

Окраска минералов

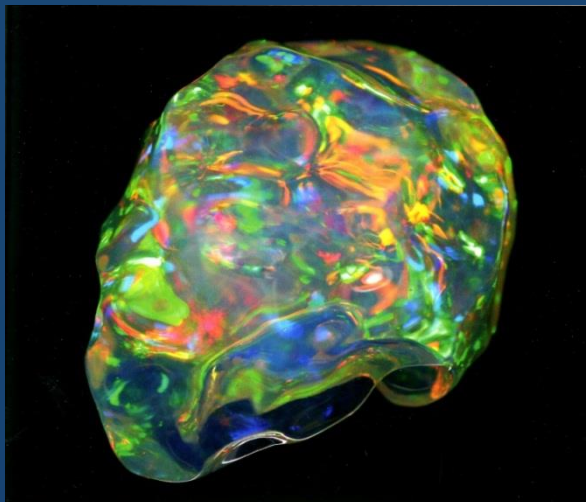
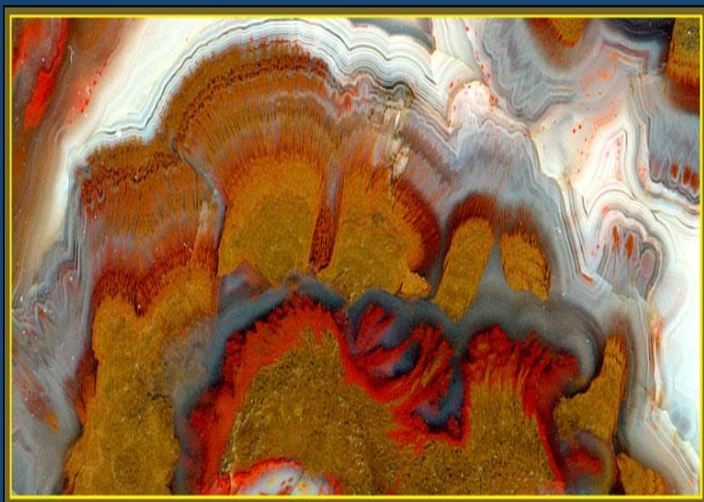
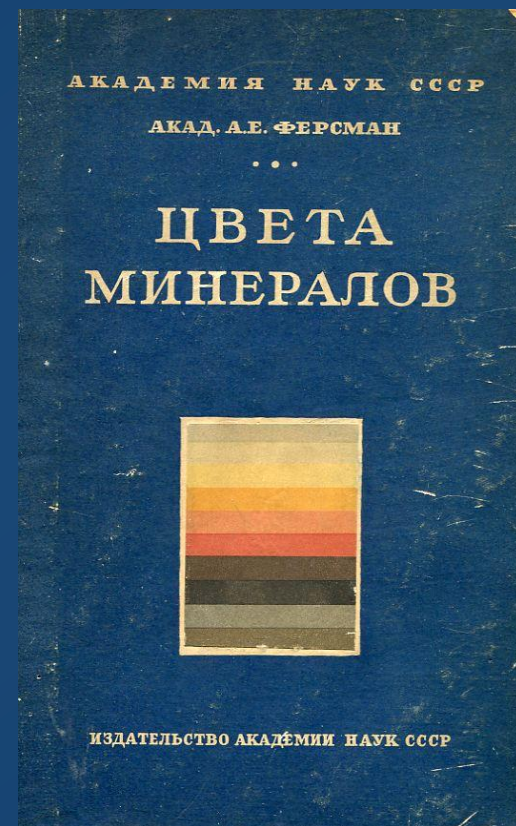
Три периода в истории изучения окраски минералов:

1. до 40-х годов XX века (качественное наблюдение)
2. 40-е – 60-е годы XX века (изучение и интерпретация кривых поглощения минералов)
3. с 60-х годов XX века (детальное выяснение физики явления)



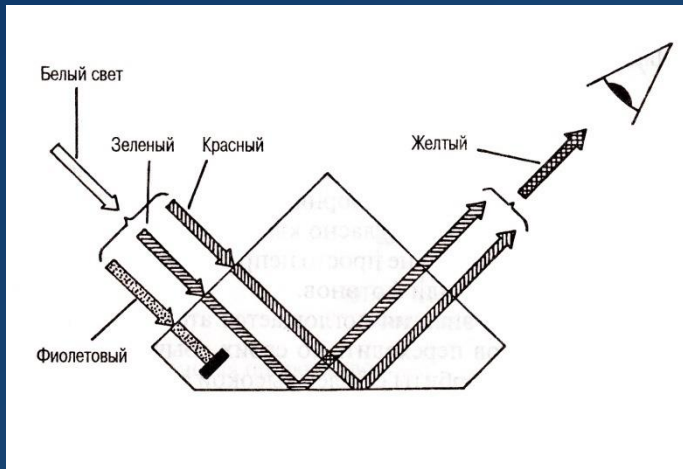
Типы окраски минералов (А.Е. Ферсман, 1936)

- Идиохроматическая
- Аллохроматическая
- Псевдохроматическая



Идиохроматическая окраска минералов

Цвет – свойство тела вызывать у человека определенное зрительное ощущение в соответствии со спектральным составом отраженного или пропускаемого минералом излучения в видимой области.



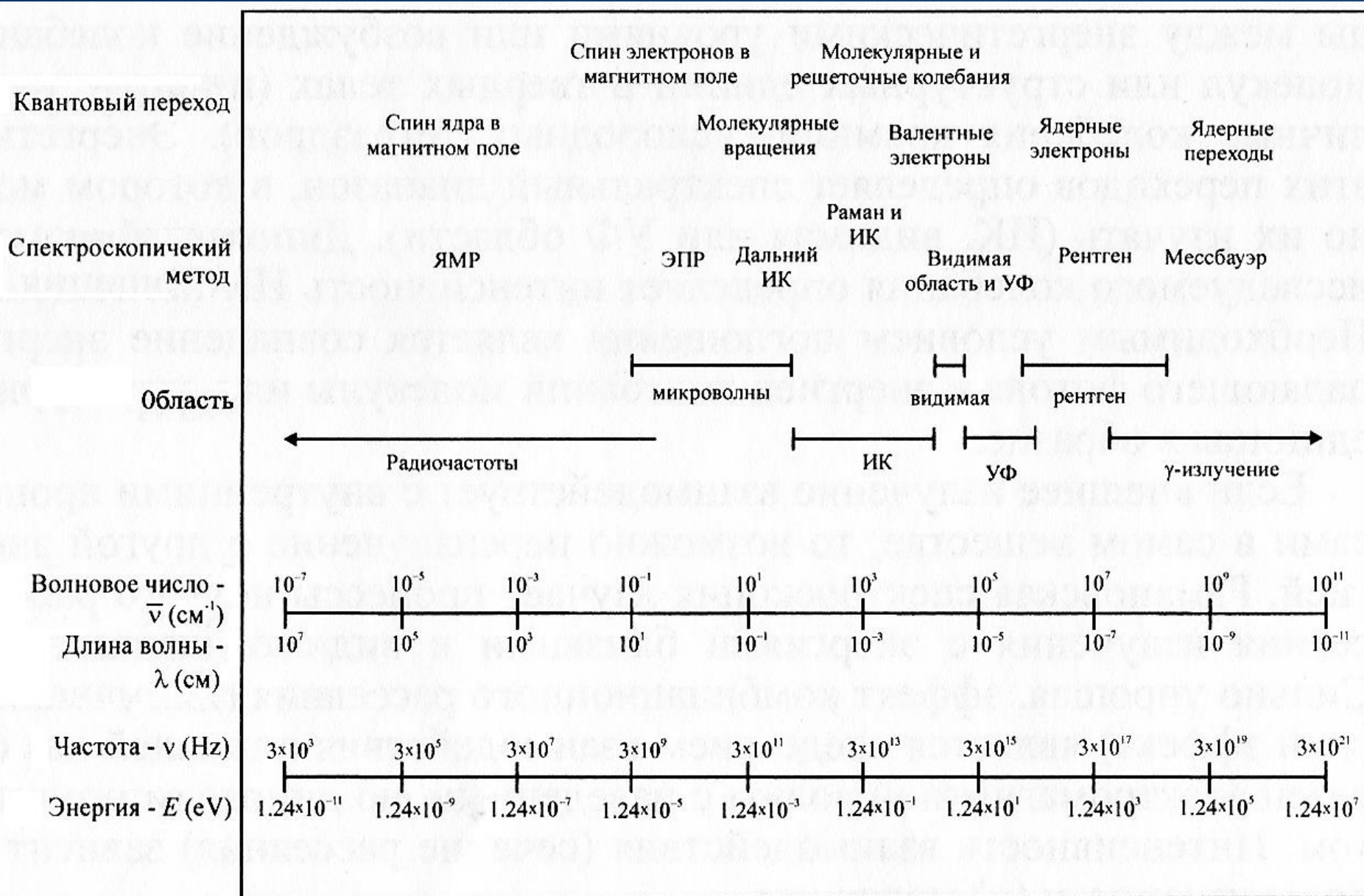
Избирательное поглощение определенных участков в непрерывном спектре белого света приводит к появлению окраски минерала

Цвет – сложное психофизиологическое явление зависящее от:

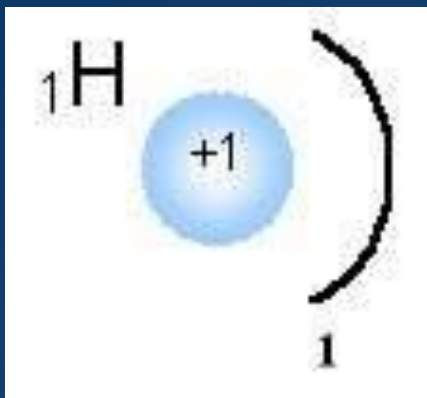
- 1 – спектров поглощения (отражения) минерала;
- 2 – восприятия света человеком (в частности, человек по разному воспринимает цвета при разной интенсивности освещения, также человеческий глаз более чувствителен в зеленой части спектра).

