

**BARWA NEFRYTU I AMETYSTU  
W ŚWIETLE NAJNOWSZYCH BADAŃ MINERALOGICZNYCH**

UKD 549.746.12 + ametyst].08:535.618 – 2:549.08''312''

Barwa minerałów uważana była od dawna za niezwykle zjawisko fizyczne, uwarunkowane percepcją naszego oka oraz jako najważniejsza cecha diagnostyczna minerałów i przesłanka poszukiawcza. Obecnie stwierdza się wzmożone zainteresowanie tym złożonym zjawiskiem fizycznym. Powodem tego jest dążność do uzyskiwania poprzez syntezę różnobarwnych kryształów, m. in. na potrzeby przemysłu jubilerskiego. Współczesny mineralog dysponujący wielu metodami optycznymi i spektralnymi wiąże problem barwy minerałów z wieloma złożonymi zagadnieniami strukturalno-chemicznymi i genetycznymi, starając się uzyskać możliwie pełne wyjaśnienie tego zjawiska.

Prowadzone przez wiele lat badania pozwoliły powiązać naturę barwy minerałów z rodzajem optycznej absorpcji (typem widm), szczegółowym obliczeniem i interpretacją widm z pozycji współczesnej teorii i metod optycznej spektroskopii. Należą do nich rozwijane i udoskonalane wraz z pojawiającymi się wciąż nowymi danymi: teoria pola krystalicznego, teoria przenoszenia ładunków, teoria molekularnych orbitali itd., których podstawy teoretyczne są już obecnie w dużym stopniu opracowane (1, 2). Próbując określić przyczynę barwy, należy wyjaśnić pojawienie się każdego pasma absorpcyjnego określonym przejściem elektronowym w atomie, z uwzględnieniem własności spektroskopowych kryształów – ich koordynacji, lokalnej symetrii koordynacyjnych poliedrów, obecności nieekwiwalentnych położeń jonów w strukturach i ich wzajemnego oddziaływania. Badania widm absorpcyjnych kryształów naturalnych prowadzi się przy zastosowaniu techniki kriogennej (techniki niskich temperatur) i techniki polaryzacyjnej. Są one szczególnie pomocne przy rozwiązywaniu widm złożonych. Widma te sugerują kombinowany typ barwy, uwarunkowany działaniem różnych typów optycznej absorpcji. Odniesienie barwy dowolnego minerału do określonego typu optycznej absorpcji możliwe jest tylko w przypadku jawnie dominującej roli danego typu przejścia

elektronowego. Pojawiające się dodatkowe linie absorpcyjne o znaczeniu podrzędnym, przydają głównej barwie minerału dopełniających tonów lub odcieni.

Technikę kriogeniczną realizuje się w temperaturze ciekłego azotu (77°K) lub helu (42°K). Zachodzi wówczas zwiększenie linii absorpcyjnych (zaznacza się wpływ ruchów cieplnych siatki kryształu) i jednocześnie wzrost ich intensywności, przy czym wielkość tych zmian jest różna dla różnego typu przejść elektronowych. Jakość otrzymanych widm optycznych zwiększa się wraz z udoskonalaniem eksperymentalnej bazy pomiarów optyczno-spektrofotometrycznych. Zwiększa się też przy tym możliwość uzyskania bardziej wszechstronnych danych o naturze barwy i parametrach spektroskopowych centrów barwnych w minerale. Przez centra barwne rozumie się defekty sieciowe kryształu. Przykładowo może to być podstawiony w sieci elektron zamiast anionu. Tego typu zmiany w sieci krystalicznej mogą zachodzić pod wpływem ogrzewania, bądź też po napromieniowaniu cząsteczkami gamma lub promieniami X. Taki niesparowany elektron wywołuje efekt barwy w przypadku, gdy światło jest absorbowane przez materiał. Dostarczona energia potrzebna jest do przejścia elektronu między poziomami energetycznymi. W zależności od typu przejść elektronowych obserwuje się różny typ optycznej absorpcji.

Jednym z ważniejszych czynników prawidłowej interpretacji widm optycznej absorpcji minerałów, a tym samym ustalenie natury ich barwy, jest otrzymanie możliwie pełnego zakresu jego widma. Powinno ono zawierać wszystkie, bądź przynajmniej najbardziej charakterystyczne jego linie absorpcyjne.

Różny typ optycznej absorpcji obserwowany w poszczególnych minerałach barwy skłonił wielu autorów (7, 9) do badania minerałów kompleksem metod spektroskopowych. Należą do nich: spektroskopia optyczna, spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia jądrowa gamma-



-rezonansowa (mössbauerowska), elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR), luminescencja, termoluminescencja i in.

