

*KRYSTYNA DYREK, ZBIGNIEW SOJKA, WITOLD ŻABIŃSKI, FRANÇOIS BOZON-
VERDURAZ*

**ON THE PROBLEM OF THE OCCURRENCE OF DISPERSED BUNSENITE (NiO)
IN CHRYSOPRASES**

Abstract. UV-VIS-NIR spectroscopic investigations of chrysoprases of different crystallinities were performed to determine sites of the localization of nickel ions and confirm the origin of their green colouration. The spectroscopic results can be explained assuming that the Ni²⁺ ions are grafted to the fine-crystalline SiO₂ matrix in extraframework positions of distorted octahedral symmetry. The coordination sphere of Ni²⁺ ions being partly formed by water molecules is labile and easily affected by thermal treatment. The green colour of the samples is determined by the absorptions in the red (654.0 nm) and the blue (389.0 nm) regions of the visible spectrum (transitions ³A_{2g}(F) → ³T_{1g}(F) and ³A_{2g}(F) → ³T_{1g}(P), respectively). The presence of dispersed bunsenite (NiO) phase in the investigated samples has been excluded because of the absence of the corresponding charge transfer band.

*KRYSTYNA DYREK, ZBIGNIEW SOJKA, WITOLD ŻABIŃSKI, FRANÇOIS BOZON-
VERDURAZ*

**PROBLEM WYSTĘPOWANIA ROZPROSZONEGO BUNSENITU (NiO) W
CHRYZOPRAZACH**

Streszczenie. Powszechnie wiadomo, że chryzopraz zawdzięcza swe zielone zabarwienie obecności niklu, jednak formy występowania tego metalu pozostają wciąż dyskusyjne. Niektórzy z autorów postulują istotną rolę rozproszonego NiO (bunsenitu) jako pigmentu chryzoprazów, jednak dotychczas nie przedstawiono na to przekonującego dowodu. Autorzy tej pracy wykonali badania spektroskopowe w zakresie UV-VIS-NIR czterech próbek chryzoprazów o różnym stopniu uporządkowania matrycy krzemionkowej (chalcedonu). Stwierdzono, że zielone zabarwienie próbki jest związane z obecnością pasm absorpcji około 389 i 654 nm. Ewentualną obecność rozproszonego bunsenitu wyklucza brak odpowiednich pasm CT (charge transfer) O²⁻ → Ni²⁺. Analiza spektrogramów wskazuje natomiast na występowanie jonów Ni²⁺ w zdeformowanych pozasieciowych oktaedrach, utworzonych przy udziale drobin H₂O. Przemawia za tym m.in. przesunięcie pasma absorpcji związanego z parametrem pola krystalicznego 10Dq (1124 nm) w kierunku większych długości fali podczas dehydratacji zachodzącej w czasie ich ogrzewania w zakresie temperatur 50-250⁰C. Batochromowe przesunięcie pasma 1124 nm pod wpływem odwodnienia próbek wskazuje na silne oddziaływanie cząsteczek wody z jonami Ni²⁺ w sieci chryzoprazu. Równocześnie obserwowane jest niewielkie przesunięcie w kierunku dłuższych fal pasma 654 nm w widzialnej części widma. Efekt ten wskazuje na wpływ obecności koordynowanej przez nikiel wody na barwę chryzoprazu.