Шкала электромагнитного излучения

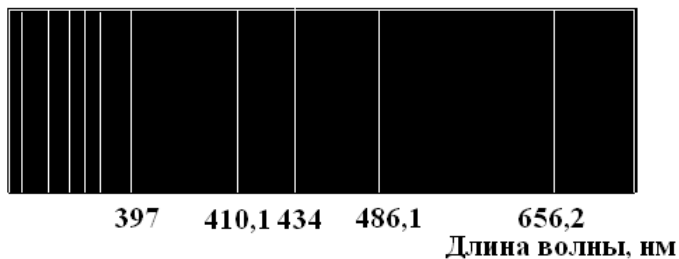
(Шур и др., 2014)



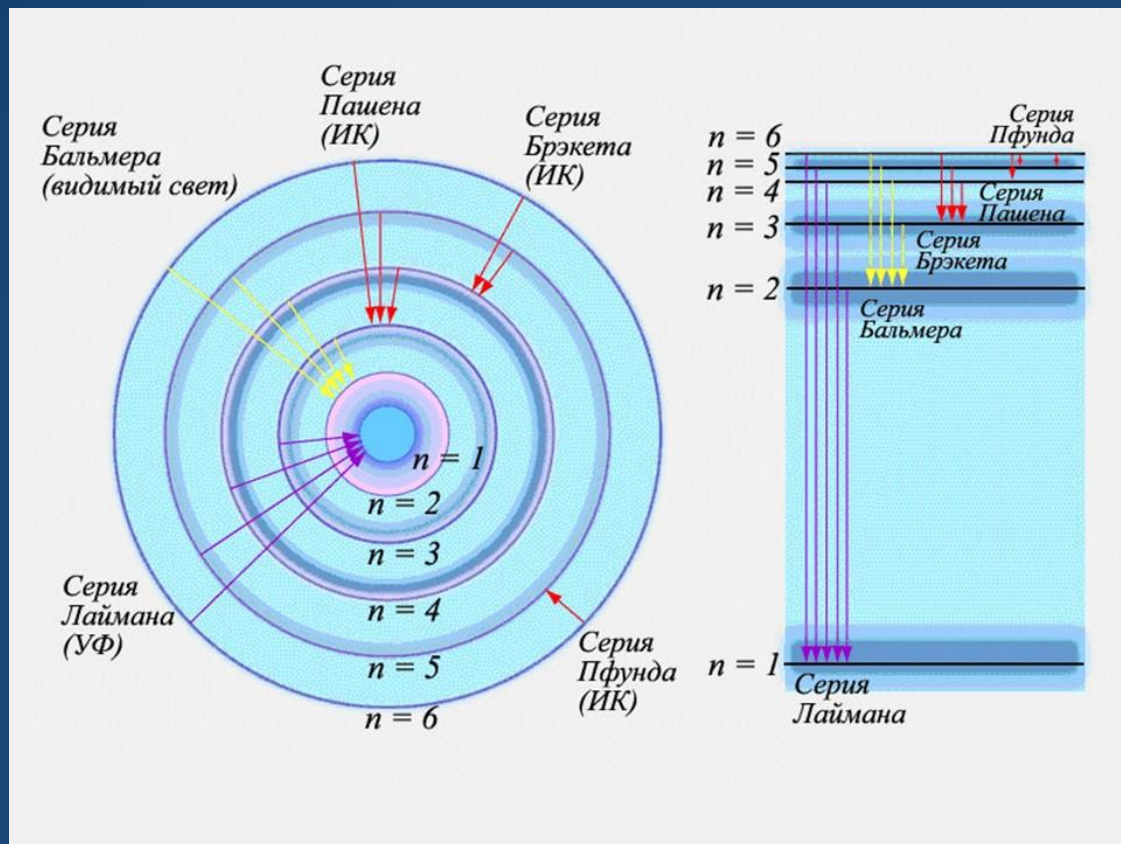
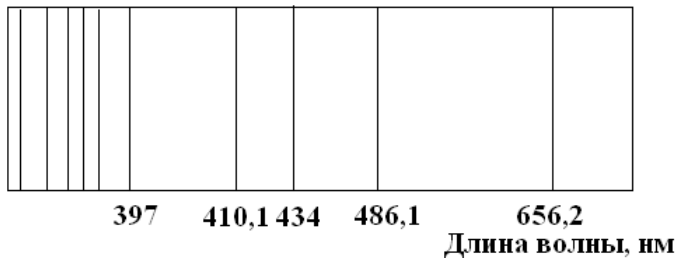
Поглощение/испускание электро-магнитного излучения отдельными атомами



Спектр испускания водорода

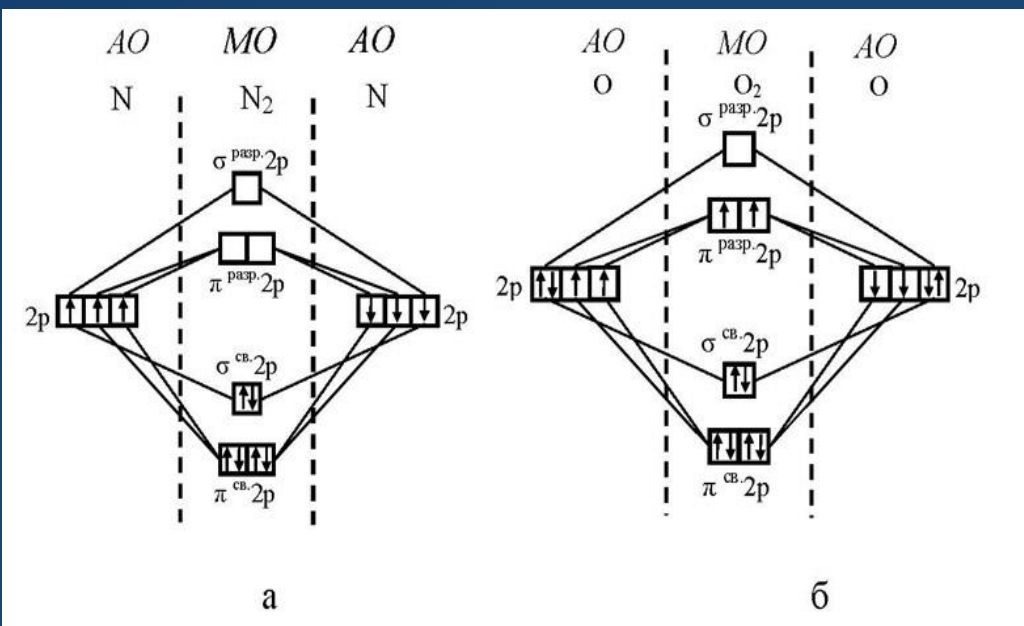
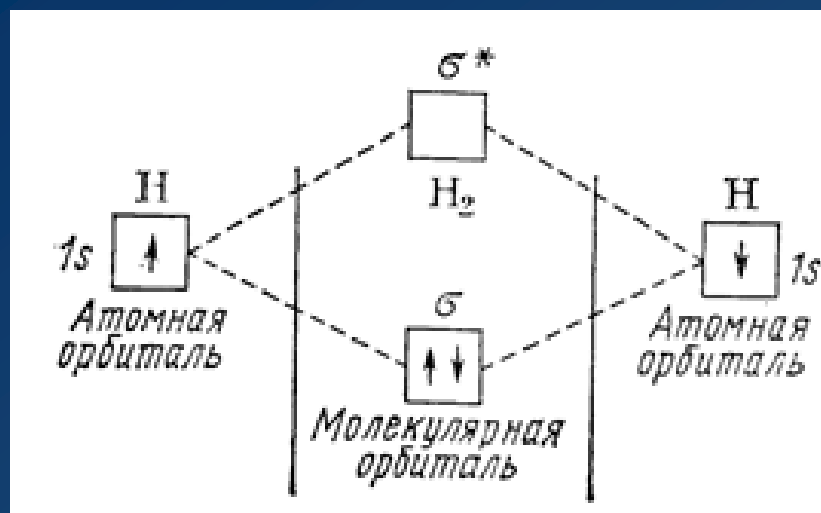


Спектр поглощения водорода



Линейчатый спектры атома водорода

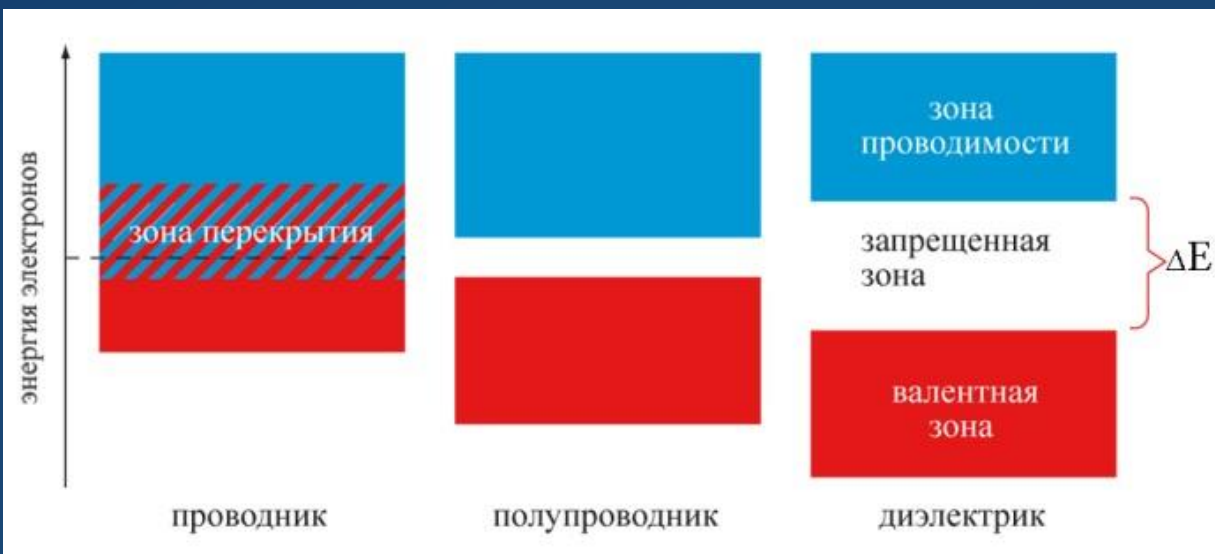
Поглощение/испускание электромагнитного излучения молекулами



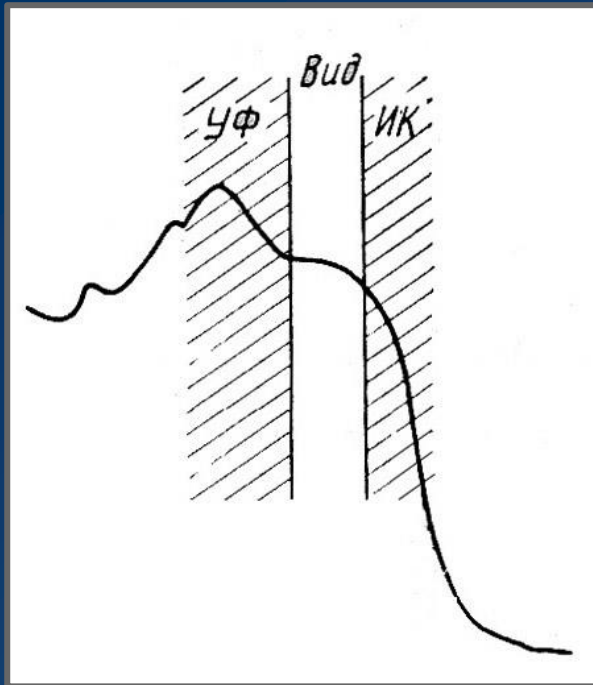
В верхней атмосфере возможно возбуждение атомов и молекул газов низкоэнергичными заряженными частицами солнечного ветра, попадающими в полярную ионосферу. Излучение возбуждённых атомов и молекул в видимом диапазоне и наблюдается как полярное сияние. Наиболее ярким является излучение возбуждённых молекул O_2 и N_2

При образовании молекул связь между атомами осуществляется благодаря перекрыванию внешних орбиталей атомов. Формируются направленные связи между атомами. Иная ситуация реализуется при формировании кристалла - появляется огромное число многоцентровых орбиталей, которые захватывают весь кристалл. Поэтому дискретные уровни, на которых располагаются электроны в изолированных атомах, при образовании кристалла расплываются в полосу, энергетическую зону.

Внутренние электроны атомов почти не взаимодействуют друг с другом. Валентные электроны, сильно взаимодействуют, и соответствующие энергетические уровни занимают широкую полосу - **валентную зону**. Над ней находится зона, которая может быть потенциально занята электронами и образуется из совокупности несвязывающих орбиталей, - **зона проводимости**. Величина запрещенной зоны варьирует.



