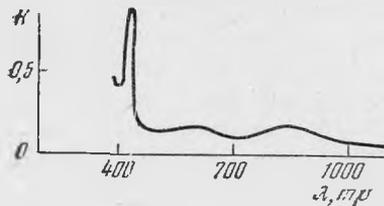


Рис. 35. Кривая поглощения демантоида зеленого цвета (Грум-Гржимайло, 1958).

поглощения предположительно объясняется сильным взаимодействием ионов друг с другом.

Второй тип кривых поглощения  $Fe_{(6)}^{3+}$ , в отличие от первого, имеет три максимума поглощения (рис. 32), возникновение которых объясняется тем, что ионы железа в кристаллической решетке не могут располагаться в октаэдрах, имеющих общие грани или ребра (Грум-Гржимайло и др., 1954, 1955; Грум-Гржимайло, 1958).

1. Гематит  $Fe_2O_3$  (Меланхолин, 1946<sub>1</sub>) окрашен  $Fe_{(6)}^{3+}$ . Его кривая поглощения приведена на рис. 33.

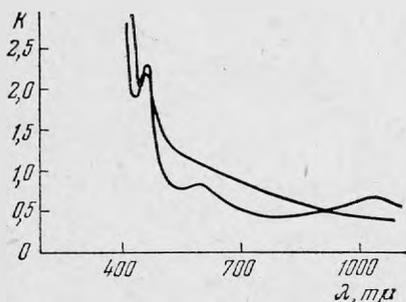


Рис. 36. Кривые поглощения эпидота темно-зеленого цвета (Грум-Гржимайло, 1958).

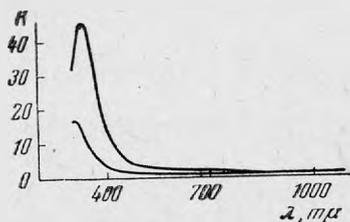


Рис. 37. Кривые поглощения турмалина коричневатого-желтого цвета (Грум-Гржимайло, 1958)

2. Гётит  $HFeO_2$ . Исследований кривых поглощения нет. Однако предположительно есть все основания считать окраску гётита и других гидроксидов железа вызванной  $Fe_{(6)}^{3+}$ .

3. Андрадит  $Ca_3Fe_2 [SiO_4]_3$  коричневатого-красного цвета за счет  $Fe_{(6)}^{3+}$  (рис. 34), которое входит в решетку как основная компонента его структуры (Грум-Гржимайло и др., 1954). Содержание  $Fe_2O_3$  в андрадите достигает 30% (Dana, 1911).

4. Демантоид  $Ca_3Fe_2 [SiO_4]_3$  ярко-зеленого цвета окрашен  $Fe_{(6)}^{3+}$  (рис. 35) которое является основной компонентой его структуры. Содержание  $Fe_2O_3$  в демантоиде составляет около 30% (Грум-Гржимайло, 1958; Dana, 1911).

5. Гроссуляр  $Ca_3Al_2 [SiO_4]_3$  окрашен  $Fe_{(6)}^{3+}$ , изоморфно замещающим  $Al^{3+}$  (Грум-Гржимайло и др., 1954).

6. Везувиан  $Ca_{10}(Mg, Fe^{2+})_2(Al, Fe^{3+})_4 [SiO_4]_5 [Si_2O_7]_2 (OH)_4$  зеленого цвета за счет  $Fe_{(6)}^{3+}$ , изоморфно замещающего  $Al^{3+}$ . Содержание  $Fe_2O_3$  в везувиане достигает 8% и редко — 15% (Грум-Гржимайло, 1958; Dana, 1911).

7. Эпидот  $Ca_2(Al, Fe^{3+})Al_2 [SiO_4] [Si_2O_7] (O, OH)$  зеленого, темно-зеленого, лимонно-желтого и оливково-зеленого цвета окрашен  $Fe_{(6)}^{3+}$ , изоморфно замещающим  $Al^{3+}$ . Количество  $Fe_2O_3$  в эпидоте достигает 20%. Кривая поглощения изображена на рис. 36 (Меланхолин, 1940; Грум-Гржимайло, 1945, 1958; Грум-Гржимайло и др., 1954; Лазаренко, 1957).

8. Турмалин  $(Na, Ca)(Mg, Al, Fe^{3+})_6 [B_3Al_3Si_6O_{27} (OH)_3]$  коричневого цвета (Грум-Гржимайло и др., 1952; Сливко, 1955; Грум-Гржимайло, 1958) окрашен  $Fe_{(6)}^{3+}$ , изоморфно замещающим  $Al^{3+}$  (рис. 37).

9. Турмалин  $(Na, Ca)(Mg, Al, Fe^{3+})_6 [B_3Al_3Si_6O_{27} (OH)_3]$  желтовато-зеленого цвета (Сливко, 1955; Грум-Гржимайло, 1956) окрашен  $Fe_{(6)}^{3+}$ .

Турмалин со Среднего Урала содержит 3,71%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 0,23%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при отсутствии  $\text{FeO}$ .

10. Акимит  $\text{Na, Fe}^{3+} [\text{Si}_2\text{O}_6]$  черного цвета (в шлифах бурый) (Schüller, 1958) окрашен  $\text{Fe}_{(6)}^{3+}$ , которое является основной компонентой его структуры. Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в акимите достигает 30% (Doelter, 1917).

11. Амфиболы (Меланхолин, 1956; Золотухин, 1958):

а) Актинолит  $\text{Ca}_2 (\text{Mg, Fe}^{2+})_5 [\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2 (\text{OH})_2$  окрашен  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 38). Актинолит содержит до 2,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Dana, 1914). б) Бурая роговая обманка  $\text{Ca}_2\text{Na} (\text{Mg, Fe}^{2+})_4 (\text{Al, Fe}^{3+}) [(\text{Si, Al})_4\text{O}_{11}]_2 (\text{OH})_2$  окрашена  $\text{Fe}_{(6)}^{3+}$  при возможно слабом влиянии  $\text{Fe}^{2+}$ . в) Базальтическая роговая обманка окрашена  $\text{Fe}^{3+}$ .

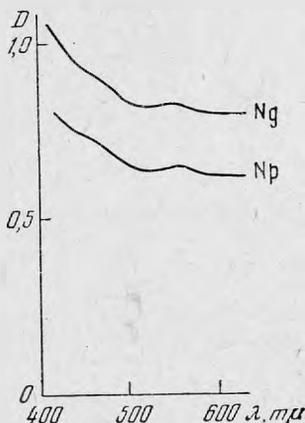


Рис. 38. Кривые поглощения актинолита (Меланхолин, 1956)

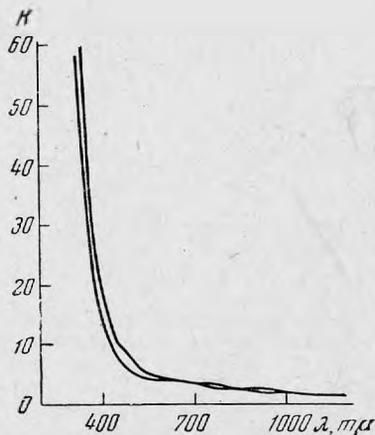


Рис. 39. Кривые поглощения флогопита зелено-коричневого цвета (Грум-Гржимайло и др., 1955)

12. Алюмононтронит  $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_2 n\text{H}_2\text{O}$  желтовато-зеленоватого цвета. Кривая поглощения не исследована. Выставлен на основании высокого содержания  $\text{Fe}^{3+}$  и обладания цветом, характерным для  $\text{Fe}^{3+}$ .

13. Ферригаллуазит  $(\text{Al, Fe}^{3+})_4 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_8 n\text{H}_2\text{O}$  светло-бурого цвета. Кривая поглощения не исследована. Выставлен на основании отношения  $\text{Al} : \text{Fe}^{3+} = 3 : 1$  (Strunz, 1957).

14. Слюды. Особенно четко оба типа кривых поглощения установлены при исследовании флогопитов и мусковитов.

а) Флогопит  $\text{KMg}_3 [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] (\text{Fe, OH})_2$  (Меланхолин, 1940, 1948; Грум-Гржимайло и др., 1955). Первый тип кривых поглощения (рис. 39) наблюдается у коричневого, зеленовато-коричневого, коричневого с зеленым и розовым оттенком флогопита. Окраска обусловлена  $\text{Fe}_{(6)}^{3+}$ . Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в флогопите Сибири достигает 3,58%. Второй тип кривых поглощения (рис. 40) отмечается у флогопита коричневатого-зеленого цвета, также за счет  $\text{Fe}_{(6)}^{3+}$ . Флогопит из Сибири содержит до 2,32%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

б) Мусковит  $\text{KAl}_2 [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] (\text{F, OH})_2$  (Меланхолин, 1948; Грум-Гржимайло и др., 1955). Первый тип кривых поглощения (рис. 41) наблюдается у светло-коричневого и коричневого с розовым и зеленоватым оттенком мусковита. Окраска обусловлена  $\text{Fe}_{(6)}^{3+}$ . Мусковит с месторождения Мама (Сибирь) содержит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до 4,5%. В некоторых разновидностях мусковита на окраску, наряду с  $\text{Fe}^{3+}$ , возможно, влияют  $\text{Mn}_{(6)}^{3+}$  (содержание  $\text{MnO}$  достигает 0,21%) или  $\text{Ti}_{(6)}^{3+}$  (содержание  $\text{TiO}_2$  достигает 0,62%), даю-

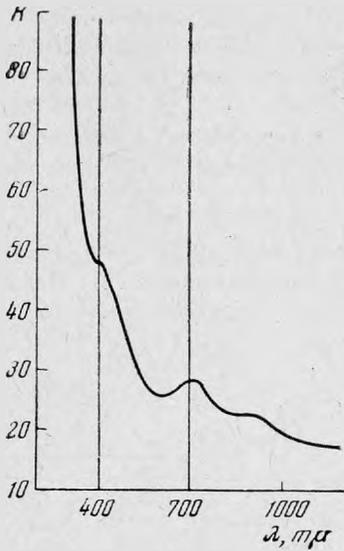


Рис. 40. Кривая поглощения флогопита коричнево-зеленого цвета (Грум-Гржимайло и др., 1955)

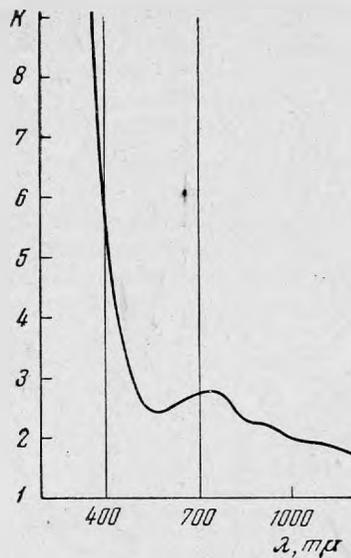


Рис. 42. Кривая поглощения мусковита зеленого цвета (Грум-Гржимайло и др., 1955)

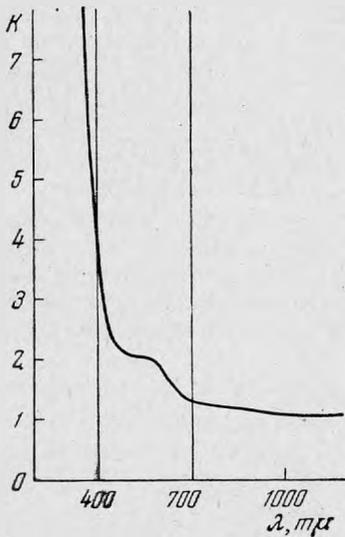


Рис. 41. Кривая поглощения мусковита светло-коричневого цвета с розоватым оттенком (Грум-Гржимайло и др., 1955).

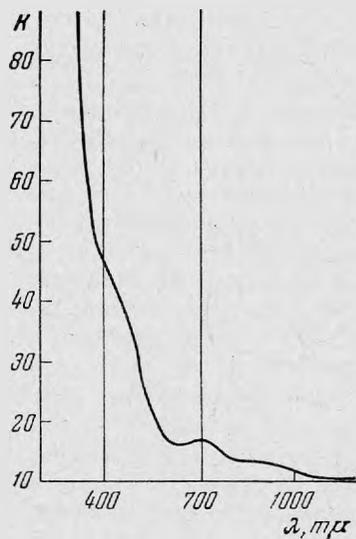


Рис. 43. Кривая поглощения биотита темно-коричневого цвета (Грум-Гржимайло, 1955).

щие на кривых поглощения пологий подъем в видимой части спектра. Второй тип кривых поглощения (рис. 42) отмечается у мусковита зеленого цвета. Окраска связана с  $\text{Fe}_{(6)}^{3+}$ . Мусковит с Куштыма (Урал) содержит до 5,13%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

в) Биотит К  $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_3 [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] (\text{OH}, \text{F})_2$  темно-коричневого цвета. Кривая поглощения (рис. 43), по данным С. В. Грум-Гржимайло и др.

(1955), по-видимому, является суммарной кривой — на кривую поглощения второго типа налагается кривая первого типа. У биотитов при отношении  $Fe : Mg \geq 1 : 3$  часть ионов Fe обязательно должна находиться в октаэдрах, соприкасающихся друг с другом.

15. Ярозит  $KFe_3^{3+} [SO_4]_2 (OH)_6$  светло-бурого цвета. Кривая поглощения не исследована, но в состав минерала  $Fe^{3+}$  входит как основная компонента.

16. Минералы, отсутствующие на выставке.

а) Сфалерит  $ZnS$  (Меланхолин, 1946<sub>1</sub>; Ясинская, 1955; Проценко и Сливко, 1958). Кривая поглощения сфалерита, полученная Н. М. Меланхолиным, типична для соединений, окрашенных окисным железом, однако

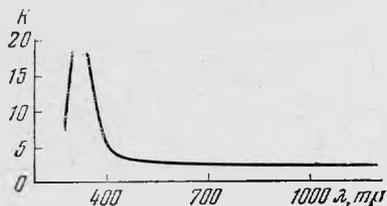


Рис. 44. Кривая поглощения хризоберилла зеленовато-желтого цвета (Грум-Гржимайло, 1958)

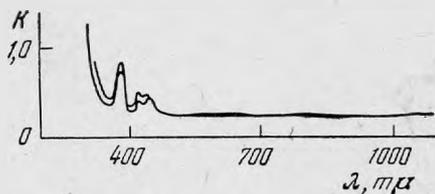


Рис. 45. Кривые поглощения ортоклаза светло-желто-зеленого цвета (Грум-Гржимайло, 1958)

цвет его и месторождение автор не указывает. Исследование желтого сфалерита из Капника, содержащего 2,13% Fe, и медово-желтого из Кузнецихи, содержащего 2,55% Fe, позволило А. А. Ясинской заключить, что они окрашены  $Fe^{3+}$ , и в то же время прийти к выводу, что по кривым поглощения причина окраски сфалерита не может быть определена. Последнее подтверждается также исследованием красного сфалерита из Мангазейки, проведенного Е. Г. Проценко и М. М. Сливко. Сфалерит содержит 0,18% Fe, но имеет кривую поглощения, идентичную кривой сфалерита из Капника. Е. Г. Проценко и М. М. Сливко отмечают, что сфалерит из Мангазейки содержит также кадмий (0,44%), который может вызывать желтую или красную окраску, а также присоединяются к мнению Е. К. Лазаренко (1955) о том, что железо не всегда является красящим элементом сфалерита.