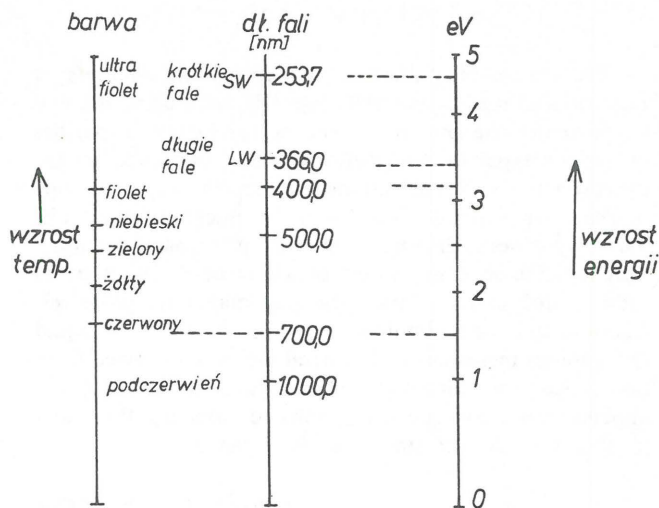
Okazało się, że niektóre minerały, m. in. z grupy krzemianów mają specyficzny typ barwy, który przy podgrzewaniu zanika i ponownie pojawia się przy naświetlaniu kryształu wysokoenergetycznymi cząstkami lub kwantami. W toku wieloletnich badań przeprowadzonych przez różne ośrodki naukowe uzyskano dane, z których wynika, że ten typ barwy uwarunkowany jest obecnością w kryształach defektów strukturalnych. Są to defekty sieci wewnętrznej kryształów. Przyjęto nazywać ten typ barwy defekcyjną lub radiacyjną. Zagadnienie obecności defektów w sieci strukturalnej minerałów z powodzeniem rozwiązywane jest przy zastosowaniu metody elektronowego rezonansu paramagnetycznego.

W niniejszej pracy zajęto się zagadnieniem barwy minerałów z grupy krzemianów – nefrytem i ametystem. Podjęto próbę wyjaśnienia, na podstawie najnowszych danych mineralogicznych, natury ich barwy oraz jej zmienności i intensywności. Barwa tych minerałów bawi oko różnorodnością i ciekawym zestawieniem różnych odcieni barwnych. Jednocześnie jest to ważny parametr pozwalający zakwalifikować dany minerał do odpowiedniej grupy kamieni szlachetnych, co jest podstawą ich zastosowania w przemyśle jubilerskim. Poza tym minerały te z racji innych swoich właściwości fizycznych znajdują zastosowanie w wielu różnych dziedzinach przemysłu.

Ametyst jest to barwa (fioletowa) odmiana kwarcu ( $\text{SiO}_2$ ). Jego dobrze wykształcone kryształy o wielkości 2–8 mm, są niekiedy przezroczyste, częściej jednak spotyka się osobniki zmętniałe, nierównomiernie zabarwione i splekane. Najczęściej kryształy ametystu skupione są w postaci szczotek, wypełniają też pustki skał, druzo agatów lub występują jako pojedyncze osobniki.

W Polsce ametyst znany jest głównie z Dolnego Śląska (5, 8). Występuje tam w utworach żyłowych i strefach kontaktowych w okolicach Szklarskiej Poręby oraz w produktach przeobrażeń skał magmowych z okolic Nowego Kościoła, Grzęd, Głuszczy, Tłumaczowa, Wlenia, Lubiechowej, Czadrowa. Notowane są również jego wystąpienia w melafirach okolic Krzeszowic oraz w Kletnie, koło Kłodzka, gdzie występuje w połączeniu z kwarcem, fluorytem, barytem i minerałami rudnymi (5).

Wszystkie dane eksperymentalne jednoznacznie wskazują, że na barwę ametystu mają wpływ jony żelaza (9, 10, 11). Z jednej strony wiadomo, że jony  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  same z siebie i w dowolnej, możliwej dla kwarcu pozycji strukturalnej nie mogą wywoływać takiej barwy. Z drugiej strony, wszystkie centra barwne w ametystie ulegają zniszczeniu przy podgrzewaniu do temperatury 400–500°C i dopiero ujawniają się częściowo przy napromieniowaniu, tworząc centra barwne związane w nie znany dotychczas sposób z jonami żelaza. Jeżeli nawet Fe-jon metalu przejściowego jest przyczyną zabarwienia ametystu, nie powinno się tego typu barwy zaliczać do grupy barw allochromatycznych. W tym wypadku funkcja żelaza sprowadza się do utworzenia „defektu”, który pozwala na powstanie specjalnego centrum barwnego ametystu. Problem ten był przez wiele lat tematem rozważań wielu uczonych. Obecnie przyjmuje się, że barwa ametystu uwarunkowana jest zjawiskami elektronowego oddziaływania między jonami  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ . Jony te zajmują różne pozycje w strukturze kwarcu (np. tetraedyczne), co daje się jednoznacznie wykazać metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Wskutek tego w ametystie powstają dogodne warunki do tworzenia się różnie naładowanych jonów  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ ,



Zależność między barwą, odpowiadającą jej długością fali promieniowania zaobserwowanego przez materiał (w nm) i energią tego promieniowania (w eV).