*Зонная теория
твёрдого тела -
квантовомеханическая
теория движения
электронов в твёрдом
теле.*



1. Окраска, связанная с собственным поглощением, т.е. с межзонными переходами, когда спектр собственного поглощения перекрывает видимую область. Это окраска непрозрачных веществ, окраска зеркального отражения.

Такая окраска реализуется в самородных металлах, интерметаллидах, во многих халькогенидах и оксидах (при значительной доли металлической составляющей в химической связи).



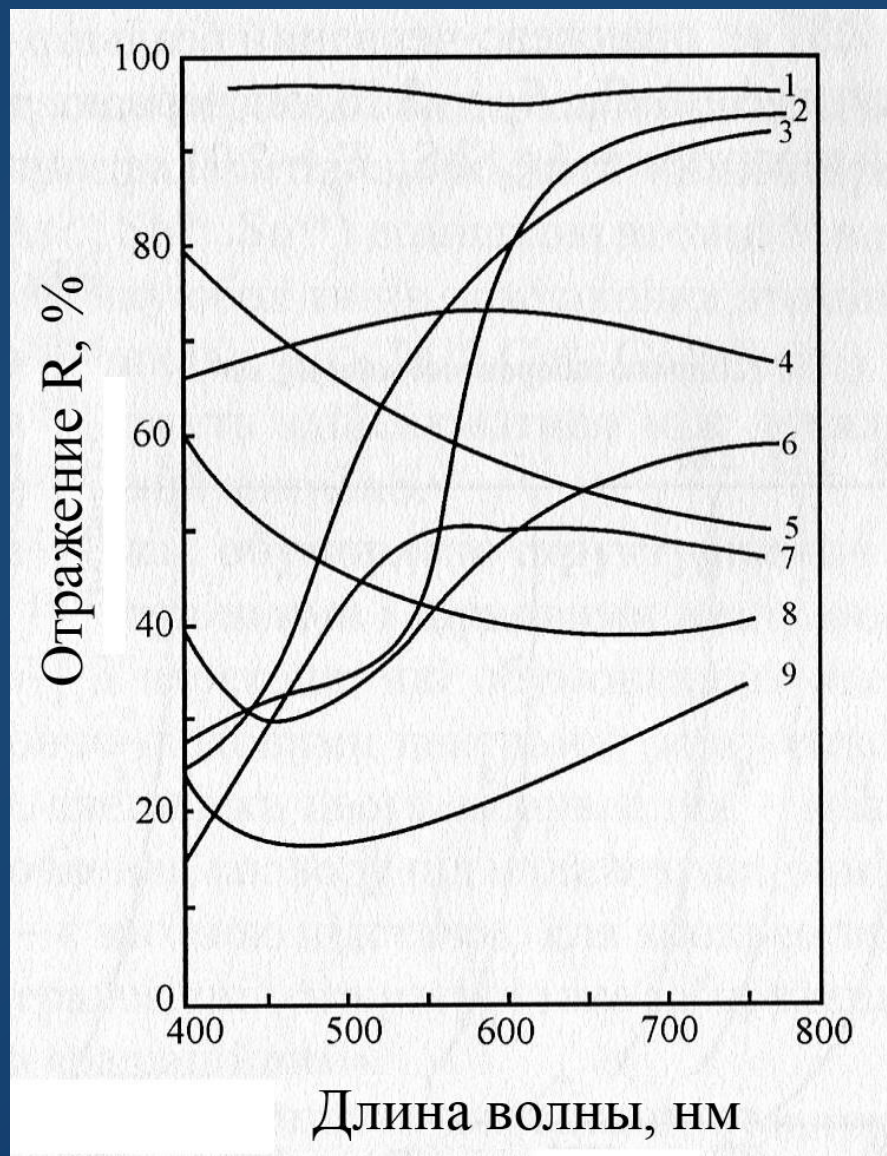
Минералы не прозрачны в ВО (спектр поглощения перекрывает ВО), как правило, с низкой твердостью, с металлическим блеском, многие ковкие, электропроводны, проявляют магнитные свойства.

Окраска, связанная с собственным поглощением

Окраска связана с различиями в спектрах отражения (чаще всего серая, голубоватая, розоватая, желтая).

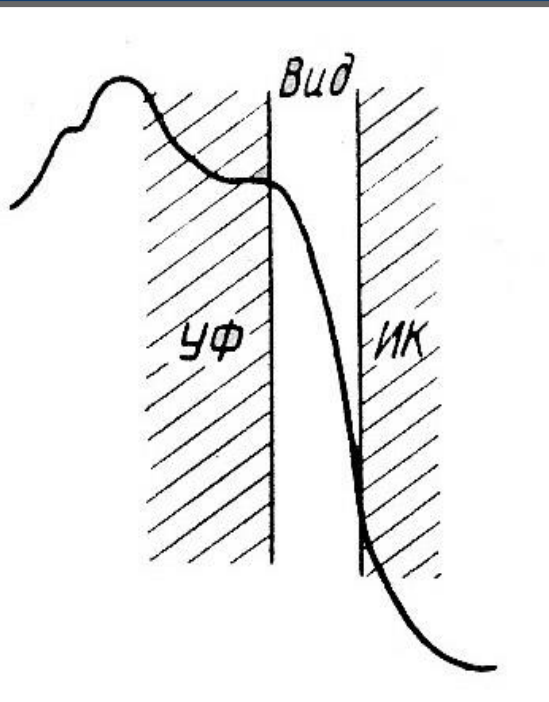
Спектры отражения самородных металлов и сульфидов:

- 1 – серебро,
- 2 – медь,
- 3 – золото,
- 4 – платина,
- 5 – сурьма,
- 6 – никелин,
- 7 – халькопирит,
- 8 – галенит,
- 9 – борнит.



2. Окраска, связанная с попаданием края собственного поглощения в видимую область, т.е. окраска веществ с шириной запрещенной зоны, энергии которой соответствуют энергиям оптических переходов видимой области спектра.

Минералы обладают ярким, до алмазного, блеском, прозрачны.



Аурипигмент



Реальгар

<https://www.mindat.org/>



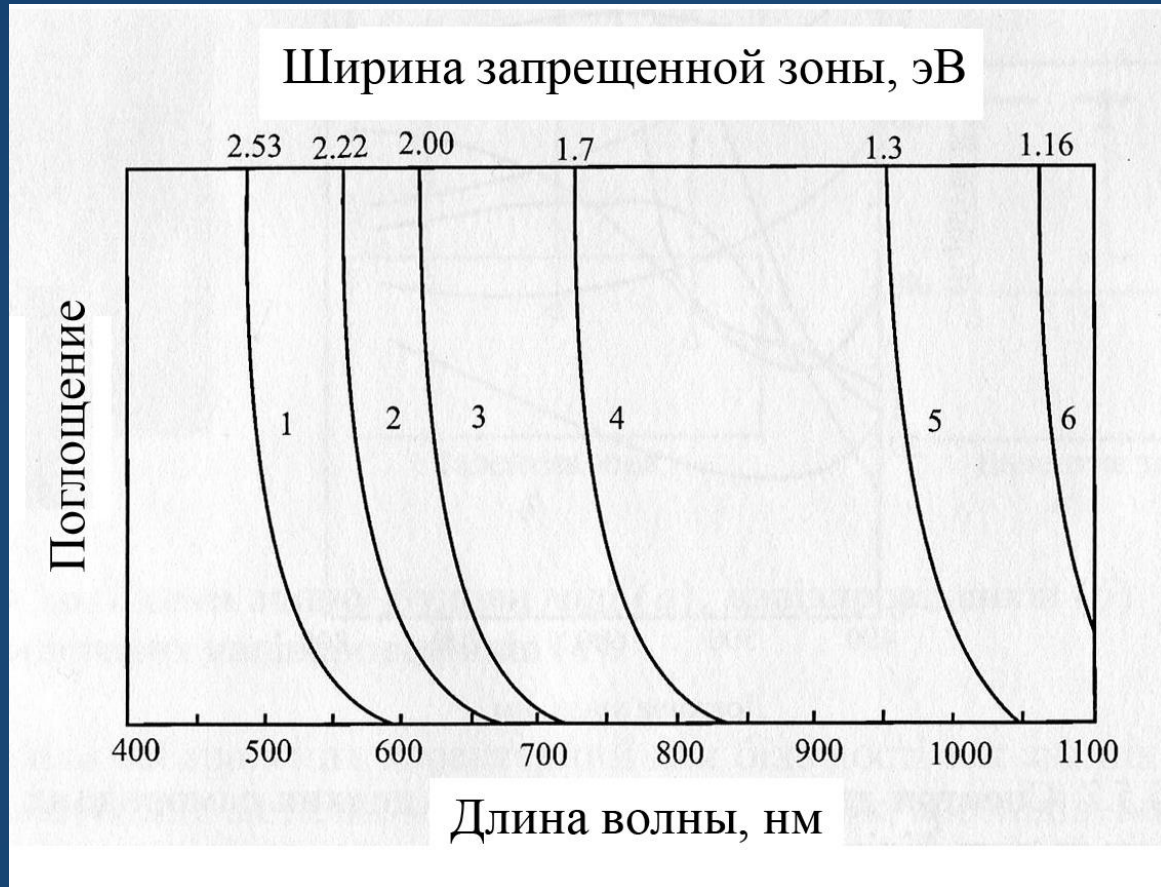
Сфалерит

<https://www.mindat.org/>

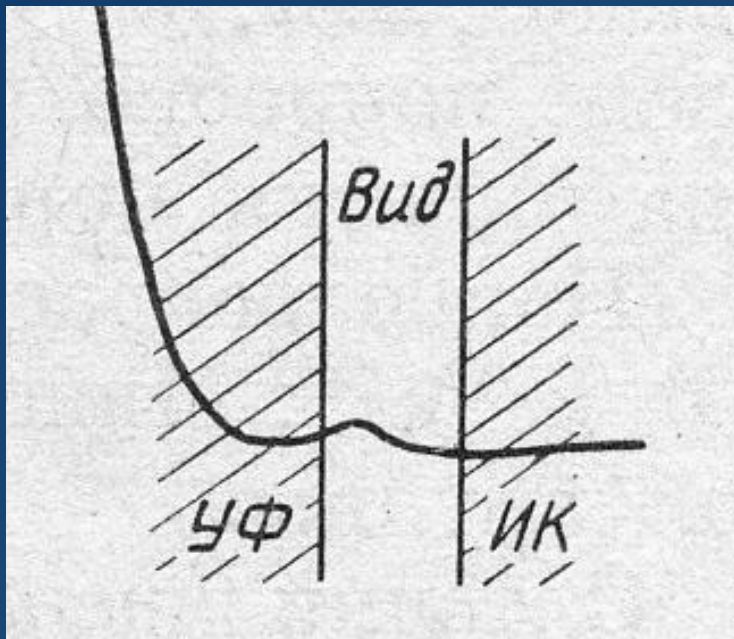
Окраска связанная с попаданием края собственного поглощения в ВО

Положение края поглощения в оптических спектрах разных сульфидов:

- 1 – аурипигмент,
- 2 – реальгар,
- 3 – киноварь,
- 4 – стибнит,
- 5 – висмутин,
- 6 – акантит.