б) Хризоберилл  $BeAl_2O_4$  желтовато-зеленого и зеленовато-желтого цвета за счет примеси  $Fe_{(6)}^{3+}$ , изоморфно замещающего  $Al^{3+}$ . Количество  $Fe_2O_3$  достигает 3,5—6% (Бетехтин, 1950). Кривая поглощения приведена на рис. 44 (Грум-Гржимайло, 1958; Винокуров и др., 1961<sub>2</sub>). Хризоберилл выставлен в драгоценных камнях.

в) Нонтронит  $(Fe^{3+}, Al)_2 [Si_4O_{10}] (OH)_2 nH_2O$  из Батамши (Урал), содержащий 24,47%  $Fe_2O_3$ , 2,63% NiO и 1,19%  $Cr_2O_3$ , окрашен  $Fe^{3+}$  (Грум-Гржимайло, 1945). Цвет не указан.

г) Бейделлит  $(Al, Fe^{3+})_2 [Si_4O_{10}] (OH)_2 nH_2O$  желтоватого цвета окрашен  $Fe^{3+}$ . В бейделлите из Восточной Батамши (Урал) содержание  $Fe_2O_3 = 3,7\%$  (Грум-Гржимайло, 1959).

д) Глина желтая (кусоч породы) окрашена  $Fe_{(6)}^{3+}$  (Грум-Гржимайло и др., 1952).

Трехвалентное железо в четверной координации  $Fe_{(4)}^{3+}$  встречается только в одном минерале — железосодержащем ортоклазе К  $[AlSi_3O_8]$ . Цвет минерала светло-желтый и светло-желто-зеленый. Содержание  $Fe_2O_3$  в ортоклазе с Мадагаскара достигает 3%. Если  $Fe^{3+}$  при-

существует в виде изоморфной примеси, то может замещать только Al в тетраэдрах и соответственно иметь координацию, равную четырем. Кривая поглощения представлена на рис. 45 (Меланхолин, 1948<sub>1</sub>; Леммлейн, 1951; Грум-Гржимайло, 1958).

В. Одновременное влияние на цвет минерала двух- и трехвалентного железа в шестерной координации.

1. Серендибит  $(Ca, Mg, Fe^{2+})_5 (Al, Fe^{3+})_4 [BSi_3O_{18}] (OH)$  сине-зелено-черного цвета. Серендибит из Южной Якутии содержит 6,38%  $Fe_2O_3$  и 5,71%  $FeO$ . Кривая поглощения приведена на рис. 46. Зеленая окраска

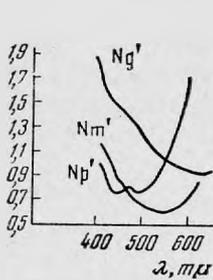


Рис. 46. Кривые поглощения серендибита сине-зелено-черного цвета (Шабьнина, Перцев, 1956)

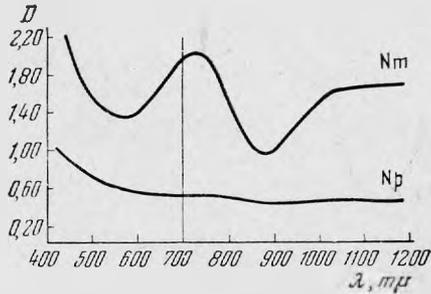


Рис. 47. Кривые поглощения шерла буровато-коричневого цвета (Сливко, 1955)

серендибита по оси Nm связана с  $Fe^{2+}$ , которое, по данным Л. И. Шабьнина и Н. Н. Перцева (1956), изоморфно замещает  $Mg^{2+}$ , в то время как  $Fe^{3+}$  замещает  $Al^{3+}$ . Следовательно,  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  замещают в кристаллической решетке минерала особые места, что обуславливает, по мнению В. Соболева (1949), возникновение синей окраски.

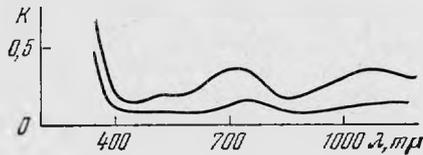


Рис. 48. Кривые поглощения турмалина синего цвета (Грум-Гржимайло, 1958)

2. Турмалин (шерл)  $(Na, Ca) (Mg, Fe^{2+}, Al, Fe^{3+}) [B_3Al_3Si_6O_{27}] (OH)_3$  (Сливко, 1955; Грум-Гржимайло, 1956, 1958) черного цвета. В тонких пластинках или шлифах шерл может иметь такие цвета:

а) Зеленовато-коричневый и буровато-зеленый при соотношении  $Fe_2O_3 : FeO \geq 1$ . Шерл зеленовато-коричневый с Волыни содержит 5,14%  $Fe_2O_3$  и 4,93%  $FeO$ ; шерл буровато-зеленый с Алдана содержит 5,25%  $Fe_2O_3$  и 3,64%  $FeO$ . Кривая поглощения приведена на рис. 47.

б) Синий при соотношении  $Fe_2O_3 : FeO$  от 1 : 6 до 1 : 2. Шерл с Борщовочного кража содержит 2,40 и 4,89%  $Fe_2O_3$  и 14,04 и 12,15%  $FeO$ , а с Волыни — 4,73%  $Fe_2O_3$  и 9,69%  $FeO$ . Кривая поглощения приведена рис. 48.

В. Соболев (1949) объясняет появление синей окраски тем, что ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  занимают особые места в кристаллической решетке и не могут изоморфно замещать друг друга. При их изоморфном замещении имеет место простой переход от зеленой окраски к бурой в зависимости от

преобладания той или иной формы окисления железа. Кароби и Пируцини (Carobbi, Pieruccini, 1947) на основании спектральных анализов турмалинов Эльбы пришли к заключению, что синий цвет вызывается присутствием меди, изоморфно замещающей магний, и усиливается при значительной деформации катиона  $\text{Cu}^{2+}$ .

3. Эгирин  $\text{NaFe}^{3+} [\text{Si}_2\text{O}_6]$  черного цвета, в шлифах — зеленый. Окраска обусловлена одновременным влиянием  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Двухвалентное железо в эгирине изоморфно замещает трехвалентное, и количество его может достигать 8%  $\text{FeO}$  (Schüller, 1958; Doelter, 1917).

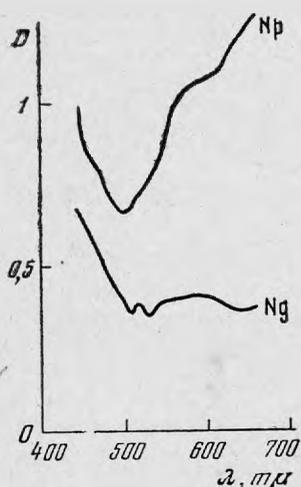


Рис. 49. Кривые поглощения арфведсонита (Меланхолин, 1946<sub>2</sub>)

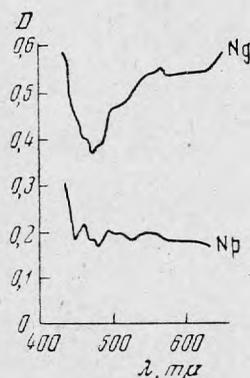


Рис. 50. Кривые поглощения глаукофана (Ракчеев, 1956)

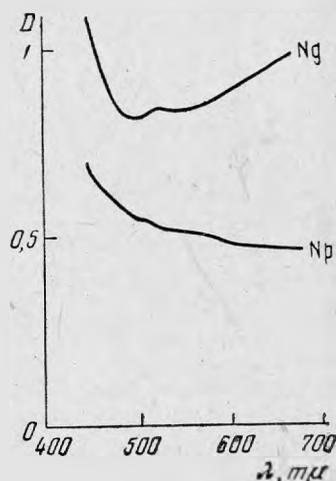


Рис. 51. Кривые поглощения роговой обманки зеленого цвета (Меланхолин, 1956)

#### 4. Амфиболы (Меланхолин, 1946<sub>2</sub>, 1956; Ракчеев, 1956):

а) Арфведсонит  $\text{Na}_3 (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_4 (\text{Fe}^{3+}, \text{Al}) [\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2 (\text{OH}, \text{F})_2$  черного цвета. В тонких пластинках — темно-зеленый, в плеохроизме появляются синие тона. Окраска голубовато-синия по Np вызывается  $\text{Fe}^{2+}$ , а по Ng —  $\text{Fe}^{3+}$  (Меланхолин, 1946<sub>2</sub>, 1956; Ракчеев, 1956). Н. М. Меланхолин (1946<sub>2</sub>) высказал предположение, что ионы  $\text{Fe}^{2+}$  располагаются в октаэдрических пустотах, лежащих по середине поясов, которыми характеризуется структура амфибола, а ионы  $\text{Fe}^{3+}$  — по краям поясов. Арфведсонит содержит до 3,8%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и до 33,43%  $\text{FeO}$  (Dana, 1911). Кривая поглощения представлена на рис. 49.

б) Глаукофан  $\text{Na}_2 (\text{Mg}, \text{Fe})_3 \text{Al}_2 [\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2 (\text{OH}, \text{F})_2$ . Голубовато-синия окраска по Ng обусловлена  $\text{Fe}^{2+}$ , окраска же по Np вызывается  $\text{Fe}^{3+}$  (Ракчеев, 1956). Глаукофан может содержать от 2,17 до 9,78%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и от 5,78 до 4,31%  $\text{FeO}$  [Zermatt, Shikoku (Япония), Dana, 1911]. Кривая поглощения приведена на рис. 50. Синия окраска глаукофана и арфведсонита объясняется В. Соболевым (1949) так же, как синия окраска шерла.

в) Роговая обманка  $\text{Ca}_2\text{Na} (\text{Mg}, \text{Fe})_4 (\text{Al}, \text{Fe}) [(\text{Al}, \text{Si})_4 \text{O}_{11}]_2 (\text{OH})_2$ . Роговая обманка зеленого и зелено-бурого цвета окрашена по Ng —  $\text{Fe}^{2+}$ , а по Np —  $\text{Fe}^{3+}$ . Зелено-бурый цвет обусловлен усилением влияния трехвалентного железа. Кривая поглощения представлена на рис. 51. Роговая обманка сине-зеленого цвета в шлифах окрашена по Ng (сине-зеленый цвет)  $\text{Fe}^{2+}$  и по Np (светло-желтый цвет) —  $\text{Fe}^{3+}$ . Сине-зеленая роговая обманка с Южной Кузнецки (Южный Урал) содержит 5,37%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 14,83%  $\text{FeO}$  (Ракчеев, 1956).

г) Эденит  $(\text{Na}, \text{K})_{2-3}\text{Ca}_4\text{Mg}_{2-6}\text{Fe}_{1-3}\text{Ti}_{0-2}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_{2-3}[\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{44}](\text{O}, \text{OH})_4$  серого и бледно-зеленого цвета за счет совместного влияния  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (Меланхолин, 1956). Эденит из Каринтии содержит 1,72%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 4,68%  $\text{FeO}$  (Dana, 1911).

5. Вивианит  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при окислении  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  приобретает различной интенсивности синюю окраску (Яговдик, 1952). Кривая поглощения представлена на рис. 52 (Kolbe, 1935). В. Соболев (1949) считает, что в вивианите имеет место вхождение иона  $\text{Fe}^{3+}$  при окислении в какие-то определенные места кристаллической решетки, а не беспорядочное изоморфное замещение двухвалентного железа. Такое вхождение обуславливает синюю окраску.

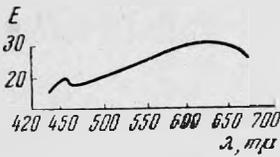


Рис. 52. Кривая поглощения вивианита синего цвета (Kolbe, 1935).

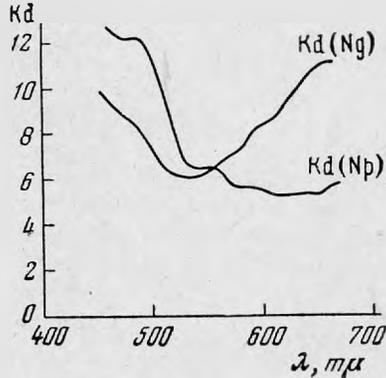


Рис. 53. Кривые поглощения виридина темно-зеленого цвета (Шабьнин, 1948).

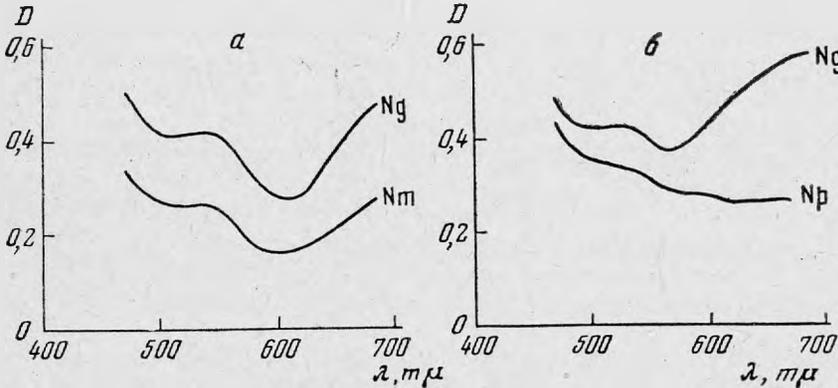


Рис. 54. Кривые поглощения хлорита (Грум-Гржимайло, Кожина, 1958)  
а — перпендикулярно спайности; б — параллельно спайности

6. Виридин<sup>1</sup>  $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$  темно-зеленого и травяно-зеленого цвета. По данным Шабьнина (1948), виридин из Якутии окрашен по Ng  $\text{Fe}_{(6)}^{2+}$ , по Np —  $\text{Fe}_{(6)}^{3+}$ . Он содержит 9,6%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,93%  $\text{FeO}$  и около 11%  $\text{MnO}$ ; кривые поглощения приведены на рис. 53. По данным Хайнрича и Цорио (Heinrich, Corey, 1959), окраска виридина из Kiawa Mountain (штат Нью Мексико) объясняется совместным присутствием  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ; он содержит 4,5%  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и 3%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

7. Хлорит<sup>1</sup> с Полярного Урала  $(\text{Fe}_{2,36}^{2+} \text{Mn}_{0,03} \text{Mg}_{2,01})_{4,40} (\text{Al}_{1,32} \text{Fe}_{0,21}^{3+})_{1,53} \cdot [\text{Si}_{2,61} \text{Al}_{1,39}]_{4,00} (\text{OH})_{7,10} \text{O}_{10,45}$  темного или бледно-зеленого цвета, иногда

<sup>1</sup> Виридин и хлорит на выставке отсутствуют.

