

Окраска минералов

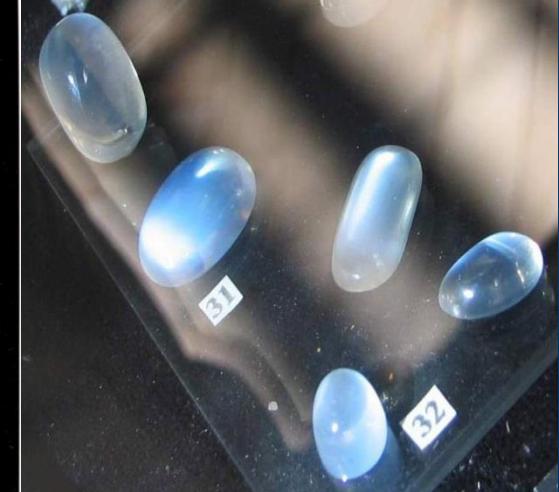
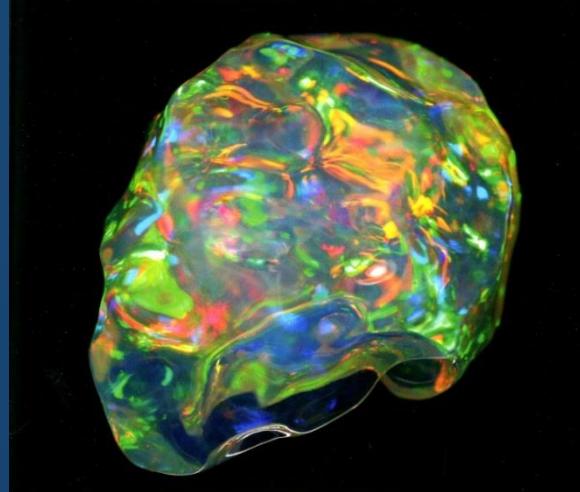
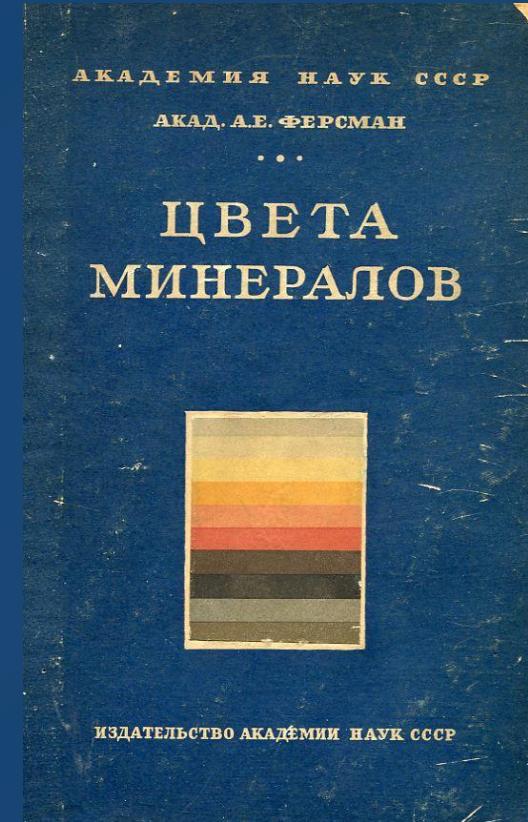
Три периода в истории изучения окраски минералов:

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)



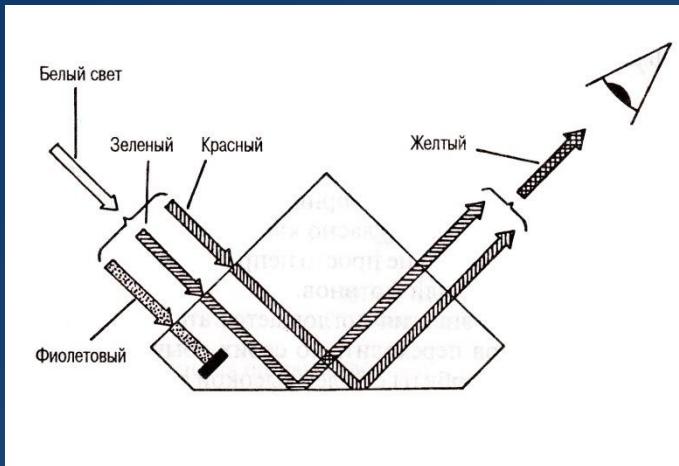
Типы окраски минералов (А.Е. Ферсман, 1936)