Минералы-диэлектрики (с существенно ковалентными или ионными связями) в видимой области не поглощают (т.е. прозрачны) и не должны иметь окраску.

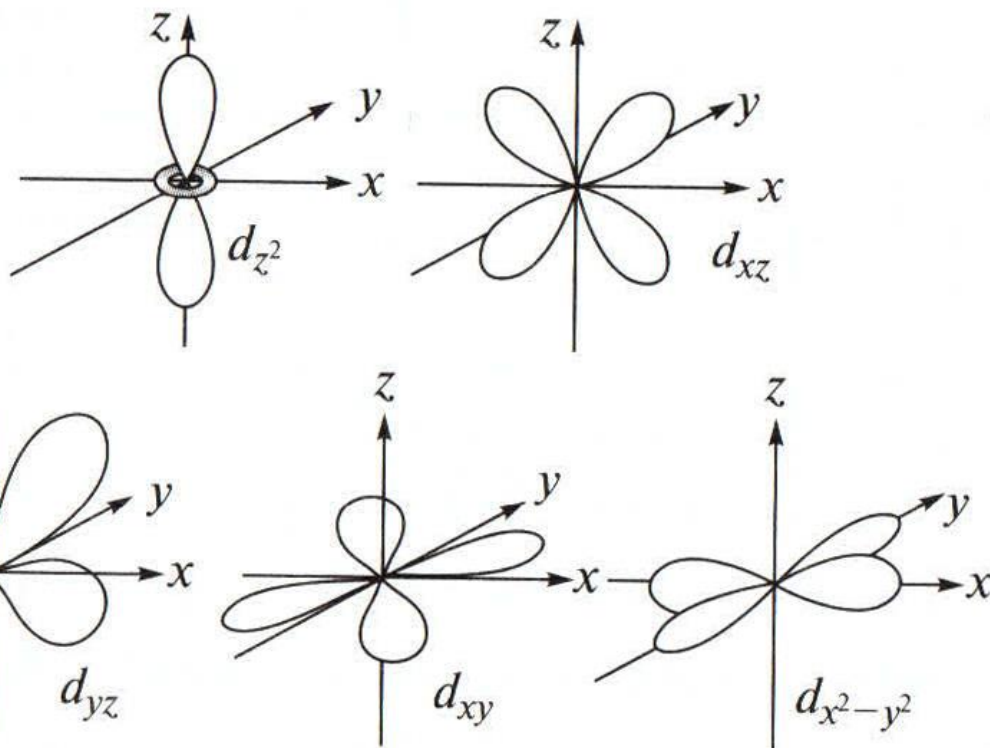


3. Окраска минералов, связанная с переходами между уровнями d- или f-электронов.

Окраска вызванная ионами-хромофорами (хромоφόры от др.-греч. χρῶμα – цвет и φέρω – несу) - ионами элементов переходных групп (d-элементы - Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и др.; f-элементы - REE, U) в примесном или в видообразующем содержании.



Ориентировка d-орбиталей d-элемента в свободном состоянии

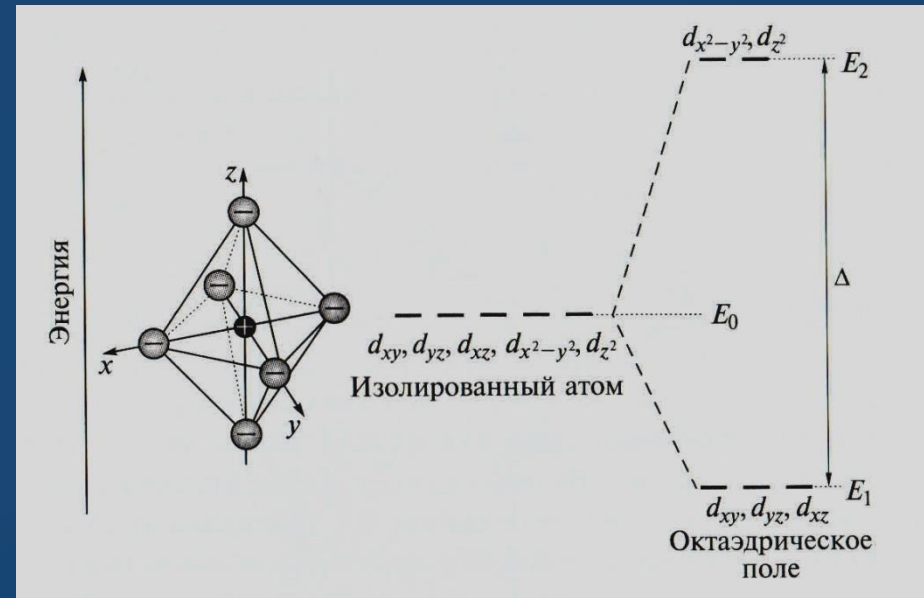
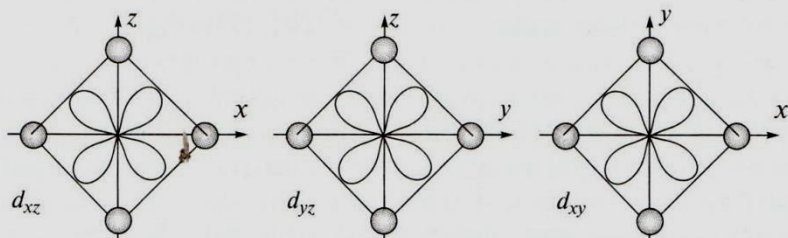
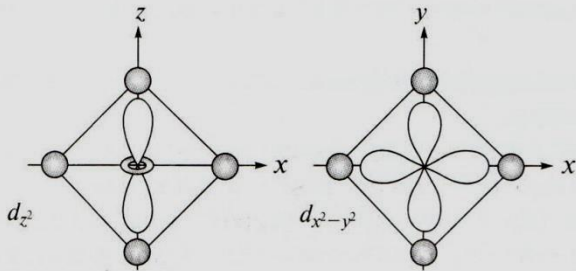
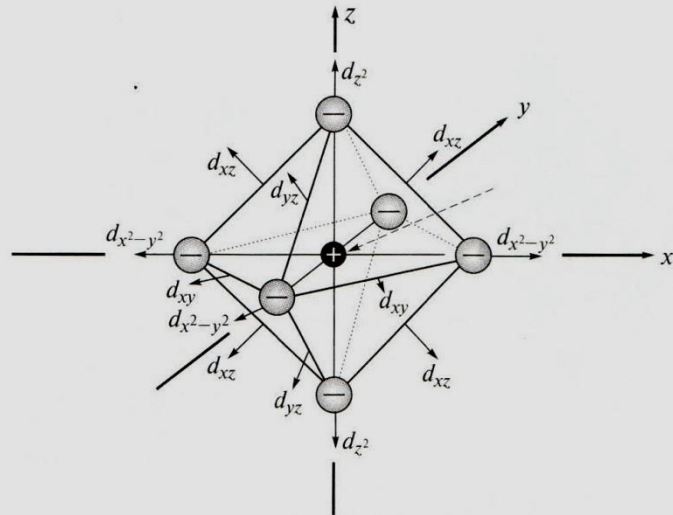


Координатные орбитали — d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$

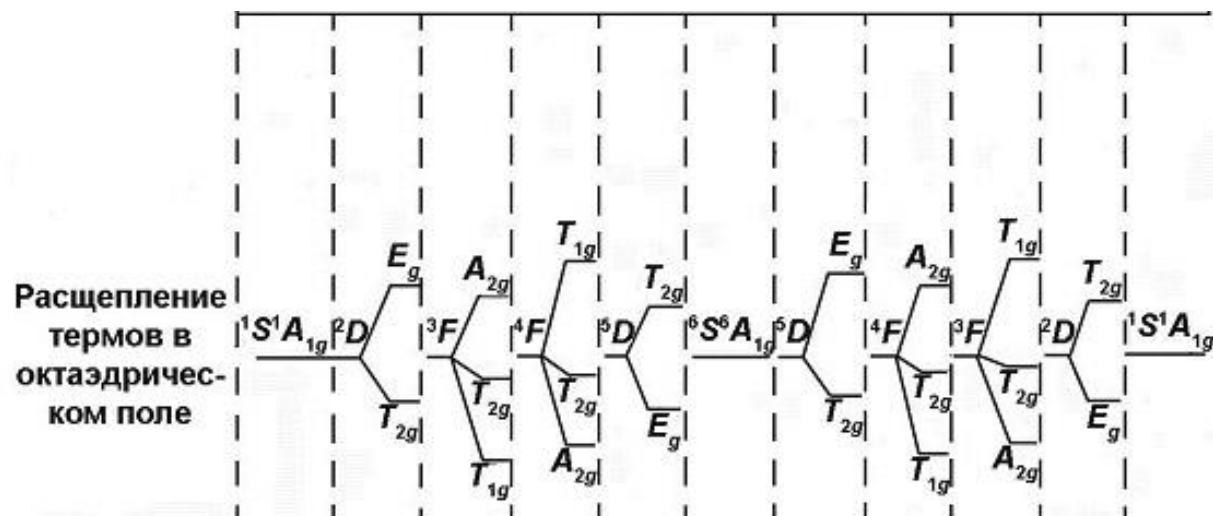
Межкоординатные орбитали d_{xz} , d_{yz} и d_{xy}

В свободном состоянии d-элемента его d-орбитали эквивалентны друг другу!

Расщепление d-орбиталей в октаэдрической координации



Cu^0 $3d^{10}4s^1$										Cu^{2+}	Cu^+
Ni^0 $3d^8 4s^2$								Ni^{3+}	Ni^{2+}		
Co^0 $3d^7 4s^2$							Co^{3+}	Co^{2+}			
Fe^0 $3d^6 4s^2$					Fe^{4+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^+			
Mn^0 $3d^5 4s^2$	Mn^{7+}	Mn^{6+}	Mn^{5+}	Mn^{4+}	Mn^{3+}	Mn^{2+}	Mn^+	Mn^0			
Cr^0 $3d^5 4s^1$	Cr^{6+}	Cr^{5+}		Cr^{3+}	Cr^{2+}	Cr^+					
V^0 $3d^3 4s^2$	V^{5+}	V^{4+}	V^{3+}	V^{2+}							
Ti^0 $3d^2 4s^2$	Ti^{4+}	Ti^{3+}	Ti^{2+}								
Электронная конфигурация	$3d^0$	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$



Кошуг, Кротова, 2017

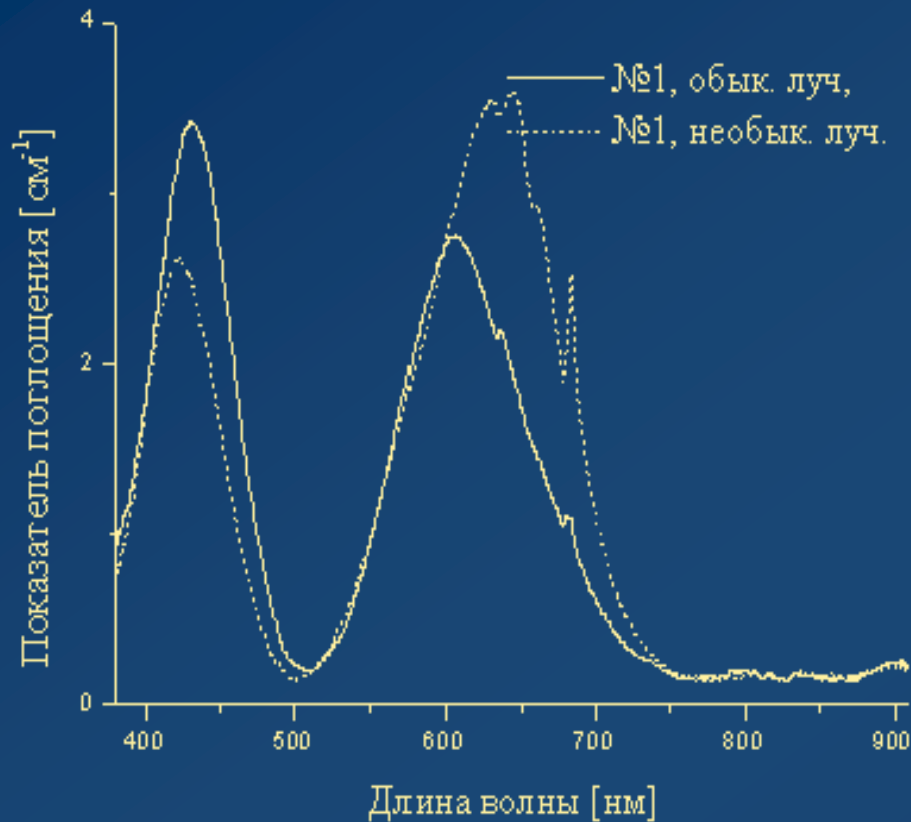
Валентные состояния ионов группы железа, их электронные конфигурации и расщепление термов в октаэдрическом кристаллическом поле.