с желтым оттенком; содержит 2,76%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 27,13%  $\text{FeO}$ , а более светло-окрашенный содержит 4,94%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 19,34%  $\text{FeO}$ . Наиболее интенсивная зеленая окраска у хлорита вызывается  $\text{Fe}^{2+}$ , а слабая, желтоватая —  $\text{Fe}^{3+}$ . Окисное и закисное железо располагается в октаэдрических слоях кристаллической решетки. Максимальное поглощение, вызываемое ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , наблюдается в том случае, когда колебания света идут в направлении плотнейшей упаковки кристалла, а наиболее слабая окраска отмечается для колебаний, перпендикулярных плоскости спайности. Кривые поглощения приведены на рис. 54 (Грум-Гржимайло, 1945; Грум-Гржимайло, Кожина, 1958).

### Минералы, окрашенные кобальтом

Кобальт, вызывающий окраску, установлен в природных минералах только в виде двухвалентного иона в шестерной координации в эритрине. Типичная кривая  $\text{Co}_{(6)}^{2+}$  представлена на рис. 55 (Грум-Гржимайло, 1945; Грум-Гржимайло и др., 1952, 1958<sub>2</sub>).

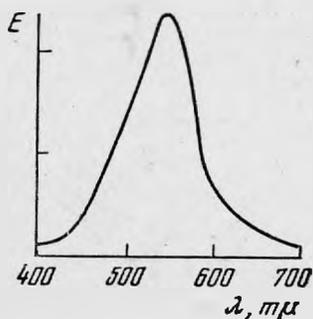


Рис. 55. Кривая поглощения метафосфатного стекла розового цвета, содержащего  $\text{Co}_{(6)}^{2+}$  (Грум-Гржимайло, 1945)

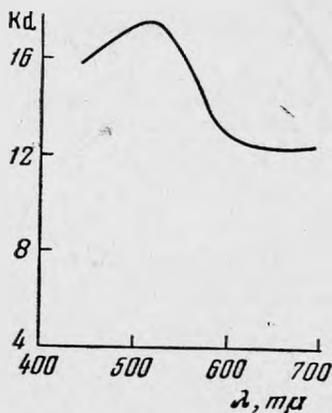


Рис. 56. Кривая поглощения эритрина малинового цвета (Грум-Гржимайло, 1945)

Эритрин  $\text{Co}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  малинового цвета за счет  $\text{Co}_{(6)}^{2+}$ , входящего как основная компонента в структуру минерала. Эритрин с Чимбастауского месторождения (Казахская ССР) содержит 29,75%  $\text{CoO}$ . Кривая поглощения изображена на рис. 56 (Грум-Гржимайло, 1945).

### Минералы, окрашенные никелем

Никель в минералах присутствует только в виде двухвалентного иона в шестерной координации (Грум-Гржимайло 1945; 1959; Грум-Гржимайло и др., 1952), типичная кривая поглощения которого приведена на рис. 57. Никель, входящий в минералы, особенно силикаты в виде примеси, изоморфно замещает магний, что объясняется тождественностью их ионных радиусов.

1. Вильямсит  $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  зеленого цвета. Кривая поглощения не исследована. На выставку вильямсит помещен на том основании, что

в его составе содержится до десятых долей процента NiO (Бетехтин, 1950), который, вероятно, и обуславливает его окраску.

2. Никелевый хризотил  $Mg_6 [Si_4O_{10}] (OH)_8$  зеленоватого цвета за счет примеси  $Ni_{(6)}^{2+}$ , наряду с которым на цвет минерала может оказывать влияние  $Fe^{3+}$ . В никелевом хризотиле зеленоватого цвета из Восточного Кимперса (Урал) содержится 13,95% NiO и 2,96%  $Fe_2O_3$ . Кривая поглощения приведена на рис. 58 (Грум-Гржимайло, 1959).

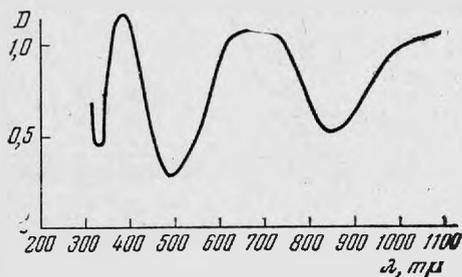


Рис. 57. Кривая поглощения соли  $Ni(NO_3)_2 \cdot nH_2O$  зеленого цвета (Грум-Гржимайло, 1959)

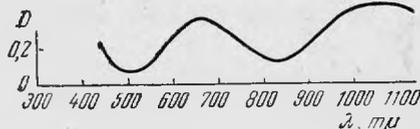


Рис. 58. Кривая поглощения Ni-хризотила зеленого цвета (Грум-Гржимайло, 1959)

3. Непунит  $(Ni, Mg)_6 [Si_4O_{10}] (OH)_8$  желтовато-зеленого, светлого голубовато-зеленого и зеленовато-голубого цвета окрашен  $Ni_{(6)}^{2+}$ , но на появление желтоватой окраски влияет примесь  $Fe^{3+}$ . В непуните с Новой Черемшанки и Новой Айдырли (Урал) содержится до 44% NiO и до 1,3%  $Fe_2O_3$ . Кривая поглощения представлена на рис. 59 (Грум-Гржимайло, 1959).

4. Ревдинскит  $(Ni, Mg)_6 [Si_4O_{10}] (OH)_8$  окрашен  $Ni_{(6)}^{2+}$ . Ревдинскит из Халилова (Урал) содержит 32,45% NiO и 0,36%  $Fe_2O_3$  (Грум-Гржимайло, 1945).

5. Никелевый галлуазит  $(Al, Ni, Fe^{3+})_4 [Si_4O_{10}] (OH)_8 \cdot 4H_2O$  зеленовато-голубого цвета. Окраска вызвана в основном  $Ni_{(6)}^{2+}$  но при этом отмечается также влияние  $Fe^{3+}$ . Галлуазит зеленоватого цвета из Новой Черемшанки (Урал) содержит 20,24% NiO и 2,5%  $Fe_2O_3$  (Грум-Гржимайло, 1959).

6. Гарниерит  $Ni_4 [Si_4O_{10}] (OH)_4 \cdot 4H_2O$  зеленого и светлого голубовато-зеленого цвета окрашен  $Ni_{(6)}^{2+}$ . Гарниерит с Урала содержит от 13,6 до 45,8% NiO и до 0,39%  $Fe_2O_3$ . Железо на окраску гарниерита почти не влияет. При увеличении количества никеля в гарниерите положение максимума поглощения по спектру не меняется, что, по мнению С. В. Грум-Гржимайло (1959), объясняется одинаковыми размерами радиусов ионов  $Ni_{(6)}^{2+}$  и изоморфно замещаемого им  $Mg_{(6)}^{2+}$ . Кривая поглощения приведена на рис. 60 (Грум-Гржимайло, 1945, 1959).

7. Нонтронит  $(Al, Fe^{3+})_2 [Si_4O_{10}] (OH)_2 \cdot nH_2O$  светло-желто-зеленого цвета за счет  $Ni_{(6)}^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Нонтронит из Восточного Кимперса (Урал) светло-желтого цвета содержит 1,81% NiO и до 10%  $Fe_2O_3$  (Грум-Гржимайло, 1959).

8. Минералы, отсутствующие на выставке:

а) Никелевый сепиолит  $Mg_3 [Si_4O_{11}] (OH)_2 \cdot nH_2O$  окрашен  $Ni_{(6)}^{2+}$ , изоморфно замещающим  $Mg^{2+}$ . Никелевый сепиолит с Аккермановки (Урал) содержит 4,12% NiO (Грум-Гржимайло, 1945).

б) Непунит-хлорит желтовато-зеленого цвета из Батамши (Урал) содержит 10,7% NiO. Окраска обусловлена  $Ni_{(6)}^{2+}$  с влиянием  $Fe^{3+}$  (Грум-Гржимайло, 1959).

в) Никелевый хлорит желтовато-зеленого цвета из Батамши (Урал) содержит 15,57% NiO и 5,97%  $Fe_2O_3$ . Окраска также обусловлена  $Ni_{(6)}^{2+}$  с влиянием  $Fe^{3+}$  (Грум-Гржимайло, 1959).

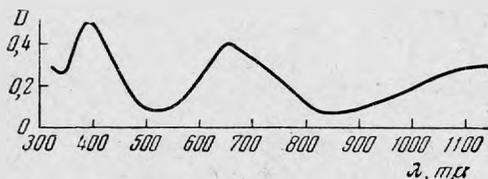


Рис. 59. Кривая поглощения непунита зелено-голубого цвета (Грум-Гржимайло, 1959)

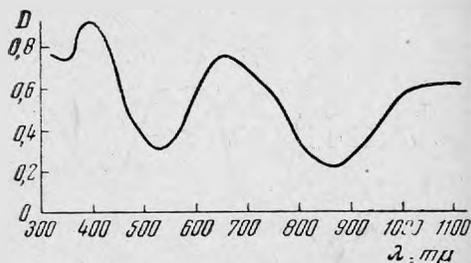


Рис. 60. Кривая поглощения гранита зеленого цвета (Грум-Гржимайло, 1959)

г) Никелевый керолит  $Mg_6 [Si_4O_{10}] (OH)_8$  желтовато-зеленого цвета окрашен  $Ni_{(6)}^{2+}$  с влиянием  $Fe^{3+}$ . Керолит желтовато-зеленого цвета с Батамши (Урал) содержит 15,23% NiO и 3,94%  $Fe_2O_3$  (Грум-Гржимайло, 1959).

д) Тальковая глина — голубого и голубовато-зеленого цвета за счет примеси  $Ni_{(6)}^{2+}$ .

### Минералы, окрашенные медью

В минералы медь, вызывающая яркую окраску, входит в двухвалентном состоянии, являясь главным образом основной компонентой структуры, и значительно реже присутствует в виде изоморфной примеси (Грум-Гржимайло, 1945; Грум-Гржимайло и др., 1952).

1. Диоптаз  $Cu_6 [Si_6O_{18}] 6H_2O$  зеленого цвета (Грум-Гржимайло, 1945, 1958). Кривая поглощения приведена на рис. 61.

2. Медистый галлуазит  $Al_4 [Si_4O_{10}] (OH)_8 \cdot 4H_2O$  голубовато-зеленого яблочно-зеленого и голубого цвета окрашен  $Cu^{2+}$ , которая, вероятно, замещает  $Al^{3+}$  в октаэдрических позициях. В медистом галлуазите из Центрального Казахстана содержится 14,68% CuO (Чухров, 1955).

3. Хризоколла  $CuSiO_3 \cdot nH_2O$  зелено-голубого цвета (Грум-Гржимайло, 1945; Грум-Гржимайло и др., 1952).

4. Элит  $Cu_5 [PO_4]_2 (OH)_2 \cdot H_2O$  зеленого цвета. Кривая поглощения не исследовалась. На выставку элит помещен потому, что он содержит до 70% CuO (Дэна и др., 1954), которая, по-видимому, и вызывает его окраску.

5. Бирюза  $CuAl_6 [PO_4]_4 (OH)_8 4H_2O$ , голубого и сине-зеленого цвета. Кривая поглощения не исследована. На выставку бирюза помещена из-за того, что она содержит до 9,78% CuO; однако некоторые разновидности содержат также до 5,32% FeO (бирюза из округа Колумбус, Невада) и до 4,37%  $Fe_2O_3$  (гора Лос-Сериллос) (Дэна и др., 1954).

6. Лироконит  $Cu_2Al [AsO_4] (OH)_4 4H_2O$  небесно-голубого цвета. Кривая поглощения не исследовалась, но содержание в минерале до 37% CuO дает основание предполагать, что окраска его вызвана  $Cu^{2+}$  (Дэна и др., 1954).

7. Брошантит  $Cu_4 [SO_4] (OH)_6$  темно-зеленого и изумрудно-зеленого цвета (Грум-Гржимайло, 1945).

8. Линарит  $PbCu [SO_4](OH)_2$  синего цвета. Кривая поглощения не исследована, однако содержание в минерале около 20%  $CuO$  дает основание предполагать, что окраска его вызвана  $Cu^{2+}$  (Дэна и др., 1953).

9. Цианотрихит  $Cu_4Al_2[SO_4](OH)_2 \cdot 2H_2O$  голубого цвета. Кривая поглощения приведена на рис. 62 (Грум-Гржимайло, 1945).

10. Малахит  $Cu_2[CO_3](OH)_2$  ярко-зеленого цвета. Кривая поглощения представлена на рис. 63 (Грум-Гржимайло, 1954; Грум-Гржимайло и др., 1952; Лазаренко, 1957).

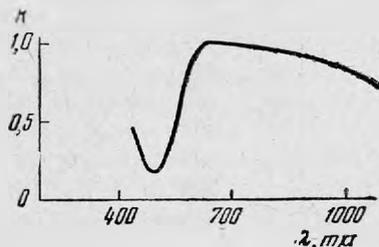


Рис. 61. Кривая поглощения диоптаза зеленого цвета (Грум-Гржимайло, 1958)

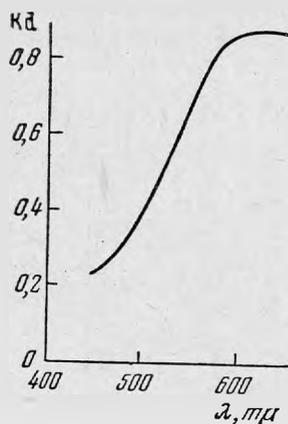


Рис. 62. Кривая поглощения цианотрихита голубого цвета (Грум-Гржимайло, 1945)

11. Азурит  $Cu_3[CO_3]_2(OH)_2$  синего цвета. Кривая поглощения изображена на рис. 64 (Грум-Гржимайло, 1945; Грум-Гржимайло и др., 1952; Лазаренко, 1957).