- Идиохроматическая
- Аллохроматическая
- Псевдохроматическая



Идиохроматическая окраска минералов

Цвет – свойство тела вызывать у человека определенное зорительное 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)

Квантовый переход

Спектроскопический метод

Область

Волновое число -
 \bar{v} (см^{-1})

Длина волны -
 λ (см)

Частота - v (Hz)

Энергия - E (eV)

Спин электронов в магнитном поле
Молекулярные и решеточные колебания
Спин ядра в магнитном поле
Молекулярные вращения
Валентные электроны
Ядерные электроны
Ядерные переходы

ЯМР

ЭПР

Дальний ИК

Раман и ИК

Видимая область и УФ

Рентген

Мессбауэр

микроволны

видимая

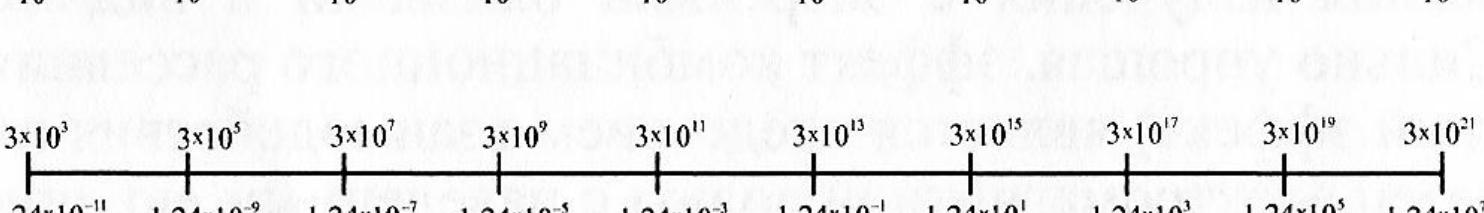
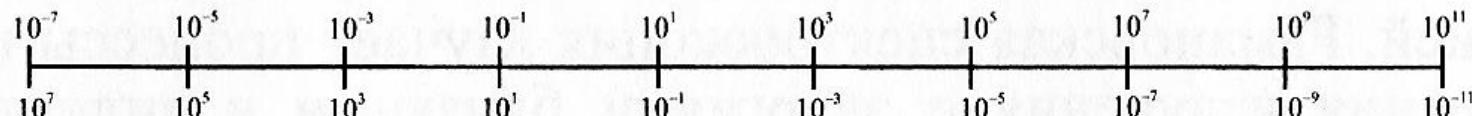
рентген