Терм атома, молекулы или иона — конфигурация (состояние) электронной подсистемы

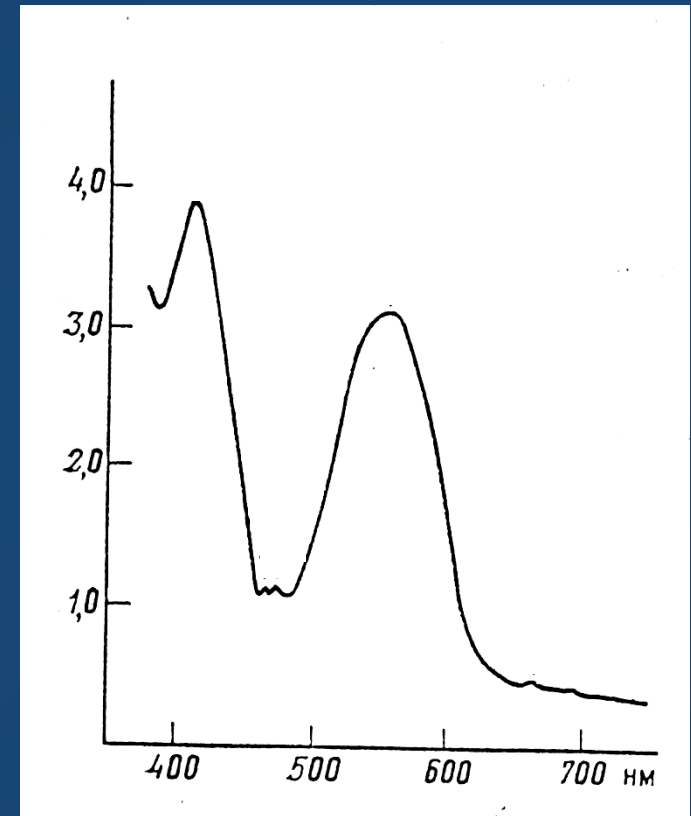
Окраска рубина и изумруда



Окраска рубина и изумруда



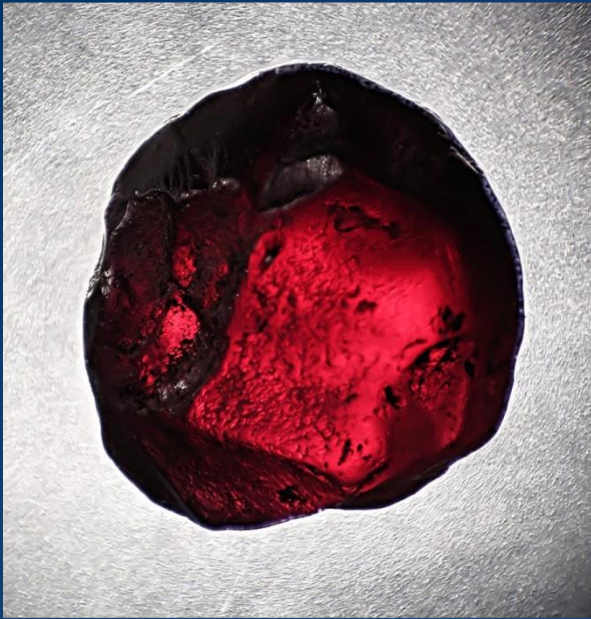
Спектр поглощения
колумбийского изумруда,
связанный с примесью Cr.



Оптический спектр поглощения рубина
(Платонов, 1984).

*Сдвиг полос поглощения связан с разной силой
кристаллического поля у минералов.*

Окраска Cr-содержащих гранатов



Пироп. Vestřev, Bohemia (Böhmen; Boehmen), Czech Republic. mindat.org



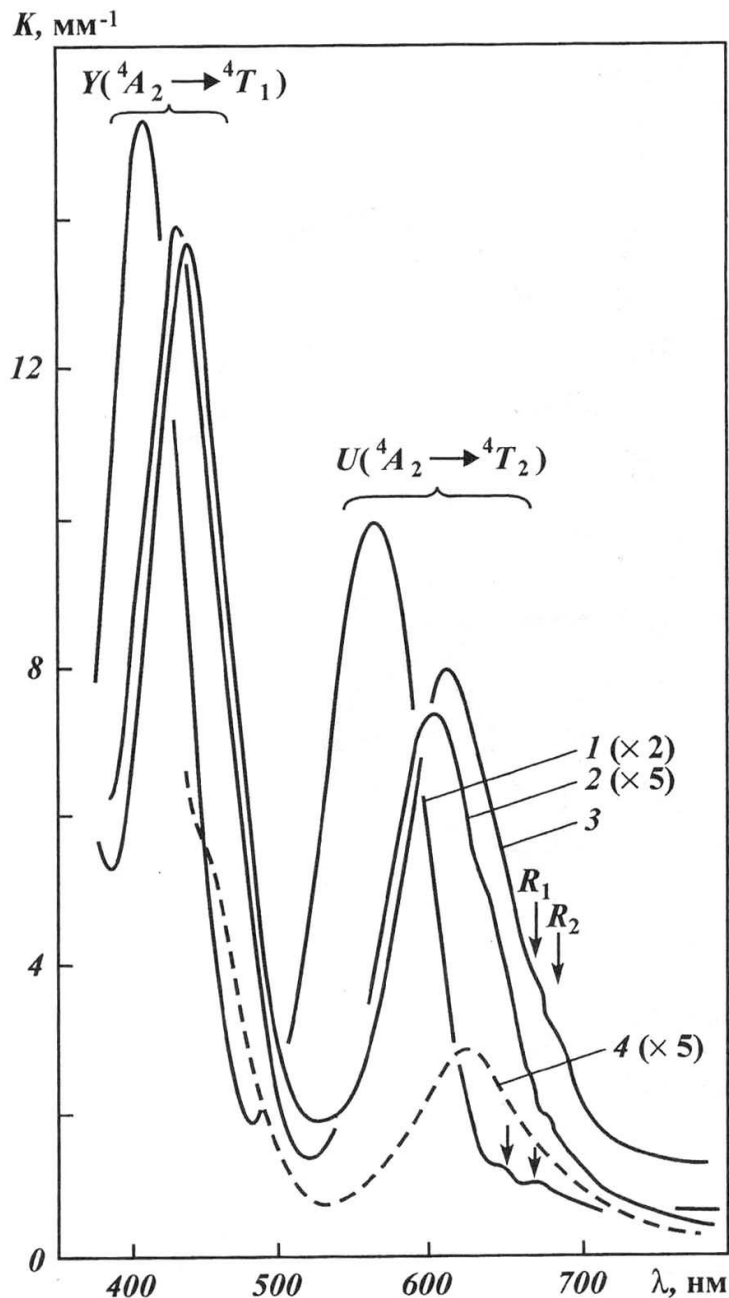
Уваровит. Сарановское м-ние, Ср. Урал, Россия



Cr-гроссуляр.
Баженовское м-ние,
Ср. Урал, Россия
<http://geo.web.ru/druza>



Демантоид. Полдневское м-ние, Ср. Урал,
Россия. <http://geo.web.ru/druza>



Кошуг, Кротова, 2017

Окраска Cr-содержащих гранатов

Ионы Cr^{3+} располагаются в октаэдрических позициях в структуре гранатов. Параметры оптических спектров поглощения Cr^{3+} будут зависеть от симметрии и размеров координационных октаэдров.

Оптические спектры поглощения природных хромсодержащих гранатов:

- 1 – $\text{Py}_{55}\text{Kn}_{30}\text{Uv}_2\text{Alm}_{13}$
- 2 – $\text{Gros}_{93}\text{Uv}_{2,5}\text{Alm}_{3,5}\text{Spes}_1$
- 3 – $\text{Uv}_{62}\text{Gros}_{36}\text{And}_1\text{Alm}_1$
- 4 – $\text{And}_{96}\text{Uv}_4$.

Знаком « \times » показано изменение масштаба спектра по оси ординат.