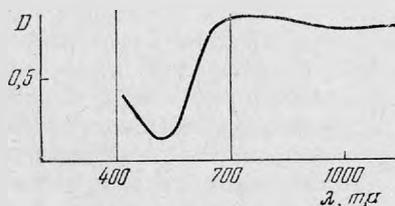


Рис. 63. Кривая поглощения малахита ярко-зеленого цвета (Грум-Гржимайло и др., 1952)



Рис. 64. Кривая поглощения азурита синего цвета (Грум-Гржимайло и др., 1952)

12. Аурихальцит  $(Zn, Cu)_5[CO_3]_2(OH)_6$  светло-зеленоватого цвета. Кривая поглощения не исследована. Окраска минерала предположительно отнесена за счет  $Cu$ .

13. Минералом с изученной природой окраски, но отсутствующим на выставке, является планшеит  $(Cu, Ca)_3[Si_3O_9] \cdot 1,5H_2O$  синего цвета (Грум-Гржимайло, 1945).

#### ЦВЕТА, ВЫЗВАННЫЕ ДЕФЕКТАМИ В СТРУКТУРЕ МИНЕРАЛОВ (ИДИОХРОМАТИЧЕСКАЯ ИЛИ СОБСТВЕННАЯ ОКРАСКА МИНЕРАЛОВ)

Основной характерной особенностью окраски минералов, связанной с дефектами в их кристаллической структуре, является ее неустойчивость: окраска выцветает при нагревании и вновь восстанавливается при облучении жесткими лучами. При этом окраска может быть такой же, как первоначальная, или несколько отличаться от нее, что зависит от време-

ни облучения, его характера и интенсивности. Многие минералы этой группы обладают термолюминесценцией.

Объяснение окраски минералов, вызванной дефектами в структуре, в настоящее время основывается на уровнях энергии в кристалле, вытекающих из квантовомеханического рассмотрения кристалла, или, иначе, на зонной теории строения кристалла (Стипов, 1960; Пшибрам, 1959).

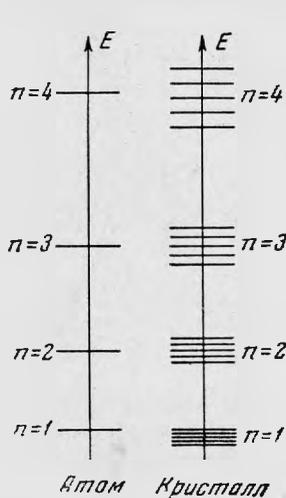


Рис. 65. Диаграмма расщепления энергетических уровней атома на зоны (Добрецов, 1960).

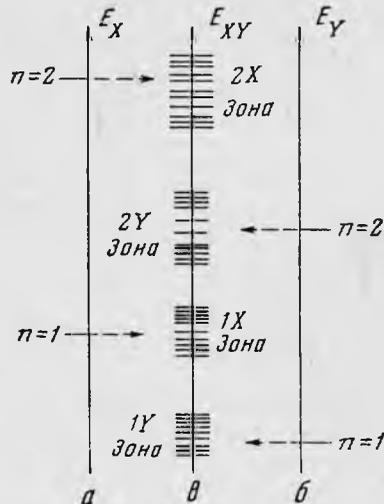


Рис. 66. Диаграмма энергетических уровней атомов X (а) и Y (б) и кристалла состава XY (в) (Добрецов, 1960)

Рассмотрим сначала уровни энергии в изолированном атоме или ионе (Добрецов, 1960). По модели, предложенной Розенфордом, атом состоит из положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена почти вся масса атома и вращающихся вокруг него отрицательно заряженных электронов, число которых равно порядковому номеру элемента в периодической таблице элементов Д. И. Менделеева. Согласно Бору, электрон в атоме может двигаться не по произвольным, а только по вполне определенным орбитам, и энергия электрона на этих орбитах может принимать только вполне определенные дискретные значения. Орбиты, по которым движутся электроны, называются стационарными. Если электрон находится на стационарной орбите, то атом не излучает и не поглощает энергии. Излучение или поглощение энергии атомом в виде порций, квантов, происходит при переходе электрона с одного стационарного состояния на другое или с одного энергетического уровня на другой. Поглощению атомом энергии соответствует переход с низших на более высокие уровни, излучению — переход с вышележащих на нижележащие энергетические уровни.

При объединении атомов в кристалл происходит расщепление отдельных энергетических уровней атома, соответствующих различным значениям квантового числа  $n$ , и образование энергетических зон близко расположенных уровней, каждому из которых соответствует свое значение абсолютной величины квантового числа. Как энергетические уровни в атоме, так и энергетические зоны в кристалле, характеризующиеся разрешенными значениями энергии, разделены друг от друга запрещенными интервалами энергий. Изложенное изображено на рис. 65, где на оси энергии  $E$  горизонтальные линии отражают энергетические уровни. В кристалле состава XY (рис. 66, в) энергетические зоны возникли из энергетических

уровней атома  $X$  (рис. 66, *a*) и энергетических уровней атома  $Y$  (рис. 66, *b*), причем из состояния с квантовым числом  $n = 1$  атомов  $Y$  возникает  $1Y$  зона, из состояния атомов  $X$  с  $n = 1$  возникает  $1X$  зона и т. д.

Для выяснения характера распределения электронов по квантовым состояниям рассмотрим кристалл состава  $\text{LiF}$ . В атоме  $\text{Li}$  ( $Z=3$ ) два электрона занимают одноквантовую орбиту наименьшей энергии  $1S$ -состояния (при числе вакансий, равном 2) и один — двухквантовую орбиту с более высокой энергией  $2S$ -состояния (при числе вакансий 2). В атоме  $\text{F}$  ( $Z = 9$ ) по два электрона размещены на орбитах  $1S$ - и  $2S$ -состояний и пять электронов на двухквантовой орбите  $2P$ -состояния (при числе вакансий 6). Как видно на рис. 67, все уровни  $\text{F}$  и  $\text{Li}$  расщепляются в кристалле  $\text{LiF}$  в соответствующие зоны. Зоны  $1SF$ ,  $2SF$  и  $1SLi$ , имеющие по два вакантных места, полностью заполнены электронами. Зона  $2PF$ , обладающая шестью вакантными местами, заполнена пятью электронами атома  $\text{F}$  из  $2P$ -состояния и одним электроном атома  $\text{Li}$  из более высокорасположенной  $2SLi$ -зоны, которая оказалась пустой. Таким образом, в кристаллах (диэлектриках) имеются лишь полностью заполненные электронами зоны и зоны совершенно пустые. Полностью заполненные зоны называются также валентными или основными зонами, а пустые зоны — зонами проводимости, так как только в этих зонах электрон при воздействии внешнего электрического поля может приобрести ускорение и перейти в другое энергетическое состояние, чего не может произойти в основной зоне из-за того, что в ней заняты все энергетические состояния. Эти зоны отделены друг от друга запрещенными интервалами энергий или запрещенными зонами (рис. 68).

Если энергетический интервал между наименьшим уровнем в зоне проводимости (дном зоны проводимости) и верхом основной зоны невелик, то тепловое движение узлов кристаллической решетки может перевести часть электронов из заполненной (основной) зоны в зону проводимости; при этом в основной зоне образуются не занятые электронами вакантные места («дырки»). То же самое может быть вызвано облучением.

Поглощение света кристаллом-диэлектриком объясняется переходом электронов из основной зоны в зону проводимости; при этом энергия перехода соответствует энергии ультрафиолетовых квантов и идеальный кристалл-диэлектрик не способен поглощать свет в видимой области.

Совершенная пространственная периодичность строения кристаллической решетки имеет место лишь у идеальных кристаллов. Во всякой реальной кристаллической решетке есть нарушения этой периодичности, называемые дефектами.

Дефекты возникают в кристалле как в процессе его роста, так и после его образования при воздействии внешней среды. Бомбардировка кристалла быстрыми частицами — протонами, нейтронами,  $\alpha$ -частицами, ионами тяжелых атомов или квантами излучения большой энергии также вы-

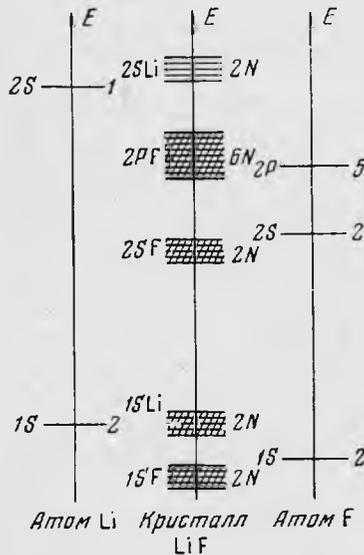


Рис. 67. Диаграмма энергетических уровней и распределения элементов в атомах  $\text{Li}$  и  $\text{F}$  и кристалле  $\text{LiF}$  (Добрецов, 1960)

зывает дефекты в виде смещения атомов решетки, возбуждения и ионизации их.

К дефектам в кристаллах относятся: избыток электронов; недостаток электронов, т. е. не занятые электронами уровни или дырки; не занятые атомами или ионами узлы решетки; неправильное расположение атомов; избыток или недостаток атомов одного их элементов; присутствие в решетке посторонних атомов (примеси). Вакантные узлы решетки (дефекты, по Шотки; рис. 69, а) встречаются в кристаллах элементов и стехиометрических соединений. В последнем случае при сохранении электронейтральности должны иметься вакансии как катионов, так и анионов. Смещение атома

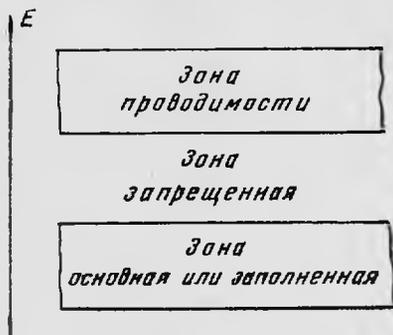


Рис. 68. Распределение зон в кристалле-диэлектрике [(Стишов, 1960)]

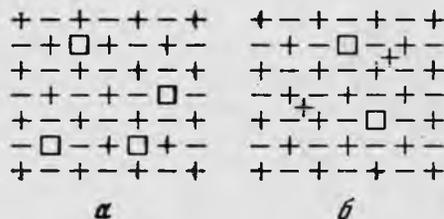


Рис. 69. Дефекты в кристаллах  
а — по Шотки; б — по Френкелю (Шефталъ, 1960)

из узла в междоузлие (дефекты, по Френкелю; рис. 69, б) влечет за собой образование вакантного места в кристаллической решетке. Дефекты с избыточным положительным зарядом называются электроположительными, а с избыточным отрицательным зарядом — электроотрицательным. Дефекты, присутствующие в реальных кристаллах, влияют на энергетические состояния электронов. Уровни энергии электронов в кристаллах с дефектами, т. е. с локальными нарушениями пространственно периодичности кристаллического строения, лежат в области запрещенных для идеального кристалла значений энергии, образуя локальные уровни.

Возбужденные электроны в кристаллах, имеющих дефекты, могут из основной зоны попадать в зону проводимости, а затем падать на локальные уровни и захватываться дефектами. Центры захвата электронов и «дырок» обладают поглощением, смещенным в длинноволновую часть спектра по сравнению с собственным поглощением кристалла, и называются центрами окрашивания. Существует несколько видов центров окрашивания: 1)  $F$ -центр, адсорбирующий свет в видимой области спектра, представляет собой электрон  $e$ , захваченный вакантным анионным узлом ( $\square^-$ ); 2)  $V$ -центр, адсорбирующий свет в ультрафиолетовой области, является положительной разновидностью  $F$ -центра и представляет собой электронную «дырку», захваченную вакантным катионным узлом ( $\square^+$ ); на цвет кристалла  $V$ -центр влияния не имеет; 3)  $F'$ -центр — это электрон  $e$ , захваченный  $F$ -центром; 4)  $Z$ -центр качественно аналогичен  $F$ -центру, но возникает вследствие вхождения в решетку чуждых ионов с аномальным зарядом (Шефталъ, 1960).

При установлении окраски минералов, связанной с дефектами их структуры, исследуются (Стишов, 1960), во-первых, спектры поглощения или отражения до и после обесцвечивания, что позволяет в том случае, если окраска обусловлена  $Z$ -центрами, установить примесный элемент,

вызывающий образование «дефектного» центра окраски. Во-вторых, — термолюминесценция, которая должна проявляться в тех же температурных интервалах, что и обесцвечивание, если окраска связана в центрами захвата. Исследование термолюминесценции необходимо потому, что выцветание окраски минерала при нагревании и восстановление ее при облучении может также наблюдаться и при химических превращениях. Однако в области высоких температур происходит тушение термолюминесценции; тогда возможно применение метода термоэмиссии, основанного на регистрации счетчиками электронов, выходящих в зону проводимости при термическом разрушении «дефектных центров окраски». В третьих, исследуется фотопроводимость.

### Минералы, окраска которых связана с дефектами их структуры

1. Кварц дымчатый и морион  $\text{SiO}_2$  (Андреев, 1935; Веденева, 1940; Ченцова, Веденева, 1948, 1952; Ченцова, 1955, 1956; Веденева, Рудницкая, 1952; Cohen, 1956<sub>1</sub>; Батрак, 1958<sub>1,2</sub>; Шшибрам, 1959; Леммлейн, 1951)<sup>1</sup>. Дымчатая окраска кварца при нагревании постепенно пропадает, и чем выше температура, тем скорее происходит выцветание. По данным Л. Г. Ченцовой (1955), дымчатая окраска исчезает в интервале от 250 до 400° С. Обесцвечивание кварца сопровождается термолюминесценцией. Обесцвеченный кварц можно вновь окрасить облучением рентгеном, лучами радия.

Наиболее чистая дымчатая окраска (Леммлейн, 1951) обнаружена в кристаллах кварца из жил альпийского типа. Большинство же дымчатых кварцев из пегматитов и иногда рудных жил имеет подмесь желтого цвета, который выцветает при более высоких температурах (выше 575° С).

При смешении дымчатой окраски с желтой возникают переходы от дымчато-желтых к желто-дымчатым, желтым, золотистым, цитриновым и зеленовато-желтым. Так как при нагревании желтая окраска оказывается более устойчивой, то образуются так называемые «жареные», «запеченные» золотистые «топазы».