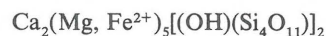
Interdependence of colour, corresponding wave length of radiation absorbed by the material (in nm) and energy of the radiation (in eV).

między którymi następuje przenoszenie ładunku ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ), co z kolei wpływa na charakterystyczną barwę ametystu (linie absorpcyjne ok. 540 nm, ok.  $18\,200\text{ cm}^{-1}$ ). Występujące między jonami  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  zjawisko przenoszenia ładunku tłumaczy teoria orbitali molekularnych.

Pewne minerały, których barwa związana jest z centrami barwnymi, pod działaniem światła zmieniają w sposób gwałtowny swoje cechy, m. in. barwę. I tak ametyst po napromieniowaniu zmienia barwę z fioletowej na liliową i dopiero podgrzany odzyskuje swoją barwę.

Nefryt od dawna był znanym i cenionym kamieniem szlachetnym. Krąży o nim wiele legend, bowiem kamień ten stanowił amulet gwarantujący szczęście i bezpieczeństwo. Poza tym z racji swoich właściwości (zwięzłości, twardości, podatności na obróbkę mechaniczną) był cenionym materiałem jubilerskim. Notowane są również znaleziska paleolitycznych i neolitycznych wyrobów nefrytowych.

Nefryt należy do grupy krzemianów wstęgowych i zbudowany jest zazwyczaj z włóknistego aktynolitu (4). Jego wzór chemiczny przedstawia się następująco:



Nefryt tworzy bezładne skupienia przerastających się włókienek aktynolitu o budowie spłśnionej. Ten sposób wykształcenia jego kryształów nadaje mu dużą zwięzłość (twardość 6 w skali Mohsa) i podatność na obróbkę mechaniczną. Połysk nefrytu w cienkich oknach i płytkach jest matowy, a na powierzchniach polerowanych tłusty. Jego barwa, zwykle zielona ma różne odcienie od soczystozielonych do szarych i mleczych. Znaną są również odmiany czerwone. Oprócz nefrytów o jednostajnym i smurzystym zabarwieniu spotyka się też odmiany plamiste w barwach zielonych, czarnych oraz nakrapiane czerwono. Intensywnie zielony nefryt nosi nazwę dżadu (jadu szpinakowego). Barwa tego minerału, jej tonacja i rozmieszczenie na powierzchniach polerowanych oraz jego budowa wewnętrzna pozwalają wyciągnąć wnioski genetyczne.

W przyrodzie nefryt występuje rzadko. Analizując wszystkie występowania złóż nefrytu w świecie możemy wyciągnąć wniosek, że prawie zawsze jego utworami macierzystymi są w różnym stopniu specyficznie zmienione



skały ultrazasadowe i zasadowe lub pokrewne, takie jak: dunity, perydotyty, piroksenity, harzburgity, amfibolity, serpentynity itp. W Polsce nefryt występuje na Dolnym Śląsku w obrębie serpentynitów Jordanowa otaczających od południa i wschodu masyw Sobótki. Jest to drugie pod względem wielkości złożo w Europie.

Kluczem do zrozumienia barwy nefrytu, podobnie jak i innych minerałów, jest zachowanie się niesparowanych elektronów pod wpływem działania na nie światła. Wyjaśnienia tego zjawiska należy szukać w teorii kwantowej pola. Obserwowana barwa nefrytu zależy od długości fali zaabsorbowanego przez ten minerał promieniowania. Zależność między barwą, odpowiadającą jej długością fali promieniowania zaabsorbowanego przez materiał w nm i energią tego promieniowania w eV zobrazowano na rycinie.

Teoria kwantów dopuszcza istnienie pewnych ściśle określonych poziomów energetycznych w atomie. Elektron może zostać w nim wzbudzony z niższego poziomu energetycznego na wyższy przez absorpcję energii, albo może przejść z wyższego na niższy emitując kwant promieniowania. Zjawisko ograniczenia poziomów energetycznych w teorii kwantowej podaje prawdopodobieństwo zdarzeń różnych możliwych zmian pomiędzy poziomami energetycznymi (reguła wyboru). Jeżeli takie ściśle określone przejście spowodowane jest światłem przechodzącym przez materię, powoduje to absorpcję przez nią tej części światła, która ma energię potrzebną do przejścia z jednego poziomu energetycznego na drugi. Światło nie zaabsorbowane przez kryształ przechodzi przez niego dając jego barwę, którą my obserwujemy (1, 11).