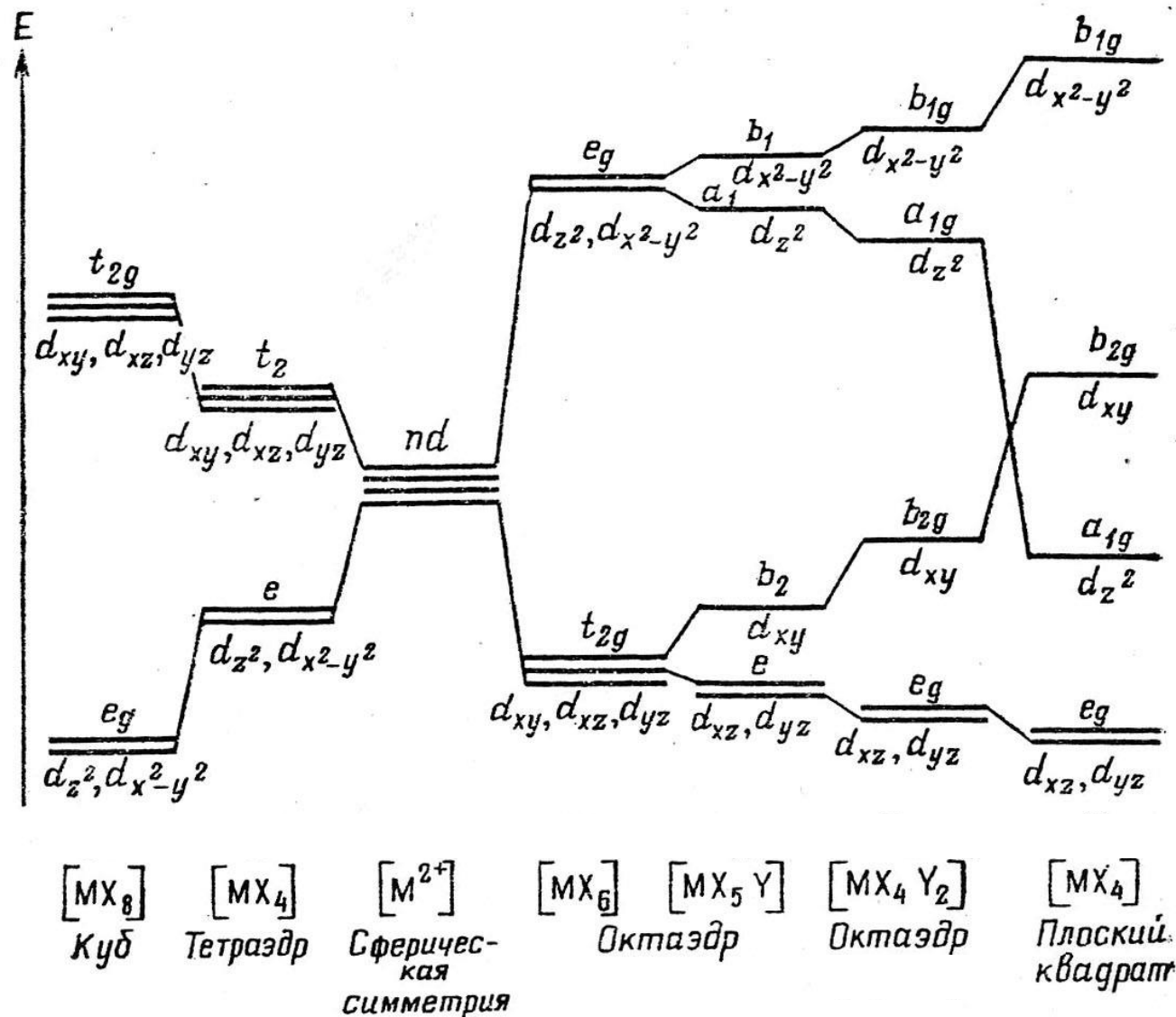


Схема расщепления энергетических уровней d -электрона в кристаллических полях различной симметрии

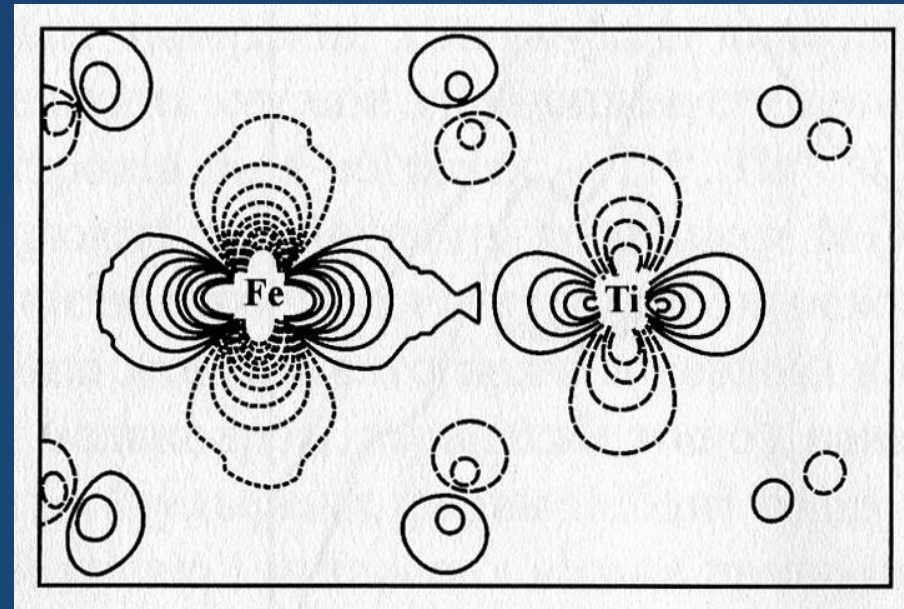
Зависимость окраски минералов от координации иона-хромофора

Ион	Координация	Минерал	Формула	Цвет
Fe²⁺	КЧ 4 (тетраэдр)	Сфалерит	ZnS	Коричневый
	КЧ 4 (квадрат)	Джилеспит	BaFeSi ₄ O ₁₀	Пурпурный
	КЧ 6 (октаэдр)	Оливин	(Mg,Fe) ₂ [SiO ₄]	Зеленый
	КЧ 8	Альмандин	Fe ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃	Красный
Co²⁺	КЧ 4 (тетраэдр)	Шпинель	MgAl ₂ O ₄	Синий
	КЧ 6 (октаэдр)	Эритрин	Co ₃ [AsO ₄] ₂ ·8H ₂ O	Малиновый
Cu²⁺	КЧ 4 (ромб)	Азурит	Cu ₃ [CO ₃] ₂ (OH) ₂	Синий
	КЧ 6 (октаэдр)	Малахит	Cu ₂ [CO ₃] (OH) ₂	Зеленый

4. Окраска связанная с переносом заряда

Перенос заряда возможен в паре катион-катион или катион-анион.

Спектры, связанные с переносом заряда, характеризуются мощными линиями поглощения, максимум которых, обычно, располагается за пределами ВО. На окраску могут влияют «плечи» линий поглощения.



Взаимодействие орбиталей ионов Fe^{2+} и Ti^{4+} , расположенных в соседних октаэдрических позициях (Sherman, 1987).

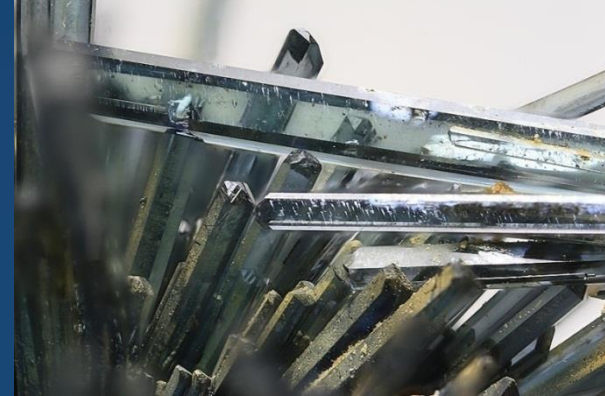
Примеры минералов, окраска которых связана с переносом зарядов

Вивианит $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Бесцветный если все железо Fe^{2+} .

Зеленый до синего за счет частичного окисления железа до Fe^{3+} .

Окраска связана с переносом заряда в паре $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$.



Примеры минералов, окраска которых связана с переносом зарядов



Бледно-желтая окраска некоторых зон эльбаита из Непала обусловлена Mn^{2+} - Ti^{4+} парами, светло- и темно-коричневые зоны связаны с Fe^{2+} - Ti^{4+} взаимодействием.



Синяя окраска корунда может быть связана с Fe^{2+} - Ti^{4+} взаимодействием.

Примеры минералов, окраска которых связана с переносом зарядов

Центр окраски	Минерал	Формула	Цвет
Перенос заряда Fe^{2+} - Fe^{3+}			
$\text{Fe}^{2+}_{\text{окт}}$ - $\text{Fe}^{3+}_{\text{окт}}$	Вивианит	$\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Синий
	Рибекит	$\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	Синий
$\text{Fe}^{2+}_{\text{окт}}$ - $\text{Fe}^{3+}_{\text{тетр}}$	Кордиерит	$(\text{Mg,Fe})_2[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]$	Синий, фиолетовый
$\text{Fe}^{2+}_{\text{тетр}}$ - $\text{Fe}^{3+}_{\text{окт}}$	Шпинель	MgAl_2O_4	Голубая, синяя
Перенос заряда Fe^{2+} - Ti^{4+}			
$\text{Fe}^{2+}_{\text{окт}}$ - $\text{Ti}^{4+}_{\text{окт}}$	Корунд	Al_2O_3	Синий
	Кианит	$\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$	Синий
	Гумит	$(\text{Mg,Fe})_7[\text{SiO}_4]_3(\text{F,OH})_2$	Оранжевый

Примеры минералов, окраска которых связана с переносом зарядов

Окраска оксидов/гидрооксидов Fe^{3+} связана с переносом заряда $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$



<http://geo.web.ru/druza>

Гётит. Володарск-Волынское пегматит. поле, Украина. Образец и фото В.А. Слетова.

Крокоит $\text{Pb}[\text{CrO}_4]$. Окраска связана с переносом заряда $\text{Cr}^{6+} - \text{O}^{2-}$



Крокоит. Образец ММФ РАН.

<http://geo.web.ru/druza>

5. Окраска минералов связанная с электронно-дырочными центрами.

Под воздействием ионизирующего излучения в минералах могут формироваться электронно-дырочные центры.

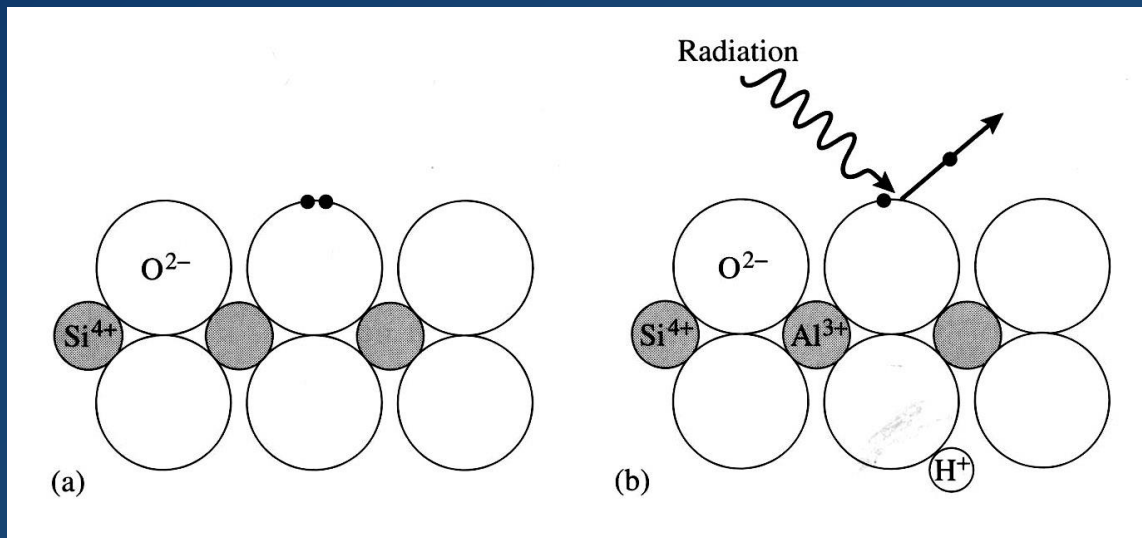
Неравновесные носители заряда (электроны проводимости и дырки), возникшие под действием излучения, захватываются дефектами кристалла и изменяют их (дефектов) заряд, что обуславливает появление новых полос в спектре поглощения и изменение окраски кристалла.

Самый простой электронный центр (F-центр) – анионная вакансия, захватившая e^- .

В минералах возможно агрегация электронных центров: F_2 (или M), F_3 (или R), F_4 (или N) - представляют собой соответственно два, три и четыре сопряжённых F -центра (т. е. две, три или четыре анионные вакансии, захватившие электроны).

Дырочные центры - O^- , S_2^- , SO_4^- , PO_4^{2-} , CO_3^- и др.