Л. Г. Ченцова и Н. Е. Веденева (1952) при исследовании природы окраски дымчатого кварца пришли к заключению, что центры дымчатой окраски создаются в результате выбивания электронов из решетки кварца и закрепления их на уровнях прилипания различной глубины, образующихся за счет примесей. Цохен (Cohen, 1956) установил зависимость интенсивности дымчатой окраски кварца от содержания алюминия. Е. Н. Батрак (1958) дала модельное представление о строении центров окраски и люминесценции в дымчатом кварце. Она отмечает, что замещение иона Si ионом Al в кремне-кислородном тетраэдре должно вызвать возникновение активаторных уровней (рис. 70, уровень *a*), размещенных выше основной зоны. Возникающий вследствие замещения иона Si ионом Al дефект заряда компенсируется ионами щелочных металлов (Li и Na), которые участвуют в образовании центров захвата электронов (уровень *b*). При облучении рентгеновскими лучами электроны могут совершать переходы как из основной зоны в зону проводимости (переход 1, связанный с собственным поглощением кристалла), так и с активаторных уровней в зону проводимости (переход 2, связанный с появлением активаторной полосы поглощения).

Полоса собственного поглощения кварца располагается вблизи 150 *mμ*. Максимум активаторной полосы поглощения находится около 200 *mμ*.

<sup>1</sup> Подробный анализ причин окраски кварца произвел К. Ф. Худоба. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 16, 1962.

Электрон, попавший в зону проводимости, может некоторое время оставаться в ней и двигаться в любом направлении, но затем он локализуется на одном из уровней *б* (переход 3). Если уровни локализации достаточно глубоки, то электрон может выйти из ловушки только при сообщении ему дополнительной энергии, например, тепловой. Электрон, находясь внутри ловушки, может перейти при поглощении света в возбужденное состояние (переход 4), что проявляется в образовании полос поглощения в видимой части спектра. О существовании перехода 4 свидетельствует тот факт, что освобождение электронов из ловушек при нагревании возбужденного кристалла сопровождается его выцветанием. Нагревание кристалла способствует

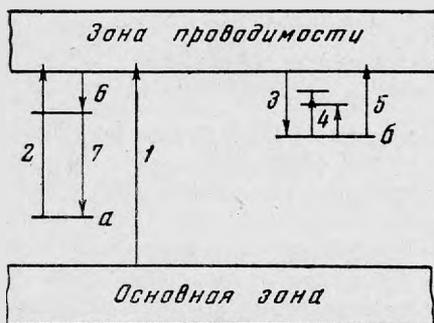


Рис. 70. Диаграмма центров окраски и свечения в дымчатом кварце (Батрак, 1958).

получению дополнительной энергии электронами, находящимися в центрах захвата, благодаря которой они сначала переходят в зону проводимости (переход 5), а затем рекомбинируют с ионизированным центром свечения или с «дыркой» в основной зоне. При рекомбинации электрон переходит сначала без излучения на возбужденный уровень центра свечения (переход 6), а затем с излучением (люминесценцией) — на основной уровень (переход 7).

В дефектной природе окраски дымчатого кварца ионы Li и Na, компенсируя дефекты заряда, возникающие

при замещении Si на Al, непосредственно участвуют в образовании красящих центров, возникающих под действием ионизирующей радиации (Батрак, 1958).

2. Аметист  $\text{SiO}_2$  (Андреев, 1935; Веденева, 1940<sub>2</sub>; Леммлейн, 1951; Мартынова, 1955; Cohen, 1956<sub>2</sub>; Lietz, Münchenberg, 1957, 1958). Аметистовая окраска кварца бывает пурпурно-фиолетовой и розово-фиолетовой иногда с желтым оттенком.

По своему поведению при нагревании (Леммлейн, 1951) аметисты из пегматитовых и альпийских жил (без подмеси цитриновых тонов — уральский тип) и аметисты из жезд основных пород (чаще с примесью цитриновой окраски — бразильский тип) отличаются друг от друга.

При 200—300° С окраска аметиста ослабевает, не изменяясь в цвете, после охлаждения она восстанавливается, но в несколько ослабленной степени. При нагревании до 350—400° С происходит полное обесцвечивание; охлаждаясь, бразильские аметисты при 220° С внезапно желтеют. Образцы, обесцвеченные нагревом до 400° С, восстанавливают свою фиолетовую окраску при облучении рентгеном или  $\gamma$ -лучами. При нагреве до 450—500° С аметисты розовеют или желтеют; после охлаждения окраска усиливается. Нагревание выше 545—570° С вызывает у бразильских аметистов опалесценцию, а уральские остаются прозрачными. Облучение опалесцирующих аметистов не восстанавливает ни фиолетовой, ни желтой окраски.

Солнечные и ультрафиолетовые лучи обесцвечивают аметисты, но окраска восстанавливается при облучении рентгеном и  $\gamma$ -лучами. Обесцвечивание аметистов сопровождается термолюминесценцией.

Причина окраски аметиста до сих пор точно не установлена. Цохен (Cohen, 1956<sub>2</sub>) считает, что все (или большая часть) красящие центры аметиста связаны с наличием примесей одного или нескольких атомов, природа которых не установлена. Примесные атомы замещают атомы Si и имеют более низкую валентность, но при этом нейтральность решетки сохраняет-

ся или за счет вхождения положительных атомов в междоузловые позиции решетки или путем вакансий за счет кислорода. Облучение аметиста ведет к тому, что вакантное место кислорода занимает электрон и образуются *F*-центры.

3. Топаз  $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F}_2$  (Андреев, 1935; Леммлейн и др., 1951; Lietz, 1954; Грум-Гржимайло, 1953з; Грум-Гржимайло, Певнева 1956, Lietz, Klug,

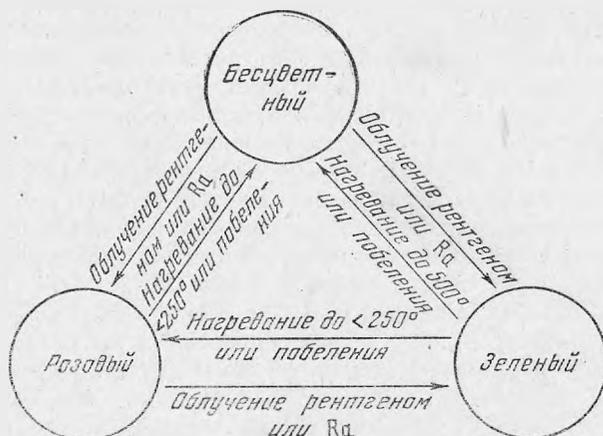


Рис. 71. Изменение окраски сподумена при нагревании и облучении рентгеном или Ra (Claffy, 1953)

1956; Пшибрам, 1959). Топазы желтого (р. Каменка, Урал) и розово-коричневого (Волянь, Украина) цвета при нагревании обесцвечиваются. Желтая окраска совершенно исчезает при нагревании до  $750^\circ\text{C}$  в течение одного часа, а розовая — до  $400^\circ\text{C}$ . После облучения рентгеновскими лучами окраска восстанавливается: розовая почти тождественна исходной, а желтая становится темно-желто-оранжевой. Некоторые окрашенные топазы обесцвечиваются под действием солнечного света. Топаз обладает термолюминесценцией.

Природа окраски топазов по Лиетцу (Lietz, 1954) аналогична природе окраски кварца, циркона и кунцита.

4. Кунцит  $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$  (Claffy, 1953; Пшибрам, 1959; Стишов, 1960) розового цвета полностью обесцвечивается при нагревании. Кунцит из Пала (Калифорния) обесцвечивается при нагревании до  $500^\circ\text{C}$ , но при облучении лучами радия окрашивается в зеленый цвет, который при последующем нагревании до  $200^\circ\text{C}$  или при облучении солнечным светом снова становится розовым. Кунцит из Мадагаскара при облучении лучами радия окрашивается в коричневый цвет, который на солнечном свету или при нагревании примерно до  $80^\circ\text{C}$  переходит в зеленый, а при нагревании до  $250^\circ\text{C}$  — в розовый. Кунцит обладает термолюминесценцией. Клаффи приводит схему изменения окраски сподуменов (рис. 71), не содержащих хрома, под действием облучения рентгеном или  $\gamma$ -лучами, а также при нагревании до побеления, и делает вывод, что окраска кунцита обусловлена примесью Mn.

Как полагает С. М. Стишов, окраска кунцита имеет дефектную природу; возможно, она обуславливается центрами захвата, образующимися при замещении Li двухвалентным Mn.

5. Амазонит  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  (Стишов, 1960; Жиров, и др., 1959; Пшибрам, 1959; Oftedal, 1957; Елисеев, 1949; Исаков, 1960) голубого, голубовато-зеленого и изумрудно-зеленого цвета обесцвечивается при нагревании. Полное обесцвечивание, по данным Э. Н. Елисеева, происходит до  $500^\circ\text{C}$ .

По Офтедалю (Ofstedal, 1957), окраска амазонита устойчива до  $270^{\circ}\text{C}$ ; с повышением температуры степень обесцвечивания зависит от длительности нагревания, при  $500^{\circ}\text{C}$  амазонит обесцвечивается почти мгновенно. Окраска восстанавливается облучением рентгеновскими и радиоактивными лучами. Э. Н. Елисеев предполагает, что природная окраска амазонита вызывается облучением изнутри адсорбированными атомами; зеленая окраска обуславливается  $\text{Fe}^{2+}$ , которое при нагревании переходит в  $\text{Fe}^{3+}$ , а при облучении обратно в  $\text{Fe}^{2+}$ . Офтедал высказал предположение, что центры окраски в амазоните могут быть образованы ионами F, замещающими в кристалле поны O, что создает неустойчивое распределение зарядов. К. К. Жировым и др. подмечено повышенное содержание свинца в интенсивно окрашенных амазонитах, на основании чего они считают, что происходит метасоматическое замещение в минерале калия свинцом  $\text{Rb}^{2+} \rightarrow 2\text{K}$ , сопровождающееся образованием пустых катионных узлов, благоприятных для возникновения «дефектных» центров окраски. М. Г. Исаков пришел к выводу, что интенсивность окраски амазонита находится в прямой зависимости от содержащегося в нем Rb.

6. Циркон  $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$  (Пшибрам, 1959; Чесноков, 1959з) коричневого и красного (гиацинт) цвета обесцвечивается при нагревании. При облучении радием и ультрафиолетовыми лучами цвет восстанавливается. Обесцвечивание происходит при нагревании до  $300^{\circ}\text{C}$ , но может также иметь место при облучении светом. Однако в последнем случае окраска циркона становится свинцово-серой (исчезающей при  $300^{\circ}\text{C}$ ), переходящей в темноте в первоначальный красный цвет с коричневым оттенком. Циркон обладает термолюминесценцией. Лиетц (Lietz, 1937) полагает, что окрашивание циркона обусловлено F-центрами и возбужденными центрами.

7. Содалит  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  (Воробьева, 1946; Medved, 1954; Пшибрам, 1959) синего цвета обесцвечивается при нагревании до  $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$  и восстанавливает свою окраску при облучении рентгеном и лучами радия. Термолюминесценция слабая.

8. Апатит  $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$  (Пшибрам, 1959; Винокуров, Зарипов, 1961) синего цвета при нагревании до  $500^{\circ}\text{C}$  обесцвечивается. Облучение катодными,  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучами восстанавливает первоначальный цвет. В. М. Винокуров и М. М. Зарипов на основании анализа спектра электронного парамагнитного резонанса пришли к выводу, что синий цвет апатита со Слюдянки (Сибирь) обусловлен центрами окраски типа F, характеризующимися локализацией электронов в вакансиях галогенидов. Они полагают, что причина возникновения F-центров в апатитах кроется в естественном радиоактивном распаде электронов, входящих в состав вмещающих апатиты пород и сопутствующих минералов. Апатит фиолетового цвета из Шлаггенвальда (Пшибрам, 1959) обесцвечивается при нагревании; окраска восстанавливается при облучении лучами радия, становясь в одних участках фиолетовой, а в других — зеленой. Апатит обладает сильной термолюминесценцией.

9. Кальцит  $\text{CaSO}_3$ . Фиолетовый цвет кальцита из Джоуплина (США), по данным К. Пшибрама (1959), обусловлен облучением, при этом искажение кристаллической решетки вызвано примесями. Желтый цвет кальцита из Нидеррабенштейна (Саксония) и Джоуплина (США), по мнению К. Пшибрама (1959), имеет все признаки окраски, возникшей в результате облучения: при умеренном нагревании она исчезает и появляется термолюминесценция, а при облучении лучами радия вновь восстанавливается. Г. Ф. Комовский и Я. П. Снопко (1956) установили, что желтая окраска исландского шпата Тунгусских месторождений (Сибирь) исчезает при нагревании в пределах  $60\text{--}350^{\circ}\text{C}$ ; при этом появляется термо-

люминесценция. Желтая окраска пропадает также при облучении ультрафиолетовыми лучами; под действием жесткого облучения окраска восстанавливается. Причиной окраски являются ионы трехвалентного железа, образующие примесные центры захвата. Однако А. В. Скропышев (1960) и М. Е. Раменская (1960) пришли к заключению, что желтая окраска исландского шпата Тунгусских месторождений вызвана присутствием битума (см. стр. 70).

10. Ангидрит  $\text{Ca}[\text{SO}_4]$  (Пшибрам, 1959) фиолетового цвета обесцвечивается при нагревании и восстанавливает окраску при облучении радием. Обладает термолюминесценцией.

11. Целестин  $\text{Sr}[\text{SO}_4]$  (Пшибрам, 1959; Лазаренко, Сливко, 1958) синего цвета легко обесцвечивается при нагревании и на солнечном свете; окраска восстанавливается при облучении радием. Термолюминесценция слабая.

12. Барит  $\text{Ba}[\text{SO}_4]$  (Пшибрам, 1959) синего цвета возникает в природе за счет радиоактивного воздействия. Он сам очень часто сильно радиоактивен. Термолюминесценция слабая.

13. Галит  $\text{NaCl}$  (Пшибрам, 1959; Винокуров, 1958; Чухров 1955; Стишов, 1959, 1960; Howard, Kerr, 1960) синего цвета обесцвечивается при нагревании. Температура обесцвечивания зависит от скорости и длительности нагревания. Темно-синие образцы требуют для полного обесцвечивания 4 часа при  $200\text{--}280^\circ\text{C}$ . В природном синем галите наблюдается термолюминесценция, которая исчезает одновременно с окраской. Экспериментально голубая окраска получена при нагревании галита в парах металлического натрия, чем доказано, что окраска связана с коллоидно-распыленным металлическим натрием. Кроме того, экспериментально голубая окраска галита получена при облучении  $\gamma$ -лучами  $\text{K}^{40}$  сильвина, в условиях деформации кристаллической решетки при повышенном давлении.