Радиочастоты

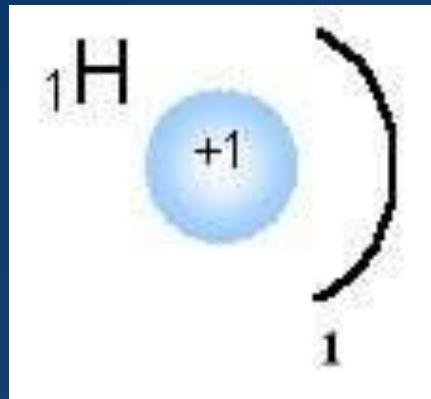
ИК

УФ

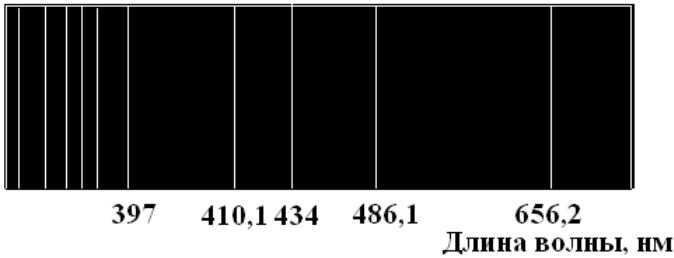
γ -излучение



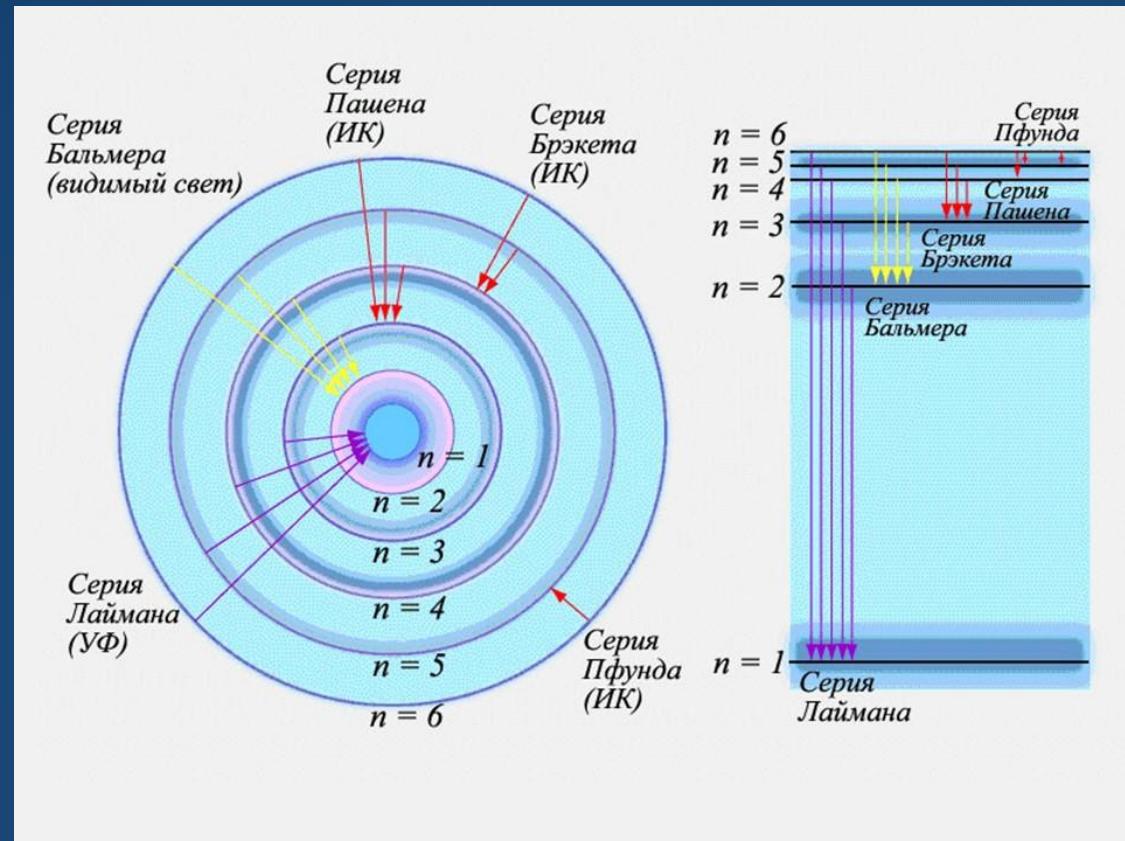
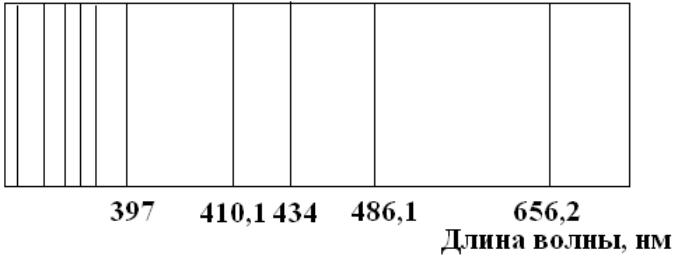
Поглощениe/испускание электро-магнитного излучения отдельными атомами