Przyczyną barwy w nefrycie są występujące w nim zanieczyszczenia jonami metali przejściowych, stąd ten typ barwy można zaszeregować do grupy barw allochromatycznych. Można tu mówić głównie o dwóch pierwiastkach warunkujących barwę tego minerału, a mianowicie chrom – nefryt chromowy i żelazo – nefryt zielono-żółto-brązowy. Ponadto na barwę nefrytu mają wpływ nieznaczne domieszki takich pierwiastków, jak: Ni, Co, V, Ti i Mn (3, 6).

Występujące w nefrycie jony  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  posiadają niesparowane elektrony, między którymi zachodzą oddziaływania elektronowe ( $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ), pojawiające się przy określonym ich położeniu w strukturze minerałów. Przenoszenie ładunków między tymi jonami powoduje pojawienie się charakterystycznych pasm absorpcyjnych, a więc jednocześnie ujawnienie się tak charakterystycznych dla tego minerału odcieni i barw. Tak szeroka gama barw obserwowana w nefrycie, wywołana przez wspomniane wyżej jony, głównie Cr i Fe, związana jest w dużym stopniu z ich wartościowością, siłą wiązań i symetrią pola krystalicznego; sam chrom wywołuje bardzo efektowny odcień zieleni.

#### LITERATURA

1. Cotton F. A., Harman J. B., Hedges R. M. — Calculation of the ground state electronic structures and electronic spectra of di- and trisulfide radical anions by the scattered wave-SCF-X method. I. Am. Chem. Soc. 1976, 1417–1427.
2. Frye K. — Modern Mineralogy. Prentice Hall, New York 1974.
3. Fyfe W. S. — Geochemistry of Solids. McGraw-Hill, New York 1964.
4. Heflik W. — Nefryt. PAN Kraków. Nauka dla wszystkich, 1974.

5. Heflik W. — Kamienie ozdobne w Polsce. PAN Kraków. Nauka dla wszystkich, 1978.
6. Mey M. H. — Chemical Index of Minerals. British Museum, London 1962, 1963.
7. Nassau K. — The origins of colour in minerals. American Mineralogist. March-April 1978.
8. Pawlikowski M. — Ametysty z Dolnego Śląska. Zesz. Nauk. AGH Geologia, 1978 z. 1.
9. Płatonow A. N. — Priroda okрасki minerałow. Izd. Naukowa Dumka, Kijów 1976.
10. Rose H., Lietz J. — Ein grün verfärbbarer Amethyst. Naturwissenschaften 1954, 41, 448.
11. Wood D. L. — Spectra of ions in crystals. In Nudelman S., Mitra S. S., Eds, Optical Properties of Solids, Plenum Press New York 1969.

#### SUMMARY

The paper presents an attempt to explain the nature of colour of nephrite and amethyst with reference to the latest mineralogical studies. Colour of minerals is a complex physical phenomenon and its nature appears very difficult to explain. In order to achieve most accurate interpretation of the obtained data, the question of colour should be analysed with reference to structural-chemical, physical and genetic phenomena. The final result of interpretation of colour of minerals, the major problem of which is connected with complex physical nature of that phenomenon, is sometimes made closer by the set of spectroscopic methods, helpful in solving that problem.

Leaving aside the details of physical nature of the analysed minerals of the silicate group it may be stated that colour of amethyst is influenced by  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  ions. This type of colour is assigned to the radiation colour group. In the case of nephrite, colour appears to be primarily related to Fe and Cr ions and assignable to the allochromatic colour group. Moreover, brief characteristics of the selected minerals is given.

#### РЕЗЮМЕ

В статье авторы делают попытку выяснения природы цвета нефрита и аметиста на основании новейших минералогических исследований. Вопрос цвета минералов это сложное физическое явление и попытка его выяснения встречает многие затруднения. Цвет следует связывать со структурно-химическими, физическими и генетическими явлениями для точной интерпретации полученных данных. В решении этого вопроса может помочь комплекс спектроскопических методов, который иногда приближает окончательный результат интерпретации цвета минералов. Главный вопрос заключается в сложности физической природы наблюдаемого явления.

Не занимаясь подробностями физической природы цвета анализированных минералов их группы силикатов, автор выказал влияние ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  на цвет аметиста, зачитывая этот тип цвета к группе радиационных цветов. Для нефрита выказано влияние прежде всего ионов железа и хрома и включено этот тип цвета в группу аллохроматических цветов. Приведена также краткая минералогическая характеристика избранных минералов.