При исследовании природной синей соли (Пшибрам, 1959) установлено, что окраска ее может быть обусловлена: 1) амикроскопическими центрами (невидимыми под ультрамикроскопом), примером служит фиолетовая соль из шахты Гримберг; 2) коллоидными частицами, что наблюдается в синей соли из Хальштатта, и 3) совместным действием амикроскопических центров и коллоидных частиц, например, сине-фиолетовая соль из шахты Гримберг и Величка и синяя соль из Стасфурта.

В природной обстановке восстановление  $\text{Na}^0$  в галите, вероятно, идет за счет изотопов калия ( $\text{K}^{40}$ ). Однако природная коллоидно окрашенная каменная соль после обесцвечивания ее путем нагревания при новом облучении не обнаруживает тенденции к образованию коллоидов. По всей вероятности, большая длительность процессов в природе является необходимой предпосылкой для образования коллоидных частиц. Пшибрам полагает, что в начале в галите образуются  $F$ -центры, которые диффундируют к сильно искаженным местам кристаллической решетки, где превращаются через другие промежуточные центры, путем соединения их вместе, в коллоиды.

Синий цвет галита Соликамского месторождения, по данным В. М. Винокурова (1958), объясняется искажением кристаллической решетки, которое возникает при восстановлении ионов натрия до атомарного состояния, а интенсивность синей окраски зависит от количества «центров окрашивания», присутствующих в решетке  $\text{NaCl}$ .

14. Флюорит  $\text{CaF}_2$  (Пшибрам, 1959; Чухров, 1955; Феофилов, 1956; Стишов, 1960) бывает окрашен в голубой, зеленый, фиолетовый, розовый и другие цвета. Окраска флюорита термически неустойчива и термическое обесцвечивание сопровождается термолюминесценцией. Некоторые обес-

двеченные флюориты окрашиваются при хранении в темноте. Бесцветные флюориты под действием лучей радия окрашиваются в синий, зеленый и розовый цвета. Окраска флюорита имеет сложную природу, и Пшибрам (1959) главную роль в окрашивании уделяет ионам двухвалентных элементов из группы редких земель, особенно  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$ ; кроме того, имеют значение коллоидные частицы, возможно, сложенные кальцием, и, наконец, дефектные центры окрашивания —  $F$ -центры.

По данным П. П. Феофилова (1956), зеленая окраска флюорита обусловлена  $\text{Sm}^{2+}$ . Им выращен флюорит из расплава с добавкой фторида самария в сильно восстановительной среде, причем цвет его оказался интенсивно зеленый. Кристаллы, выращенные с  $\text{Sm}^{3+}$ , не были окрашены, но под действием интенсивного  $\gamma$ -облучения они окрасились в зеленый цвет. Спектры люминесценции искусственного зеленого флюорита и природного зеленого флюорита тождественны, поэтому П. П. Феофилов зеленую окраску природного флюорита также относит за счет  $\text{Sm}^{2+}$ .

Голубая и фиолетовая окраски флюорита, по мнению Пшибрама, вызываются коллоидными частицами Са.

Разнообразие окрасок флюорита, по предположению С. М. Стишова (1960), связано с центрами захвата, образованными редкими землями, но находящимися в различных энергетических состояниях.

15. Виллиомит  $\text{NaF}$  (Пшибрам, 1959; Семенов, 1959) красного цвета обесцвечивается при нагревании до  $250\text{--}300^\circ\text{C}$  и вновь окрашивается при облучении катодными и мягкими рентгеновскими лучами в ярко розовый цвет. Обладает ли минерал термолюминесценцией — неизвестно.

16. Минералы с «дефектной» окраской, отсутствующие на выставке: а) Гакманит  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{48}(\text{Cl}, \text{S})_2]$  (Бонштедт, 1939; Воробьева, 1946; Medved, 1954, Пшибрам, 1959) ярко-малинового, малиново-розового, красно-фиолетового цвета в свежем изломе быстро обесцвечивается на солнечном свете, становясь белым, сероватым или желтоватым. В темноте первоначальная окраска снова восстанавливается. Она восстанавливается также при действии ультрафиолетовых лучей и лучей радия. Как отмечает Э. М. Бонштедт, чем ярче был окрашен минерал первоначально, тем быстрее восстанавливается в нем окраска. По данным Медвед, гакманит, обесцвеченный нагреванием до  $250^\circ\text{C}$  теряет способность окрашиваться в розовый цвет ультрафиолетовыми лучами, но при облучении рентгеновскими лучами становится голубым и теряет окраску лишь при  $600^\circ\text{C}$ , которая вновь восстанавливается под действием рентгеновских лучей. Исследования О. А. Воробьевой (1946) показали, что у гакманита при термическом воздействии возникает термоокраска, которая до температуры  $900\text{--}950^\circ\text{C}$  представлена богатой гаммой зеленых цветов, а при более высокой температуре — синим цветом; зеленая и синяя термоокраски устойчивы при воздействии солнечных, ультрафиолетовых и катодных лучей.

б) Тенардит  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Пшибрам, 1959) синеваато-серого цвета обесцвечивается при нагревании и восстанавливает синюю окраску при облучении родоном. Обладает термолюминесценцией.

### Окрашенные ореолы

Окрашенные ореолы (Пшибрам, 1959) или радиоактивные ореолы, наблюдаемые в окрашенных минералах, отличаются по окраске от окружающего их цвета и обладают сферической формой. В ядре ореола имеется небольшое включение радиоактивного минерала, которое, испуская  $\alpha$ -лучи, изменяет основной минерал внутри сферы, радиус которой приблизительно равен пробегу  $\alpha$ -лучей в рассматриваемом веществе. Окрас-

ка ореолов связана с окраской, которую получает данное вещество под действием радиоактивного излучения, главным образом за счет перезарядки присутствующих в минерале ионов-хромофоров.

1. Ореол темно-бурого цвета вокруг включения ортита в светло-буроватом полевоом шпате.

2. Ореолы коричневого цвета в почти бесцветном мусковите.

3. Ореолы темно-фиолетового цвета в бледно-фиолетовом флюорите.

#### ЦВЕТА МИНЕРАЛОВ, ВЫЗВАННЫЕ ПРИСУТСТВИЕМ ПОСТОРОННИХ ВЕЩЕСТВ (АЛЛОХРОМАТИЧЕСКАЯ ОКРАСКА, ЧУЖДАЯ САМИМ МИНЕРАЛАМ)

Включенное постороннее вещество в минерале, создающее ту или иную окраску, может быть органическим и неорганическим, а также твердым, жидким и газообразным. Часто бывает достаточно совершенно ничтожного количества включенного вещества, чтобы вызвать интенсивное окрашивание бесцветных минералов. Это объясняется тем, что окраска зависит не только от количества, но и от степени дисперсности вещества (Чухров, 1955; Бетехтин, 1950).

1. Яшма коричневого цвета окрашена окислами железа, которые образуются одновременно с коагуляцией золой кремнезема.

2. Опал  $\text{SiO}_2 + \text{aq}$ , медистый, светло-голубовато-зеленого цвета, окрашен окислами меди.

3. Опал огненный, гиацитново-красного цвета, окрашен тонкой примесью коллоидной водной окиси железа (Чухров, 1955).

4. Опал розовый; причина окраски не установлена.

5. Хризопраз-халцедон  $\text{SiO}_2$  яблочно-зеленого цвета окрашен окислами никеля.

6. Карнеол-халцедон темно-бурого цвета окрашен окисью железа; вид кривой поглощения отвечает  $\text{Fe}^{3+}$  (Меланхолин, 1946).

7. Агат моховой, зеленого и бурого цвета за счет дендритовидных выделений; бурые выделения принадлежат окислам железа (Чухров, 1955).

8. Агат черного цвета из отложений рек Зеи, Селемджи, Амура окрашен за счет окислов железа и марганца (Финько, 1958).

9. Сапфирин-халцедон голубовато-серого цвета; причина окраски неясна.

10. Плазма-халцедон луково-зеленого цвета за счет примеси селадонита (Dana, 1914).

11. Кварц  $\text{SiO}_2$  молочно-белого цвета вследствие большого количества микроскопических включений жидкостей и газов как первичного, так и вторичного характера (Леммлейн, 1946).

12. Кварц сургучно-красного цвета за счет включений окислов железа. Кварц с Мангышлака — с зональным распределением красной, буровато-желтой и черной окраски. Цвет обусловлен гидрогоматитом, присутствующим в виде мельчайших шариков, создающим красный цвет, и гётитом, образующим лучистые агрегаты и иголки, окрашивающие кварц в желтый цвет, а также лучистые и сноповидные сростки, создающие черную окраску (Лебедев, 1953; зонально окрашенный кварц на выставке отсутствует). Кварц розового цвета неизвестного месторождения описан Холденом (Holden, 1923), который установил, что окраска вызвана включениями гематита; химический анализ показал содержание в кварце 0,043%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , тогда как в обычном розовом кварце, не содержащем гематита, количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не превышает 0,01%.

Розовая окраска кварца может быть также обусловлена большим количеством включений джумортьерита, что характерно для кварца из района Рочестера, штат Невада (Holden, 1924). Кроме того, Холден (Holden,

1923) исследовал кварц из Диринга (Австралия), имеющий розовый цвет с голубоватым или голубовато-серым оттенком, окраска которого вызвана обильным количеством включений рутила; содержание  $TiO_2$  в кварце — 0,029% (на выставке отсутствует).

13. Кварц зеленого цвета обусловлен включениями амфибол-асбеста. Зеленая окраска создается также включениями актинолита — празем (на выставке отсутствует) и включениями фуксита.

14. Кварц синий с Урала окрашен включениями иголок турмалина (Корнетова, 1949). В литературе описаны также голубой кварц из гранитов Hindenburgsteins (Восточная Пруссия), окраска которого обусловливается включениями тончайших волосовидных (0,5—0,2  $\mu$ ) иголок рутила (Postelman, 1937); голубой кварц из чарнокитов, гнейсов и других пород Индии, окрашенный частицами (0,2—0,05  $\mu$ ) коллоидно-диспергированных соединений титана, среди которых распознаваемые включения представлены рутилом (Jayaaman, 1939); кварц от бледно-голубых до ярко выраженных синих цветов с горы Неройки (Приполярный Урал), содержащий микроскопические чешуйки хлорита, который, вероятно, и влияет на его цвет (Шафрановский, 1937).

15. Авантюрин-кварц — золотисто-коричневого цвета за счет включений слюды. Окраска авантюрина может быть вызвана также включениями железной слюдки ( $Fe_2O_3$ ; на выставке отсутствует).

16. Калиевый шпат (микроклин и ортоклаз)  $K[AlSi_3O_8]$  желтого, желто-розового и красного цвета окрашен за счет мельчайших включений гематита ( $Fe^{3+}$ ) (Меланхолин, 1948; Елисеев, 1949).

17. Хиастолит  $Al_2 [SiO_4]O$ ; темно-серый, почти черный крест в светло-окрашенном минерале обусловлен тончайшими включениями лейкоксена, хлорита, окислов железа и, вероятно, окислов марганца (Shaub, 1953).

18. Кианит  $Al_2 [SiO_4]O$  с Кольского полуострова — темно-серого, почти черного цвета за счет тонко распыленного графита, размер шариков которого колеблется в пределах 0,4—0,2  $\mu$ ; количество углерода — около 3,4% (Гинзбург, Горшков, 1961).

19. Топаз  $Al_2 [SiO_4]F_2$  — молочно белого цвета за счет большого количества микроскопических включений жидкостей и газов.

20. Монацит  $Ce [PO_4]$  — красно-бурого, темного и светло-бурого цвета благодаря включениям лимонита (Кравченко, 1960).

21. Полигалит  $K_2Ca_2Mg [SO_4]_4 \cdot 2H_2O$  — красного цвета за счет включений железной слюдки и гидрогетита. Кривые поглощения отвечают  $Fe_{(6)}^{3+}$ . В красном полигалите из Калуша (Прикарпатье) содержится до 0,35%  $Fe_2O_3$  (Коробцова, 1953).

22. Барит коричнево-красного цвета из Ферганы содержит гематит в эпитактическом прорастании (Франк-Каменецкий, 1961).

23. Кальцит  $CaCO_3$  — молочно-белого цвета вследствие большого количества микроскопических включений жидкостей и газов; серый цвет не исследован.

24. Кальцит с Мангышлака — буровато-красного цвета за счет мельчайших включений вишнево-красных шариков гидрогематита (Лебедев, 1953).

25. Кальцит из Кафанского месторождения черного цвета — который обусловлен примесью марганца, содержащегося в количестве 1,64—1,85%  $MnO$  (Малхасян, 1958).

26. Исландский шпат желтого цвета разной интенсивности — до красновато-желтого — с месторождений Сибирской платформы (Нижняя и Подкаменная Тунгуска) исследовался А. В. Скропышевым (1960), который установил, что окраска обусловлена наличием битумов, причем раз-

личный характер битумов вызывает разную окраску. Желтый исландский шпат при нагревании от 200 до 400°С обесцвечивается; при облучении обесцвеченных кристаллов рентгеновскими лучами окраска не восстанавливается. Исландский шпат интенсивно желтого и красновато-желтого цвета при нагревании до 200°С приобретает слегка буроватый оттенок, при 300°С становится бурым, а при 600—700°С — черным за счет обугливания органических примесей; при этом установлено содержание 0,0034% водорода и 0,028% углерода. Общее содержание органического вещества в желтом исландском шпате составляет 0,0041%, а в коричневом кальците — 0,0685%. Органическое вещество в минерале распределено в состоянии, близком к молекулярно-дисперсному, и по окрашивающей способности, вероятно, близко к тому, что наблюдается в

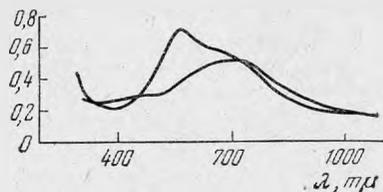


Рис. 72. Кривые поглощения сапфира синего цвета (Грум-Гржимайло, 1958).