Спектр испускания водорода

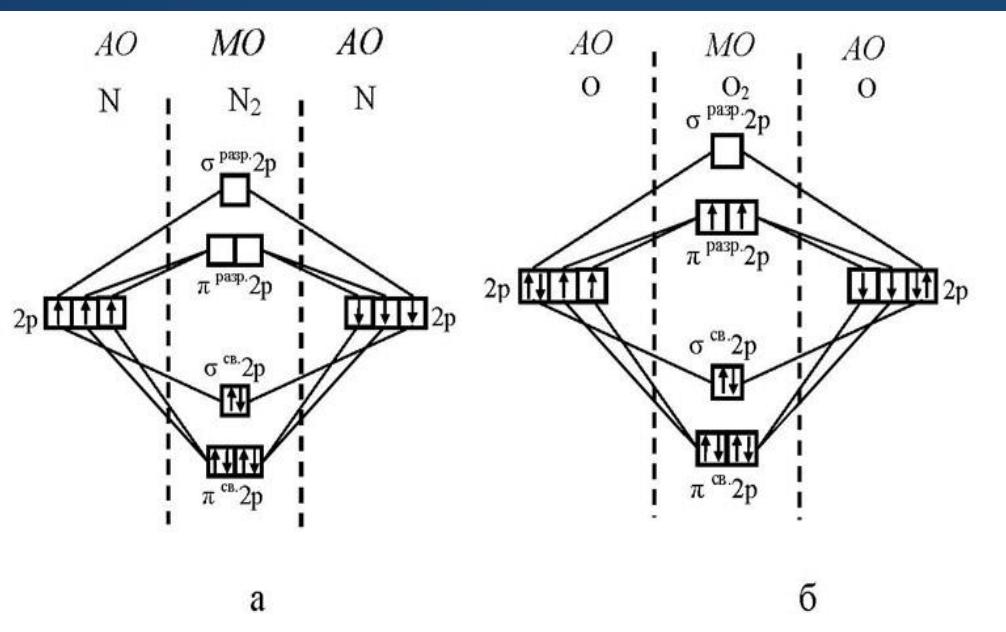
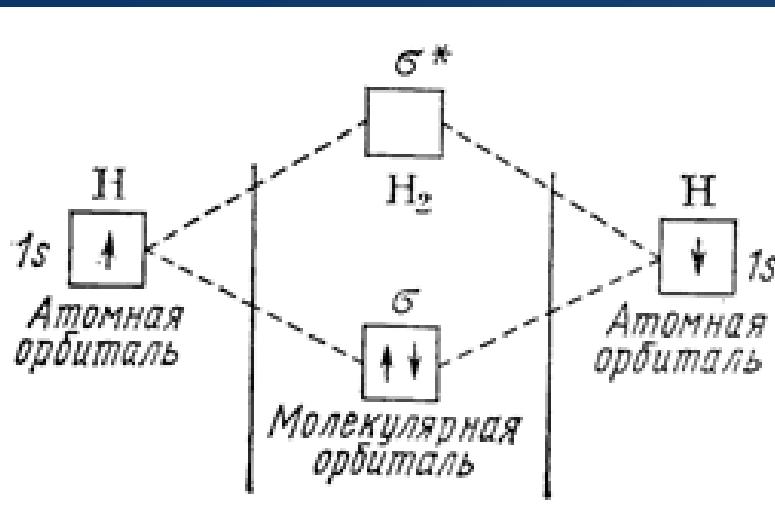


Спектр поглощения водорода



Линейчатый спектры атома водорода

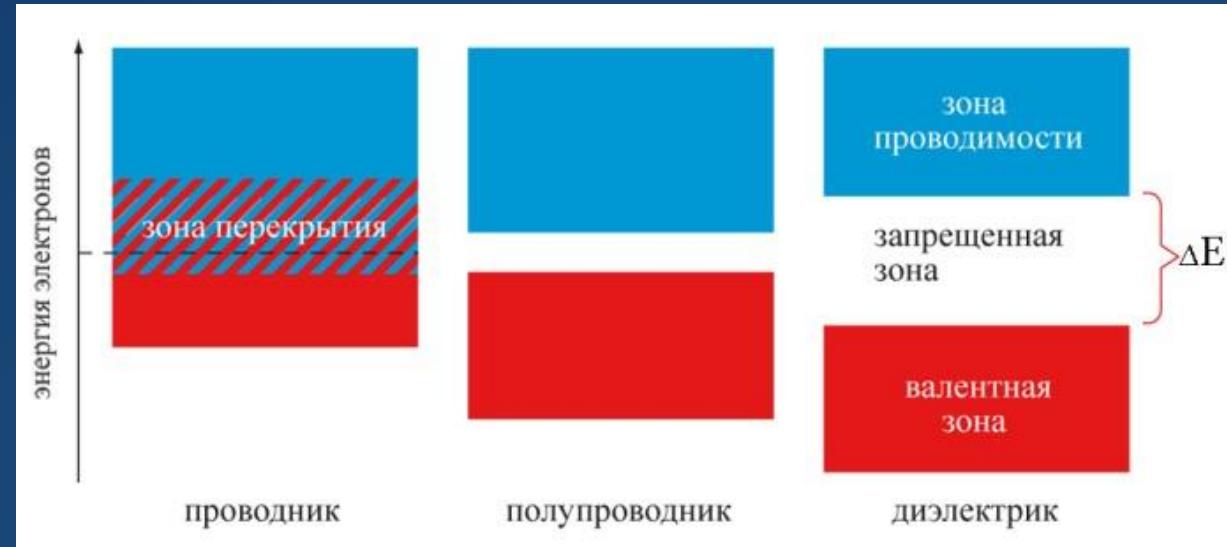
Поглощение/испускание электромагнитного излучения молекулами