Электронно-дырочные центры окраски кварца



Электронно-дырочные центры во флюорите



Цвет флюорита	Центр окраски
Фиолетовый	М-центры (сдвоенные анионные вакансии)
Синий	F- и М-центры (в равном количестве)
Зеленый разных оттенков	Доминирование F-центров над М-центрами
Желтый	F-центры в комбинации с органическими комплексами

Электронно-дырочные центры окраски

Как правило, электронно-дырочные центры неустойчивы и уничтожаются/трансформируются при нагревании или даже под воздействие солнечного света.

Минералы подгруппы содалита окрашены за счет анионных центров S_2^- , S_3^- , SO_4^-

Гакманит - S-содержащая разновидность содалита $Na_8Al_6Si_6O_{24}(Cl,S)_2$, обладающая фотохромизмом (способностью менять свою окраску под воздействием солнечного света).

Гакманит содержит S_2^{2-} и V_{Cl} . При облучении формируются дырочный центр S_2^- и электронный F-центр (V_{Cl} захватившая электрон). Возникают полосы поглощения 400 нм (S_2^-) и 530 нм (F-центр). Облучение светом или нагрев уничтожают эти центры окраски и обесцвечивают минерал.



Содалит (гакманит), Хибины

Топаз

Природа окраски топаза:

1. Окраска связанная с электронно-дырочными центрами.

Желтый и красноватый цвет - F-центры (вакансия фтора или гидроксила, захватившая электрон).

Голубой – спаренный анионные вакансии с одним или двумя электронами.

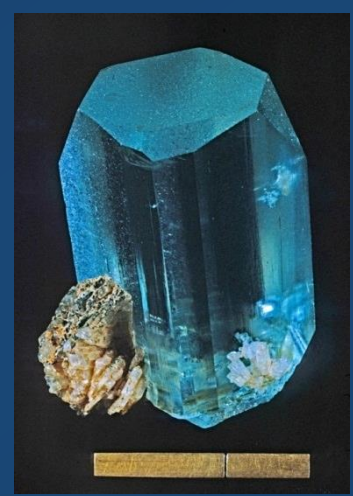
Дымчатые тона - дырочные центры типа О-

2. Окраска связанная с примесью Cr^{3+} - устойчивая розовая и розово-фиолетовая окраска.

3. Комбинированная окраска

Красно-оранжевая - Cr^{3+} + F-центр

Желтая - Cr^{3+} + дырочный центры О-



Люминесценция минералов

Люминесценция (от лат. *lumen* – свет) – неравновесное излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением при данной температуре, которое отличается от отраженного и рассеянного света определенным послесвечением.

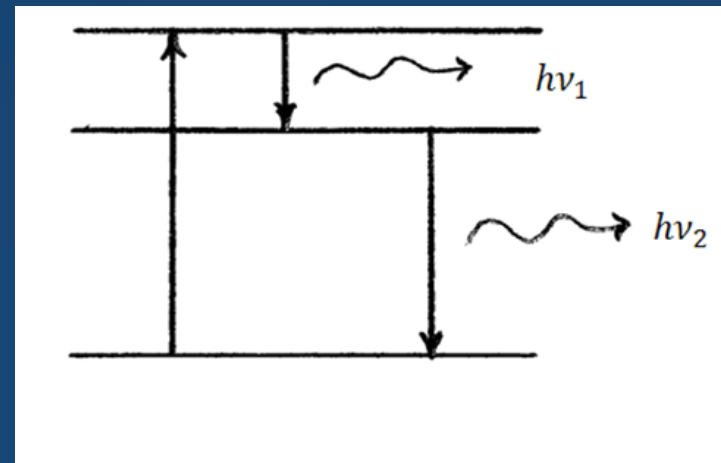
Для возникновения люминесценции требуется внешняя энергия. В зависимости от вида энергии, используемой для возбуждения, и способа возбуждения различают:

фотолюминесценцию (возбуждение световыми фотонами)
рентгенолюминесценцию (возбуждение рентгеновскими лучами)
катодолюминесценцию (возбуждение потоками электронов)
термолюминесценцию (излучение нагреваемым телом энергии, запасенной ранее под воздействием ионизирующих излучений)
триболюминесценцию.

Люминесценция минералов

Большая длительность люминесцентных процессов показывает, что между актами поглощения и излучения протекает определенное время, соответствующее времени переноса энергии от мест поглощения к местам излучения.

В зависимости от длительности свечения выделяют **флуоресценцию** (или **флюоресценцию** – от названия флюорита; от наносекунд и микросекунд) и **фосфоресценцию** (до секунд, минут и часов).



Люминесценция минералов

1. Минералы с рекомбинационной люминесценцией.

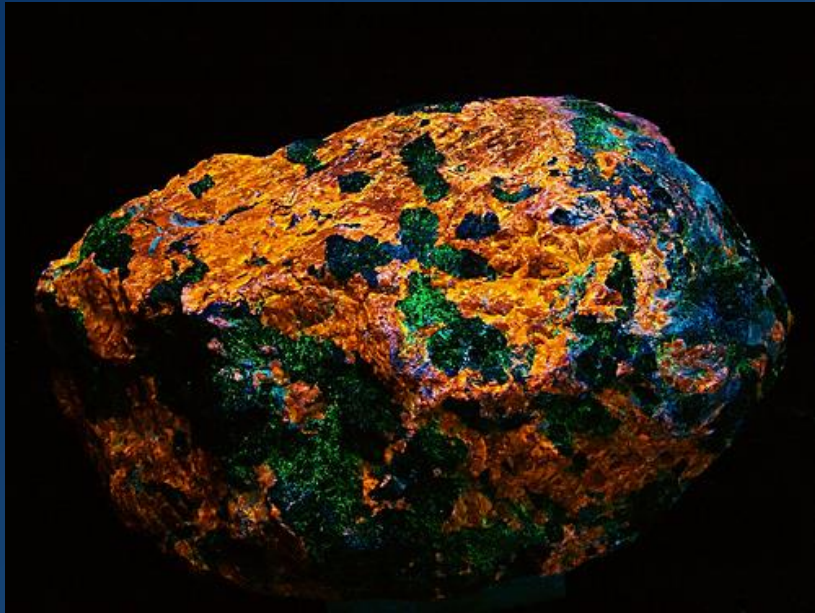
Рекомбинационные процессы в кристаллической решетке происходят при ионизации ионов излучением с энергией, большей чем ширина запрещенной зоны.

При возбуждении минерала образуются электронные и дырочные центры; люминесценция минералов происходит вследствие их рекомбинации.

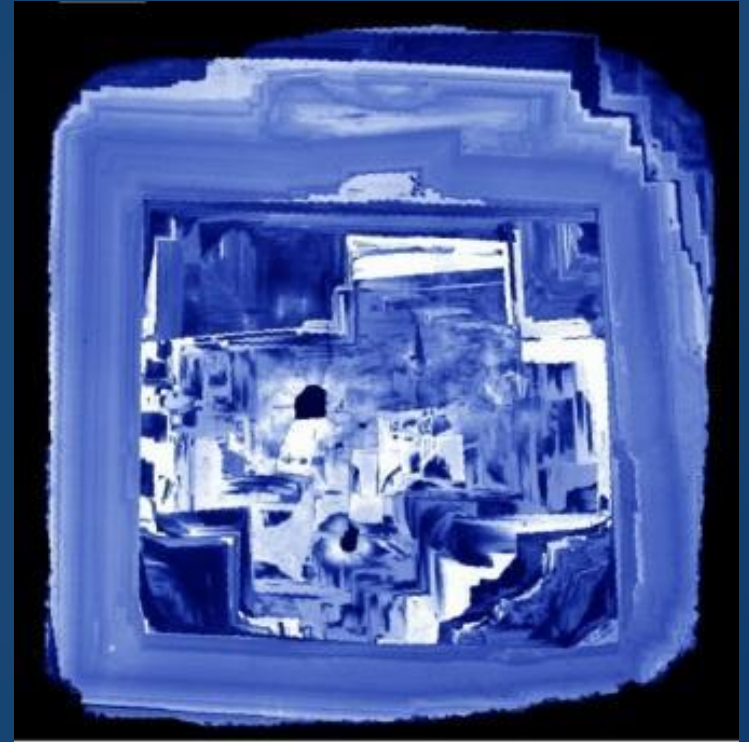
Типичными и, пожалуй, единственными представителями этого типа минералов являются сульфиды (сфалерит, киноварь, реальгар, гринокит) и алмаз.

Люминесценция минералов

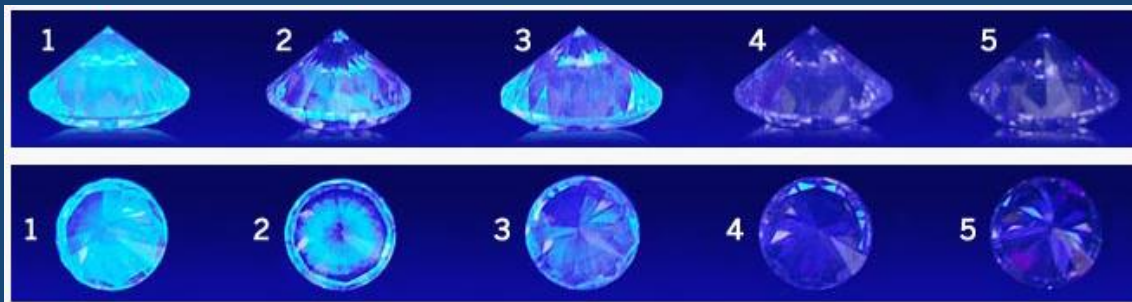
1. Минералы с рекомбинационной люминесценцией.



УФ-люминесценция сфалерита
(оранжевый) и виллемита, Sterling Hill



Катодолуминесценция
кристалла алмаза.
www.scientificamerican.com



УФ-люминесценция алмаза

Люминесценция минералов

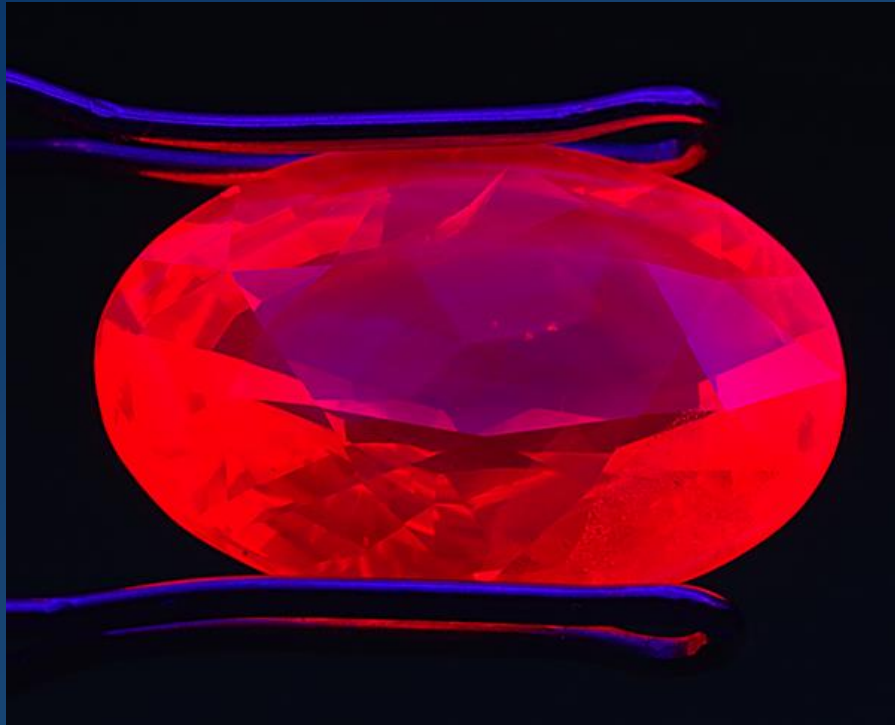
2. Минералы с внутрицентровой люминесценцией. Эта группа наиболее обширна. В качестве центров излучения в них выступают примесные ионы или комплексы, излучательные переходы в которых происходят внутри самого центра между электронными уровнями, *без ионизации центра*. По характеру электронных переходов среди них можно выделить:

а) переходные элементы группы железа и тяжелые металлы (Pb^{2+}).