растворах. При исследовании бледно-розовой, лимонной, оранжево-желтой и чайно-желтой окраски исландского шпата разной интенсивности с месторождений Сибирской платформы М. Е. Раменская (1960) пришла к выводу, что эта окраска вызвана присутствием битумов, близких к битумам угля и почв; наибольшее содержание битумов отвечает 0,015%. Ионы марганца, содержащиеся от 0,1% в оранжево-желтом исландском шпате до 1% в бледно-розовом, вряд ли являются причиной окраски, хотя, возможно, принимают участие в создании оттенков. Обесцвечивание исландского шпата, по мнению М. Е. Раменской, связано с переходом битумов в новую бесцветную форму, а побурение — с полимеризацией битумов.

27. Галит  $\text{NaCl}$  — светло-буровато-розового цвета благодаря окислам железа.

28. Сильвин  $\text{KCl}$  — красного цвета за счет окисного железа. Кривые поглощения отвечают  $\text{Fe}^{3+}$  (Грум-Гржимайло, 1945; Меланхолин, 1946).

29. Карналлит  $\text{MgKCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — красного цвета. На окраску влияет как механическая примесь железного блеска и гидрогётита, так и железо, входящее в решетку минерала. Кривая поглощения отвечает  $\text{Fe}_{(6)}^{3+}$ . В красном карналлите из Калуша (Прикарпатье) содержится 0,0048%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 0,0118%  $\text{FeO}$  (Меланхолин, 1940; Коробцова, 1954). На выставке минерала нет.

30. Алмаз С — зеленого цвета. Окраска имеет характер «пятен пигментации» и обусловлена закисным железом. Кривая поглощения типична для  $\text{Fe}^{2+}$  (Гневушев, Кравцов, 1960).

31. Сера S — черного цвета за счет включений битумного вещества. Несколько условно в эту группу помещены:

1. Сапфир  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — синего цвета. Окраска вызывается ультрамикроскопическими включениями кристалликов ильменита, имеющего ту же структуру, что и корунд (в ильмените октаэдры заселены ионами  $\text{Ti}$  и  $\text{Fe}$ ). Кривая поглощения приведена на рис. 72 (Меланхолин, 1946; Грум-Гржимайло, 1958). При исследовании электронного спектра парамагнитного резонанса в сапфире установлены ионы  $\text{Fe}^{3+}$  (Винокуров и др., 1959).

2. Лазурит  $(\text{Na}, \text{Ca})_8 [\text{AlSiO}_4]_6 (\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2$  — ярко-синего цвета. Окраска обусловлена присутствием дополнительных анионов  $[\text{SO}_4]^{2-}$  внутри пустых промежутков решетки. Эта окраска прочна и стойка в огне (Бетехтин, 1950). Лазурит, нагретый до  $400^\circ$ ,  $800^\circ$  и  $1050^\circ \text{C}$ , остался таким же сине-голубым, каким был до нагрева (Воробьева, 1946).

**ЦВЕТА МИНЕРАЛОВ, ВЫЗВАННЫЕ ИНТЕРФЕРЕНЦИЕЙ СВЕТА —  
«ИГРОЙ ЦВЕТОВ»  
(ПСЕВДОХРОМАТИЧЕСКАЯ — ЛОЖНАЯ ОКРАСКА)**

**И р и з а ц и я** — это яркий световой отлив на гранях и плоскостях спайности, связанный, по-видимому, с субмикроскопическими ориентированными включениями. Физически эффект отвечает так называемому эффекту цветов тонких пластинок.

1. Лабрадор. О причинах, вызывающих иризацию лабрадора, существуют следующие точки зрения. Раман и Жагаган (1950) рассматривают иризацию лабрадора как диффузию или рассеяние света от тончайших кристалликов ортоклаза, образующих ориентированные включения в альбит-анортитовой массе и создающих оптическую гетерогенность. Л. И. Пазюк (1954, 1956) объясняет иризацию андезин-лабрадора как интерференцию света, обусловленную тончайшим полисинтетическим строением двойников плагиоклаза по плоскости (010) и реже (001). Однако ранее Rayleigh (1923) установил, что в лабрадорах плоскость иризации расположена под углом  $15^\circ$  к спайности (010). Это же в 1954 г. подтвердили В. И. Михеев и С. А. Руденко, добавив, что плоскость иризации не совпадает также с плоскостями (001) и (100) и является самостоятельной плоскостью. Т. Н. Агафонова (1950, 1956) считает, что иризация лабрадоров представляет собой рассеяние света, вызванное их оптической гетерогенностью, которая возникает в результате распада твердого раствора альбит-анортита.

2. Лунный камень. Обладает своеобразным нежно-синеватым отливом, напоминающим лунный свет. По составу он может быть адуляром, микроклином и кислым плагиоклазом. В 1921 г. Sh. Kozu и J. Endó (Чухров, 1955) объяснили блеск лунного камня особенностью расположения сетчатых плоскостей двух систем пространственных решеток, отвечающих  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  и  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , обуславливающих интерференцию света. Раман и др. (Raman a. oth., 1950) при исследовании лунного камня с Цейлона установили, что причиной блеска является рассеяние света тончайшими кристаллитами натриевого полевого шпата, возникшими при распаде твердого раствора. Шауб (Shaub, 1953) иризацию и окраску лунного камня из Олмстедвилла (штат Нью-Йорк) также связывает с различными под микроскопом включениями слегка вытянутых в одном направлении мельчайших округлых вростков альбита, причем тона иризации зависят от размера включений: если они мелкие, то лунный камень иризирует голубым цветом.

3. Солнечный камень. Это полевой шпат с красивым искристо-золотистым отливом за счет включений гематита. Как отмечает Ф. В. Чухров (1955), при высоких температурах молекулы  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  и  $\text{KFeSi}_3\text{O}_8$  образуют изоморфную смесь, которая при охлаждении распадается с выделением коллоидно-дисперсных частиц гематита; последние, агрегируясь, могут быть различимыми даже простым глазом. Солнечный камень с Випневых гор (Урал) является пертитом, состоящим из 30—31% ортоклаза и 69—70% (до 75%) альбита; включенный в нем гематит представлен тончайшими шестиугольными, треугольными и ромбовидными, просвечивающимися оранжево-красным цветом, чешуйками, размером 0,1—2 мм;

чешуйки в солнечном камне ориентированы по (110), (001), (010), по «мурчисонитовой спайности», но главным образом по плоскости с символом, близким (212). Срастание полевого шпата и гематита является закономерным; анализ средней пробы солнечного камня показал содержание окиси железа 0,16% (Свяжин, 1959).

4. Опал благородный  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Голубоватый, иногда почти белый, с красивой игрой цветов. Как отмечает Ф. В. Чухров (1955), наиболее распространенное объяснение игры цветов благородного опала заключается в допущении проявления интерференции световых лучей, отраженных от стенок трещин, которые возникли при обезвоживании опалового геля. Из других объяснений наибольший интерес представляет достаточно обоснованное мнение (Raman, Jayaraman, 1953) о том, что для благородных опалов характерно тонкое переслаивание преобладающего высокотемпературного кристобалита с низкотемпературным тридимитом. Игра цветов зависит от расстояния между отдельными слоями: чем меньше расстояние, тем меньше отражается длинноволновых лучей от внутренних слоев. Наиболее монохроматические рефлексы возникают в опалах, состоящих из очень большого числа слоев с одинаковыми расстояниями между ними.

Побежалость — это пестрая окраска минерала, обусловленная покрывающей их тонкой пленкой другого минерала. Луч света, падая на пленку, интерферирует в результате отражения от ее передней и задней поверхностей. На выставке демонстрируются следующие минералы:

1. Халькопирит  $\text{CuFeS}_2$ .
2. Борнит  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ .
3. Антимонит  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .
4. Пирит  $\text{FeS}_2$ .
5. Ковелин  $\text{CuS}$ .
6. Гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
7. Лимонит  $\text{HFeO}_2 \cdot aq$ .

8. Кварц  $\text{SiO}_2$ . Грани призмы прозрачного кварца покрыты тонкими иризирующими пленками. Раман (Raman, 1950) описал прозрачный кварц, пирамидальные плоскости которого показывают сильную иризацию. Эффект, по его мнению, возникает от монохроматических рефлексов внутри кристаллов и вызывается слоем, лежащим под поверхностью кристалла и образующим с ним единую структуру.

9. Циркон  $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ . Грани призмы и пирамиды покрыты иризирующими пленками — побежалостью.

Подбор образцов на выставке и ее оформление произведены М. А. Смирновой.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Агафонова Т. Н. Об иризации лабрадоритов Вольны. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 4, 1950.
- Агафонова Т. Н. К вопросу о природе иризации лабрадоров. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 10, 1956.
- Андреев В. Н. Об изменении окраски кварца при нагревании. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 64, вып. 2, 1935.
- Андреев В. Н. Некоторые опыты по искусственной окраске вольнских топазов. — Труды Ломоносовского ин-та, вып. VI, 1935.
- Ашкенази Г. И. Цвет в природе и технике. Госэнергоиздат, 1959.
- Батрак Е. Н. 1. О модельном представлении центров окраски и свечения в кварце. — Кристаллография, 3, № 5, 1958.
- Батрак Е. Н. 2. Температурное высвечивание и обесцвечивание кристаллов рентгенизированного кварца. — Кристаллография, 3, № 5, 1958.

- Бетехтин А. Г. Минералогия. Гостеолтехиздат, 1950.
- Бошкетт Э. М. Некоторые результаты просмотра минералов в ультрафиолетовом свете. — Изв. АН СССР, серия геол., № 4, 1939.
- Вавилов С. И. Глаз и солнце. О «теплом» и «холодном» свете. Изд-во АН СССР, 1961.
- Вальяшко Е. Г., Грум-Гржимайло С. В. Окраска корунда и методика его исследования. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 8, 1953.
- Васильева З. В. О роли марганца в апатитах. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 87, вып. 4, 1958.
- Веденеева Н. Е. 1. О природной и искусственной дымчатой окраске кварца. — Труды Лабор. кристаллографии АН СССР, вып. 2, 1940.
- Веденеева Н. Е. 2. К вопросу о природе окраски аметиста. — Труды Лабор. кристаллографии АН СССР, вып. 2, 1940.
- Веденеева Н. Е., Грум-Гржимайло С. В. Термическое выцветание розовых турмалинов. — Труды Ин-та кристаллографии, вып. 4, 1948.
- Веденеева Н. Е., Рудницкая Е. С. Особенности спектра дымчатого кварца как указание на структуру его красящих центров. — Докл. АН СССР, 87, № 3, 1952.
- Вернадский В. И. Минералогия (2-е издание), вып. 1. 1910.
- Винокуров В. М. 1. О синем галите из Соликамских месторождений. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 87, вып. 4, 1958.
- Винокуров В. М. 1. К характеристике магнитных свойств сидерита, анкерита и родохрозита. — Кристаллография, 3, № 5, 1958.
- Винокуров В. М. К магнитным свойствам минералов. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 90, вып. 5, 1961.
- Винокуров В. М., Зарипов М. М. Магнитные свойства турмалина. — Кристаллография, 4, № 6, 1959.
- Винокуров В. М., Зарипов М. М., Яфаев Н. Р. Тонкая структура спектра парамагнитного резонанса естественного сапфира. — Журн. exper. техн. физ., 37, № 1(7), 1959.
- Винокуров В. М., Зарипов М. М. О синей окраске апатитов. — Докл. АН СССР, 136, № 1, 1961.
- Винокуров В. М., Зарипов М. М., Степанов В. Г., Польский Ю. Е., Чиркин Г. К., Шекун Л. Я. Электронный парамагнитный резонанс в естественном хризоберилле. — Физ. твердого тела, III, № 8, 1961.
- Воробьева О. А. Термоокраска гагманита Луявурта. Сб. «Академику Д. С. Белянкину». Изд-во АН СССР, 1946.
- Гинзбург И. В., Горшков А. И. О графите кианитовых сланцев Кейв (Кольский полуостров). — Труды Минер. музея, вып. 12, 1961.
- Гневушев М. А., Гомон Г. О., Черненко А. И. Влияние количества хрома в пиропе на высоту максимумов кривых спектрального поглощения. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 87, вып. 1, 1958.
- Гневушев М. А., Ефремова В. А., Пахло Я. Р. Находки пирона в верховьях Днестра. — Материалы ВСЕГЕИ, вып. 40, 1960.
- Гневушев М. А., Кравцов Я. М. Некоторые данные о составе примесей в уральских и якутских алмазах. — Материалы ВСЕГЕИ, вып. 40, 1960.
- Грицаенко Г. С., Грум-Гржимайло С. В. О хромовом галлуазите из Айдырлинского м-ния. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 78, вып. 1, 1949.
- Грум-Гржимайло С. В. Об окраске минералов, вызванной хромом. — Труды Лабор. кристаллографии АН СССР, вып. 2, 1940.
- Грум-Гржимайло С. В. О возможности определения валентности и координации окрашивающих минералы элементов по кривым поглощения. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 74, вып. 2, 1945.
- Грум-Гржимайло С. В. 1. Об «александритовой» окраске кристаллов. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 75, вып. 4, 1946.
- Грум-Гржимайло С. В. 2. О зависимости окраски от изменения параметров в системе  $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ . Сб. «Академику Д. С. Белянкину». Изд-во АН СССР, 1946.
- Грум-Гржимайло С. В. Розовая окраска турмалинов. — Докл. АН СССР, 60, № 8, 1948.
- Грум-Гржимайло С. В. 1. Описание приборов для исследования окраски кристаллов корунда. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 8, 1953.
- Грум-Гржимайло С. В. 2. Свойства изоморфных смесей  $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ . — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 8, 1953.
- Грум-Гржимайло С. В. 3. Природа окраски розовых и желтых топазов с реки Каменки (Южный Урал). — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 82, вып. 2, 1953.
- Грум-Гржимайло С. В. Об окраске турмалинов и их исследовании в ультрафиолетовом поляризованном свете. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 12, 1956.

- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В. Окраска самоцветов. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 87, вып. 2, 1958.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В. Окраска пикелевых минералов коры выветривания. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 13, 1959.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В. О спектрах поглощения минералов, содержащих  $Mn^{2+}$ . — Записки. Всес. минер. об-ва, ч. 91, вып. 1, 1962.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Анкина Л. И., Белова Е. Н., Толстихина К. И. Кривые спектрального поглощения и другие физические константы природных слюд. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 9, 1955.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Енигеева М. Г. О колебательной «структуре» спектров поглощения кристаллов, окраска которых вызвана изоморфными примесями. — Кристаллография, 2, № 1, 1957.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Климовская Л. К., Вишневский В. Н. Методика исследования окраски, вызванной Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 6, 1952.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Климовская Л. К., Вишневский В. Н. Кривые спектрального поглощения как один из возможных диагностических признаков гранатов. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 8, 1954.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Кожина Т. К. Хлориты хрусталеносных жил приполярного Урала. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 12, 1958.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Певнева Л. А. Кривые спектрального поглощения бериллов и топазов различных окрасок. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 12, 1956.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Плюсница И. И. О спектрах поглощения кобальтовых соединений. — Кристаллография, 3, № 2, 1958.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Ровша В. С. Об окраске минералов-спутников алмаза. — Материалы ВСЕГЕИ, вып. 40, 1960.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Толстихина К. И., Рудницкая Е. С. Об исследовании люминесценции минералов. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 84, вып. 4, 1955.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Уткина Е. И. О возможности определения оптическим методом количества хрома в рубине. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 8, 1953.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Щербина В. В. О спектрах поглощения веществ, содержащих ванадий в различных валентностях. — Геохимия, № 11, 1961.
- Д о б р е ц о в Л. Н. Атомная физика. Изд-во физ.-мат. лит., 1960.
- Д э н а Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии, т. II, полутом 1 и 2. Изд-во иностр. лит., 1954.
- Е л и с е е в Э. Н. Окраска амазонита. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 78, вып. 1, 1949.
- Ж е р у М. И. Минералого-петрографическая характеристика и генезис горных пород месторождения Перевал (Южное Прибайкалье). Автореферат на соискание ученой степени канд. геол.-минер. наук, ИГЕМ АН СССР, 1959.
- Ж и р о в К. К., Стишов С. М., Рыжиков Б. Д. О происхождении окраски амазонитов. — Геохимия, № 8, 1959.
- З а р и п о в М. М., Шамолин Ю. Я. Электронный парамагнитный резонанс в естественном берилле. — Изв. АН СССР, серия физ., 20, № 11, 1956.
- З о л о т у х и н В. В. К находке оранжевой роговой обманки в андезитах Закарпатья. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 12, 1958.
- И с а к о в М. Г. Амазонит из Вишневых гор. — Труды Свердловского горного ин-та, вып. 37, 1960.
- К а л и н и н П. В. Минералы Слюдянского района. — Труды ВИМС, вып. 150, 1939.
- К о м о в с к и й Г. Ф., Снопко Я. П. Желтая окраска исландского шпата и способы ее обесцвечивания — Пьезооптическое кристаллосырье, сб. 1, 1956.
- К о р н е т о в а В. А. О причине окраски синего кварца с Урала. — Труды Минер. музея, вып. 1, 1949.
- К о р н е т о в а В. А. О розовом топазе с реки Каменки. — Труды Минер. музея, вып. 2, 1950.
- К о р н е т о в а В. А., Васильева З. В. О розовом апатите из пегматитовой линзы. — Труды Минер. музея, вып. 11, 1960.
- К о р о б ц о в а М. С. Политалит из Прикарпатских соляных месторождений. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 7, 1953.
- К о р о б ц о в а М. С. О карналлите из Прикарпатья. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 8, 1954.
- К р а в ч е н к о Г. Т. Об окраске монацитов. — Геология и геофизика, № 7, 1960.
- Л а з а р е н к о Е. К. Цинковые обманки колчеданных залежей Среднего Урала. — Ученые записки Львовск. гос. ун-та, серия геол., 35, № 8, 1955.

- Лазаренко Е. К. Нерудные минералы в колчеданных залежах Среднего Урала. Ученые записки Львовск. гос. ун-та, серия геол., 31, № 7, 1957.
- Лазаренко Е. К., Сливко М. М. Целестины Приднестровья. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 12, 1958.
- Лебедев Л. М. О включениях в кварце и кальците с Мангышлака. — Труды Минер. музея, вып. 5, 1953.
- Леммлейн Г. Г. О происхождении плоских кварцев с «белой полосой». В кн.: «Вопросы минер., геохим. и петрографии». Изд-во АН СССР, 1946.
- Леммлейн Г. Г. Спектрофотометрические исследования окрашенных кварцев. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 6, 1951.
- Леммлейн Г. Г., Меланхолин Н. М. Об окраске двухцветных кристаллов топаза. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 6, 1951.
- Ляшкевич З. М. О пьомонтите из Алайского хребта. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 12, 1958.
- Малхасян Э. Г. Новая разновидность черного кальцита. — Докл. АН Арм. ССР, 26, № 5, 1958.
- Мартинова С. С. Аметист в коре выветривания базальтов Воьльни. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 9, 1955.
- Меланхолин Н. М. Об окраске магнезиально-железистых слюд. — Труды Лабор. кристаллографии АН СССР, вып. 2, 1940.
- Меланхолин Н. М. 1. Кривая поглощения окисного железа в минералах. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 75, вып. 2, 1946.
- Меланхолин Н. М. 2. О некоторых особых случаях дихроизма. — Докл. АН СССР, 54, № 2, 1946.
- Меланхолин Н. М. 1. Два типа окрасок железистых полевых шпатов. — Докл. АН СССР, 60, № 4, 1948.
- Меланхолин Н. М. 2. Об окрасках слюд. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 4, 1948.
- Меланхолин Н. М. Об окрасках амфиболов. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 85, вып. 2, 1956.
- Михеев В. И., Руденко С. А. Новые данные об особенностях кризации полевых шпатов. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 83, вып. 4, 1954.
- Некрасов Б. В. Курс общей химии. Госхимиздат, 1954.
- Павлович С., Николић Д. Р. Промете берила под действием теплоты. — Глас Српска АН, № 243, 1960.
- Пазюк Л. И. О природе кризации андезин-лабрадоров. — Докл. АН СССР, 98, № 3, 1954.
- Пазюк Л. И. Иризирующие лабрадориты. — Природа, № 8, 1955.
- Петрунь В. Р. К вопросу о происхождении розового кварца гидротермальных жил. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 84, вып. 2, 1955.
- Прощенко Е. Г., Сливко М. М. Красная цинковая обманка. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 12, 1958.
- Пшибрам К. Окраска и люминесценция минералов. ИЛ, 1959.
- Ракчеев А. Д. Метаморфизм пород зеленокаменной полосы и его отношение к колчеданному Cu — Zn оруденениям в районе Южно-Кузнецкого месторождения на Среднем Урале. — Сов. геология, № 51, 1956.
- Раменская М. Е. О битуме в исландском шпате. — Труды ВНИИП, 3, № 2, 1960.
- Самсонова Н. С., Фекличев В. Г. Гидденит из гранитных пегматитов Сибири. — Труды ИМГРЭ, вып. 8, 1962.
- Сарсадских Н. Н., Ровша В. С., Благулькина В. А. Минералы включений пироповых перидотитов в кимберлитах Далдыно-Алаикского алмазосного района. — Труды ВСЕГЕИ, вып. 40, 1960.
- Свяжип Н. В. Метаморфизм солнечного камня из Вишневых гор на Урале. — Труды Горно-геол. Уральского отделения Всес. минер.-об-ва, вып. 42, 1959.
- Семенов П. К. Виллиомит г. Кукисвумторр в Хибинах. — Материалы по мин. Кольского п-ва, 1, 1959.
- Сидоренко Е. Ф. О мелантерите из Закарпатской области. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 9, 1955.
- Скропышев А. В. Природа окраски исландского шпата месторождений Сибирской платформы. — Труды ВНИИП, 3, № 2, 1960.
- Сливко М. М. Исследование турмалинов некоторых месторождений СССР. Изд-во Львовск. ун-та, 1955.
- Соболев В. Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львовск. ун-та, 1949.
- Стишов С. М. По поводу статьи В. М. Винокурова «О синем галите из Соликамских месторождений». — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 88, вып. 2, 1959.
- Стишов С. М. Об окраске минералов, связанной с дефектами их структуры. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 89, вып. 2, 1960.
- Феофилов П. П. О природе зеленой окраски флюорита. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 85, в. 5, 1956.

- Ферсман А. Е. Цвета минералов. Изд-во АН СССР, 1936.
- Финько В. И. Вторичная окраска агата. — Природа, № 5, 1958.
- Франк-Каменецкий В. А. О природе кирпично-красного пластинчатого барита. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 15, 1961.
- Ченцова Л. Г. Спектры дымчатого кварца с красящими центрами разной термической устойчивости. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 11, 1955.
- Ченцова Л. Г. К вопросу о природе красящих центров дымчатого кварца. — Кристаллография, I, вып. 4, 1956.
- Ченцова Л. Г., Веденеева Н. Е. Закономерности распада красящих центров в кристаллах дымчатого кварца. — Докл. АН СССР, 60, № 4, 1948.
- Ченцова Л. Г., Веденеева Н. Е. Исследование природы окраски дымчатого кварца на основе явленной термического выцветания. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 7, 1952.
- Чесноков Б. В. 1. Кривые спектрального поглощения некоторых минералов, окрашенных Ti. — Докл. АН СССР, 129, № 3, 1959.
- Чесноков Б. В. 2. К вопросу о спектральном поглощении веществ, окрашенных трехвалентным титаном. Известия высших учебных заведений. — Геология и разведка, № 7, 1959.
- Чесноков Б. В. 3. О люминесценции и внутреннем строении кристаллов пиркона из Вишневых гор на Урале. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 88, вып. 5, 1959.
- Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, 1955.
- Шабьнин Л. И. Впридин из Южной Якутии. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 77, вып. 3, 1948.
- Шабьнин Л. И., Перцев Н. Н. Варвикит и серендитит из скарнов Южной Якутии. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 85, вып. 4, 1956.
- Шафрановский И. И. Кварц горы Неройки (Приполярный Урал). Труды Центральной науч.-исслед. лаборатории камней самоцветов (Госстрест «Русские самоцветы»), вып. 2, 1937.
- Шефталъ Н. Н. Дефекты в кристаллах. Физ. энциклопед. словарь, т. 1, 1960.
- Ягвдик В. В. Об окислении вивианита. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 6, 1952.
- Ясинская А. А. Об окраске цинковой обманки. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 9, 1955.
- Bradley J. E. S., Bradley O. Observations on the colouring of pink and green tourmaline. — Miner. Mag., 30, № 220, 1953.
- Carobbi G., Pieruccini R. Spectrographic analysis of tourmalines from the island of Elba with correlation of colour and composition. — Amer. Min., 32, № 3-4, 1947.
- Claffy E. W. Composition, terbescence and luminescence of spodumene minerals. — Amer. Min., 38, № 11-12, 1953.
- Cohen A. J. 1. Anisotropic colour centers in quartz. Part I. Smoky quartz. — J. Chem. Phys., 25, № 5, 1956. Chem. Abst., 51, 4823i.
- Cohen A. J. 2. Colour centers in the  $\alpha$ -quartz called amethyst. — Amer. Min., 41, № 11-12, 1956.
- Dana J. D. System of mineralogy. New York, 1911.
- Dittler E. Analytisch-synthetische Untersuchungen am Rotzinkerz. — Zeitschr. An. Chem., 148, 1925. Min. Abst., 4, № 1-12, 1929—1931 (изд. 1931).
- Doelter C. Handbuch der Mineralchemie. Leipzig, 1917.
- Heinrich E W., Corey A. F. Manganian andalusite from Kiawa Mountain, Rio Arriba County, New Mexico. — Amer. Min., 44, № 11-12, 1959.
- Holden E. F. The colour of three varieties of quartz. — Amer. Min., 8, № 7, 1923.
- Holden E. F. The cause of colour in rose quartz. — Amer. Min., 9, № 4, 5, 1924.
- Howard C. L. H., Kerr P. F. Blue halite. — Science, 132, № 3443, 1960.
- Jayaraman N. Cause of colour of the blue quartzes of the charnokites of South India and of the Champion gneiss and other related rocks of Mysore. — Proc. Indian Acad. Sc., A, 9, 1939.
- Kolbe E. Über die Färbung von Mineralien durch Mangan, Chrom und Eisen. — Ns. Jb. Min., Bd. 69, Abt. A, H. 2. 1935.
- Lietz J. Über die Verfärbung des Zirkons durch Bestrahlung. — Zs. Krist., Bd. 97, H. 5, 1937.
- Lietz J. Über die Verfärbung einiger Silikate durch Bestrahlung. — Acta Cryst., 7, part 10, 1954.
- Lietz J., Klug H. G. Färbung und Thermolumineszenz radioaktiv bestrahlter Topaze. — Ns. Jb. Min., Abhandl. A., Bd. 89, H. 1. 1956.
- Lietz J., Münchberg W. Über die Färbung des Amethyst. — Ns. Jb. Min. Monatshefte, H. 1, 1957; H. 2, 1958.
- Medved D. B. Hackmanite and its tenebrescent properties. — Amer. Min., 39, № 7—8, 1954.

- Oftedal J. Heating experiments of amazonite. — *Miner. Mag.*, 31, № 236, 1957.
- Postelmann A. Die Ursache der Blaufärbung gesteinsbildender Quarze. — *Ns. Jb. Min., Abt. A.*, Bd. 72, 1937.
- Raman C. V. Crystals of quartz with iridescent faces. — *Proc. Ind. Acad. Sci.*, sect. A, 31, № 5, 1950; *Chem. Abstr.*, 44, 10420 b.
- Raman C. V., Jayaraman A. The structure of labradorite and the origin of its iridescence. — *Proc. Ind. Acad. Sci.*, sect. A, 32, № 1, 1950.
- Raman C. V., Jayaraman A. The structure and optical behaviour of iridescent opal. — *Proc. Ind. Acad. Sci.*, sect. A, 38, № 5, 1953, *Gems. a. Gemology*, 8, 1954.
- Raman C. V., Jayaraman A., Srinivasan T. K. The structure and optical behaviour of the Ceylon moonstones. — *Proc. Ind. Acad. Sci.*, sect. A, 32, № 3, 1950.
- Rayleigh F. R. S. The colours of labrador felspar. — *Proc. Roy. Soc. London*, ser. A, 103, № A720, 1923.
- Schüller K. Das Problem Akmit-Ägirin. — *Beiträge zur Miner. und Petrographie*, Bd. 6, H. 2, 1958.
- Schaub B. M. Chialstolite of Lancaster, Massachusetts. — *Rocks a. Miner.*, 28, № 1-2, 1953.
- Schaub B. M. Moonstone from Olmstedville, New York. — *Rocks a. Miner.*, 28, № 9-10, 1953.
- Srinivasan N. R. A study on the changes in the colour of beryl on heating. — *Current Sci.*, 26, № 12, 1957.
- Strunz H. *Mineralogische Tabellen*. Leipzig, 1957.
- Vendl A., Mandy T. Über die blaue Farbe einiger Mineralien. — *Acta miner.-petrogr.*, Szeged, 11, 1958.