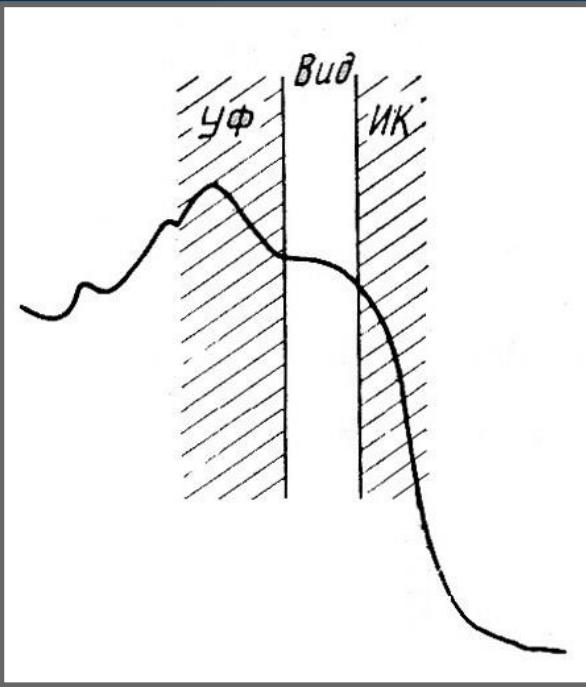
В верхней атмосфере возможно возбуждение атомов и молекул газов низкоэнергичными заряженными частицами солнечного ветра, попадающими в полярную ионосферу. Излучение возбуждённых атомов и молекул в видимом диапазоне и наблюдается как полярное сияние. Наиболее ярким является излучение возбуждённых молекул O₂ и N₂.

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 твердого 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).



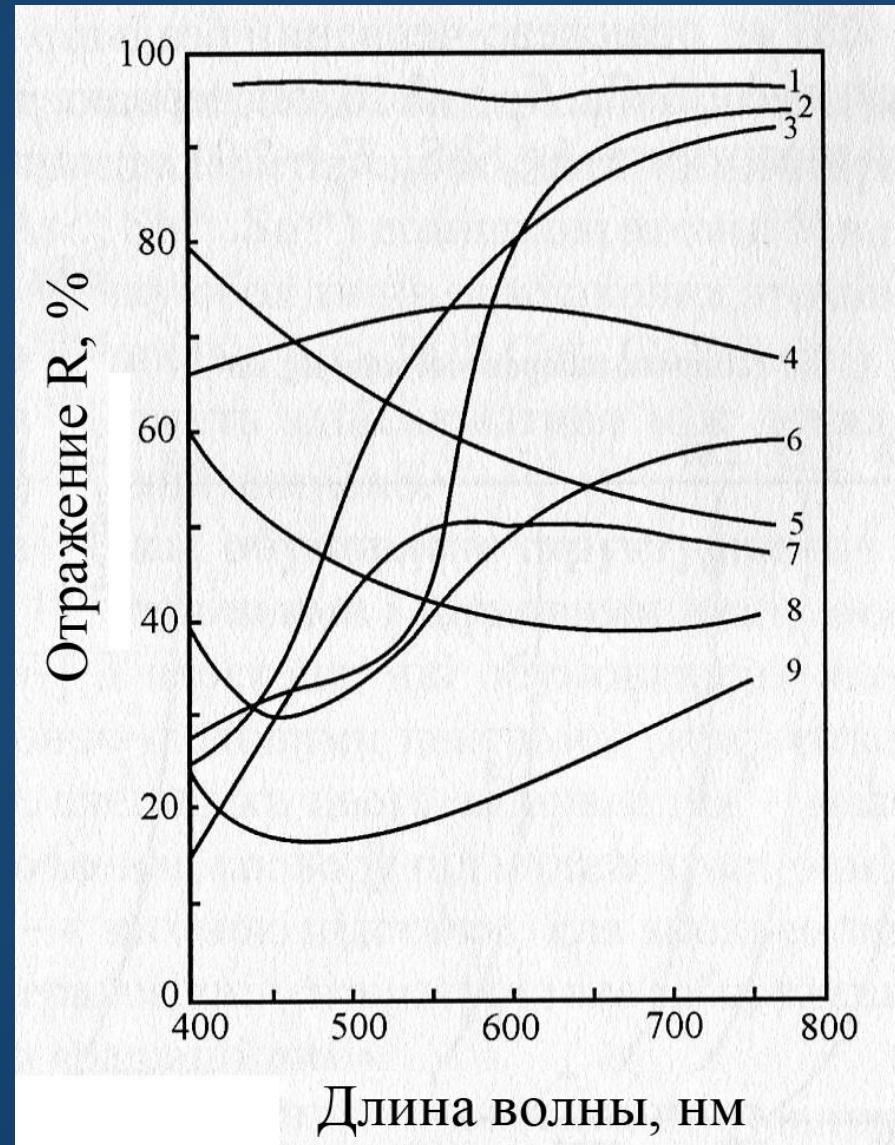
Минералы не прозрачны в ВО (спектр поглощения перекрывает ВО), как правило, с низкой твердостью, с металлическим блеском, многие ковкие, электропроводны, проявляют магнитные свойства.