б) редкоземельные элементы (REE^{2+} и REE^{3+}) и U^{6+} . Широко распространены в фосфатах, сульфатах, фторидах, некоторых карбонатах и силикатах.

в) молекулярные ионы $(UO_2)^{2+}$, анионные центры S_2^{2-} (группы содалита и скаполита), сорбированные молекулярные комплексы органического происхождения и др.

Люминесценция минералов



УФ-люминесценция рубина

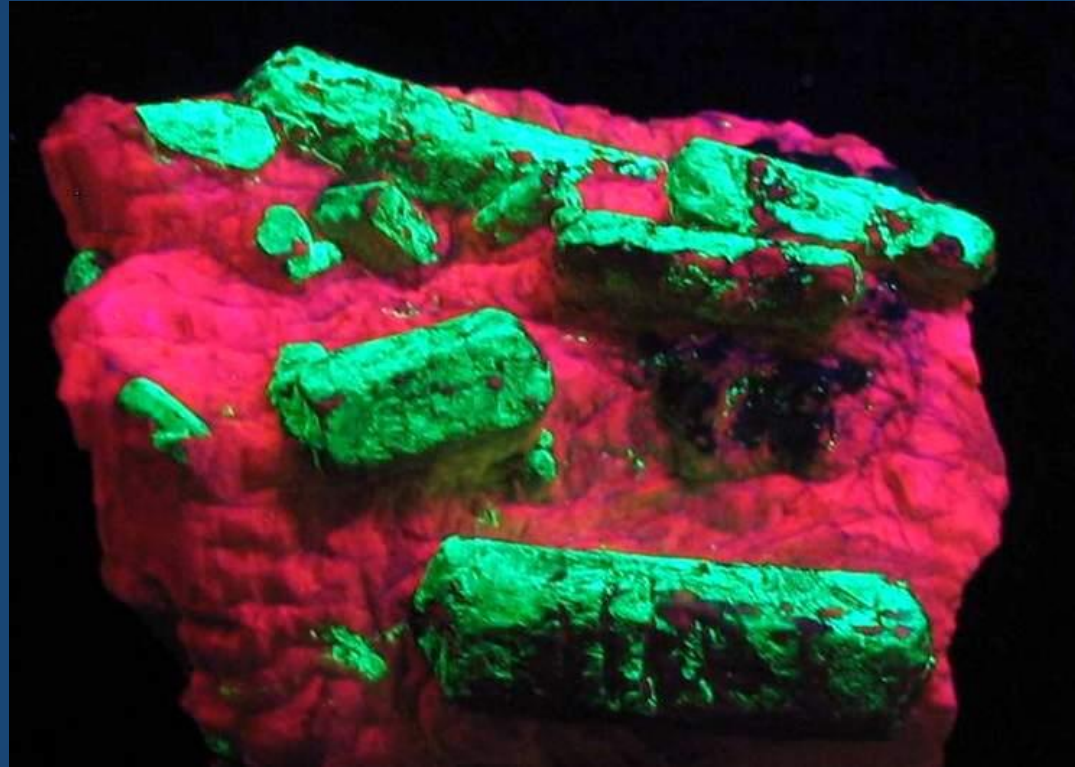


УФ-люминесценция
содалита

Люминесценция минералов



1-й Советский рудник, Дальнегорск,
Приморский край, Россия
<http://www.webmineral.ru/>



Виллемит (люминесцирует зеленым),
кальцит. Франклин, Нью-Джерси, США.
<http://geo.web.ru/druza>

Люминесценция минералов

3. В отдельную группу следует выделить минералы, в которых центрами свечения являются собственные дефекты кристаллической решетки:

- а) дефектные анионные центры (шеелит $[\text{W}^{5+}\text{O}_4]^{3-}$, вульфенит, ванадинит, крокоит).
- б) радиационные электронно-дырочные центры (хлориды, фториды).



УФ-люминесценция шеелита

Люминесценция минералов

Неспособны люминесцировать минералы непрозрачные для света (минералы с нулевой или очень узкой запрещенной зоной — металлы, интерметаллиды, многие халькогениды) и минералы-диэлектрики, характеризующиеся высокими концентрациями (обычно более 1 %) центров тушения (поглощают в той же области, в которой происходит излучение).

Среди последних наиболее распространены Fe^{2+} и Cu^{2+} . Все минералы Fe^{2+} и Cu^{2+} не люминесцируют. Примеси Fe^{3+} при больших содержаниях также являются центрами тушения, однако при содержании до 1% это центр красной люминесценции во многих алюмосиликатах. Электронно-дырочные центры при высоком содержании в минерале также становятся центрами тушения люминесценции.

Люминесценция

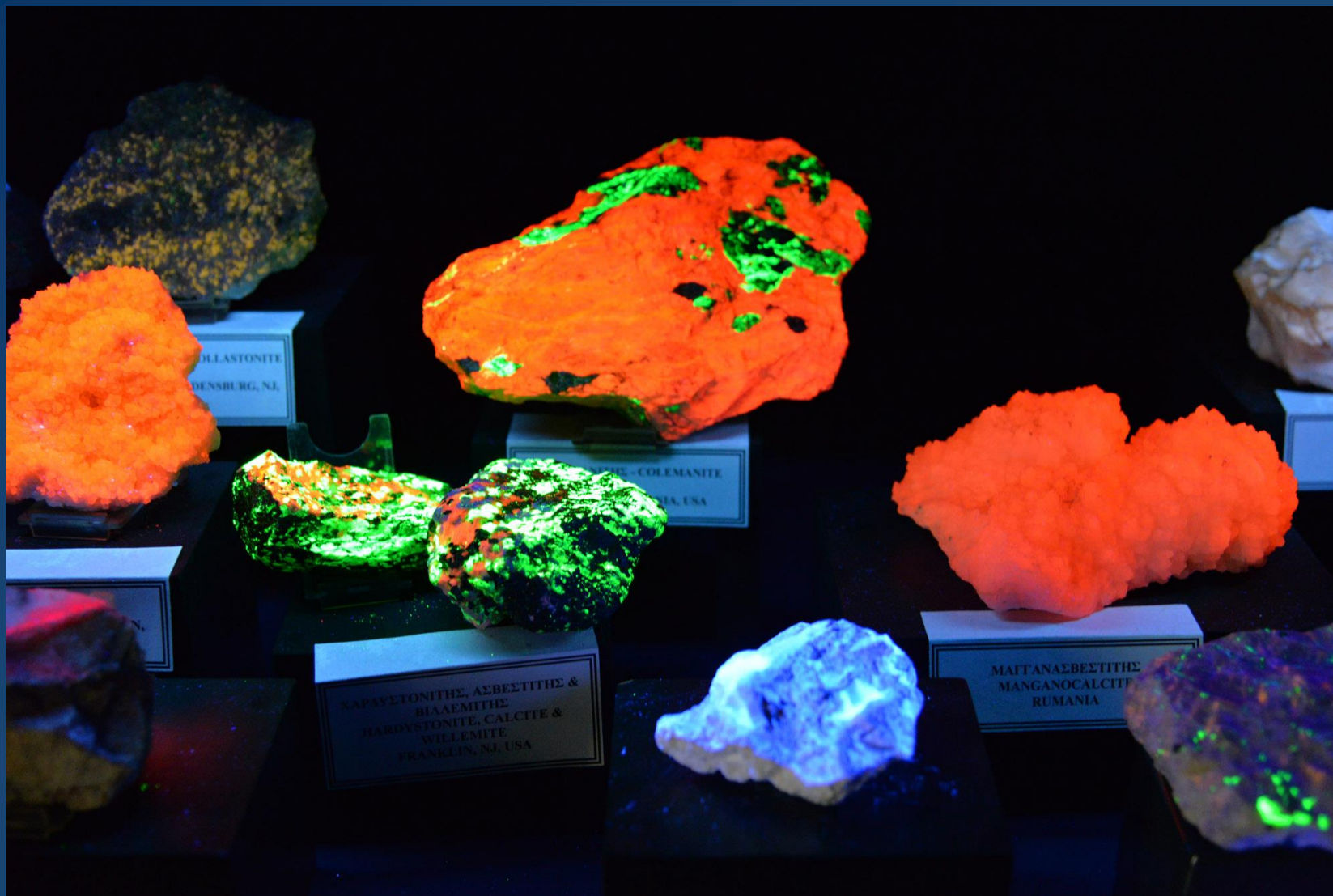
Минерал	Виды люминесценции		
	ФЛ	РЛ	КЛ
Алмаз	Г, З, Ор, К (азотные центры); 80% не люм.	Г 95 % люм.	Г Около 100 % люм.
Топаз	К (Cr ³⁺)	Ф, С, Г, З	Ф, С
Данбурит	С (Eu ²⁺); З (Yb ²⁺)	Ф, С	
Флюорит	ФС (Eu ²⁺); З (Yb ²⁺)		
Красный корунд	К (Cr ³⁺)	К	К
Красная шпинель	К (Cr ³⁺)	К	К
Изумруд	К (Cr ³⁺)	БГ	Бг
Александрит	К (Cr ³⁺)	К	К, ОрК
Хромдиопсид	Ж (Cr ³⁺)		
Розовый сподумен	Ор (Mn)	Ор	Ор
Красно-кор. циркон	Ж	БЖ	Г, З, К
Апатит	ФС (Ce, Eu ²⁺); Ж (Mn) Роз. (Sm)	Ж (Mn)	
Скаполит	Ж (S)	Ор (Mn)	
Лазурит	Ор (S)	Г, Ор	Г, Ор
Шеелит-молибдошеелит	Г [W ⁵⁺ O ₄] ³⁻ ЖЗ [Mo ⁵⁺ O ₄] ³⁻		

Люминесценция минералов

Области применения люминесценции минералов:

- Диагностика минералов
- Изучение природы окраски минералов
- Отличие природных и синтетических ДК (*природные камни, как правило, люминесцируют слабее синтетических аналогов, т.к. в синтетических образцах концентрация центров люминесценции (и окраски) выше, а центров тушения - гораздо ниже. Нередко фирмы-производители синтетических камней намеренно вводят в кристаллы примеси Fe. Однако это не всегда удается. При синтезе александрита, Fe не входит в структуру вместе с Cr, что приводит к появлению ярчайшей красной люминесценции*).
- Разделение минералов
- Датирование минералов
- Поисковая минералогия (*при поиске алмазных месторождений в Якутии при работе со шлихами активно использовали рентгеновские трубки*)

Люминесценция минералов



Витрина люминесцирующих минералов
минералогического музея Афинского Университета