Окраска, связанная с собственным поглощением

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

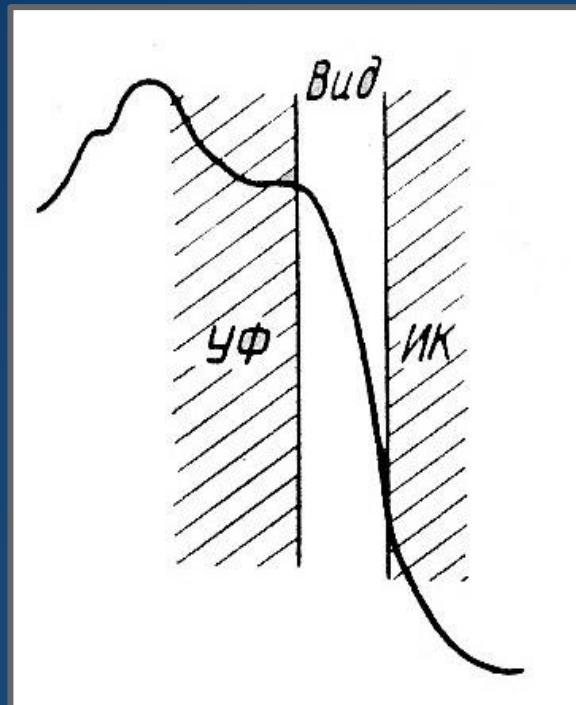
Спектры отражения самородных металлов и сульфидов:

- 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/>

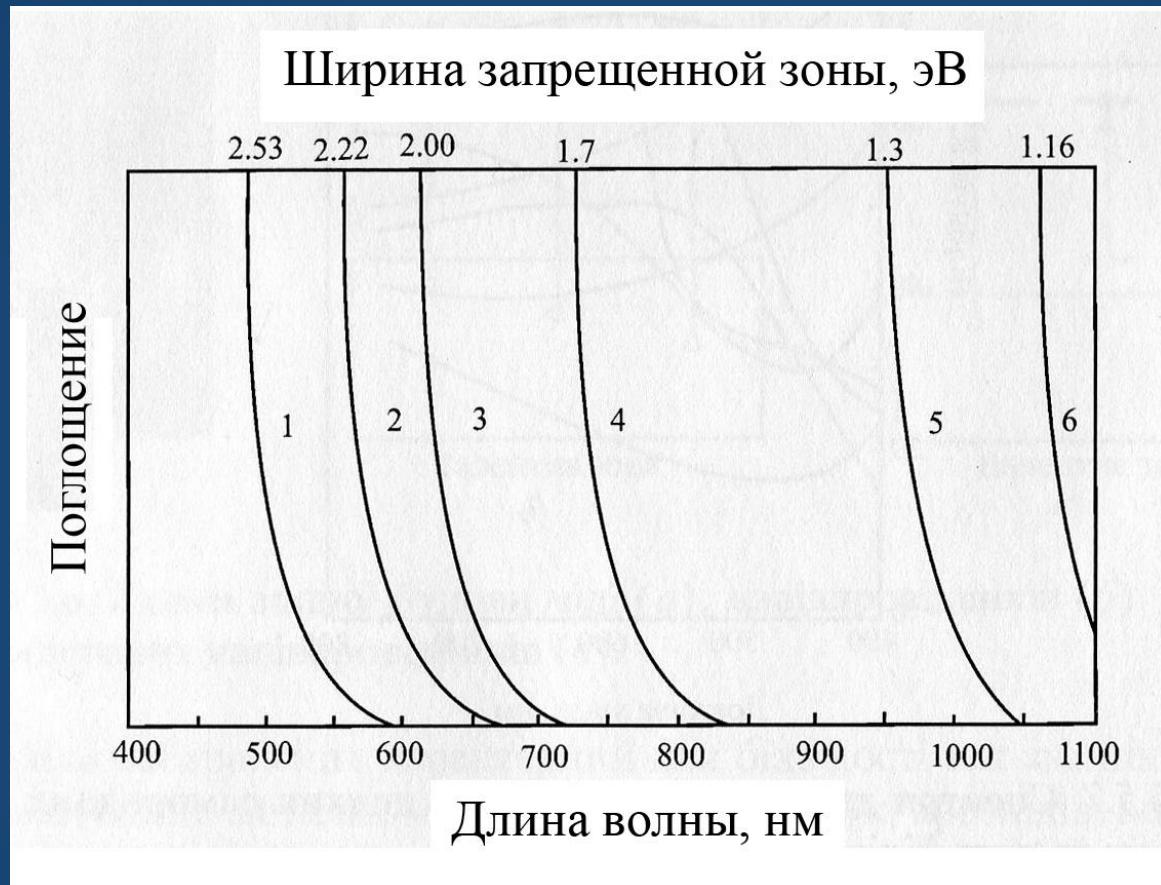


Сфалерит
<https://www.mindat.org/>

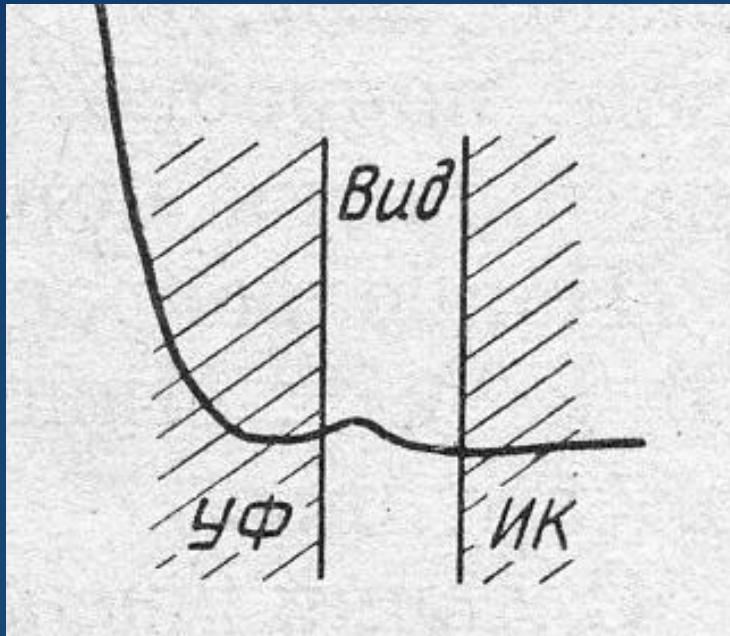
Окраска связанная с попаданием края собственного поглощения в ВО

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.

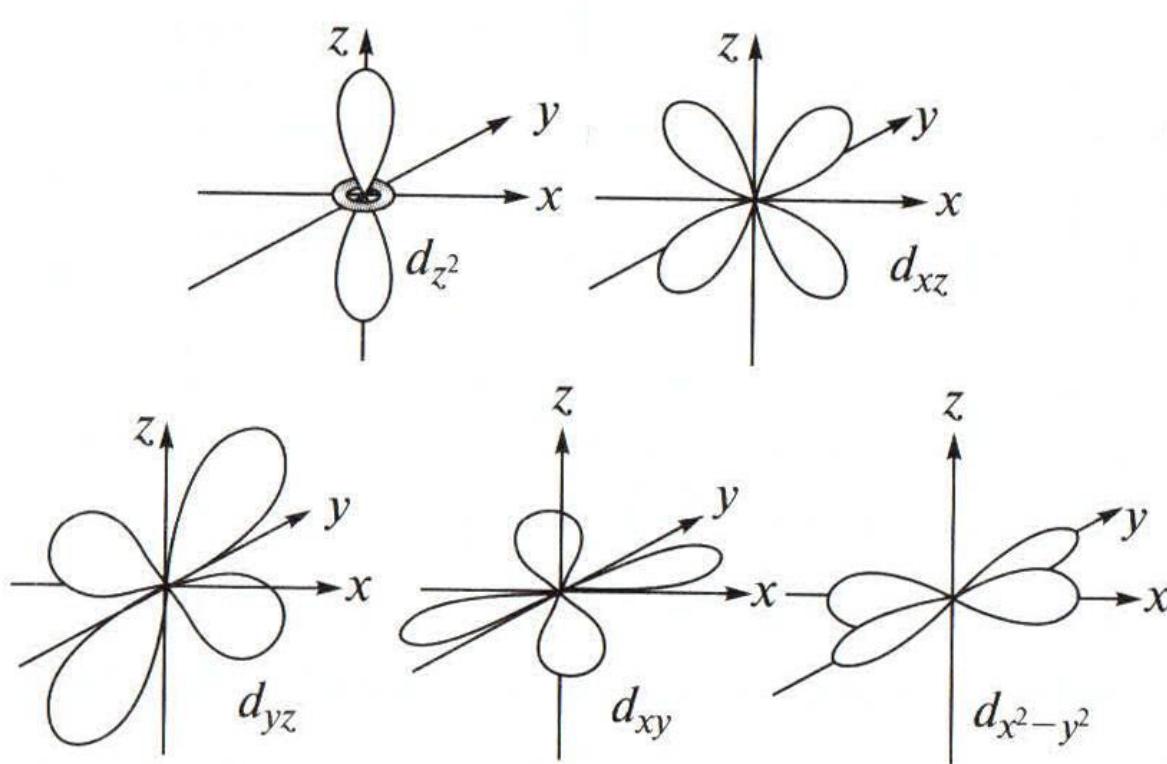
Окраска вызванная ионами-хромофорами (хромофоры от др.-греч. χρῶμα – цвет и φέρω - несу) - ионами элементов переходных групп (d-элементы - Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и др.; f-элементы - REE, U) в примесном или в видообразующем содержании.



Muzo Emerald



Ориентировка d-орбиталей d-элемента в свободном состоянии

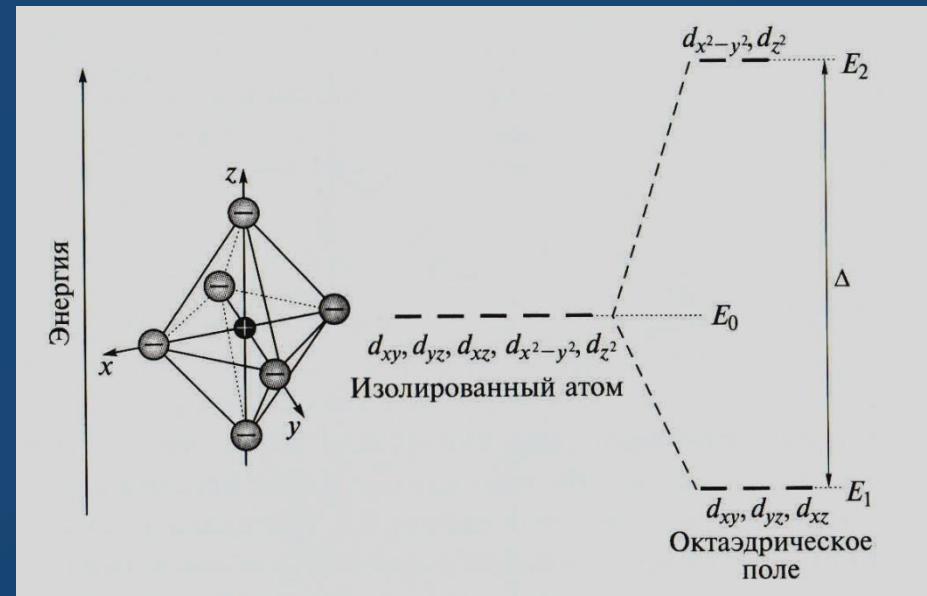
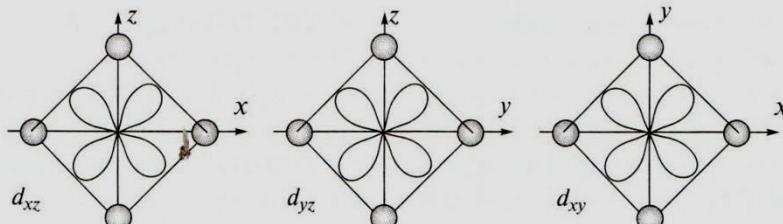
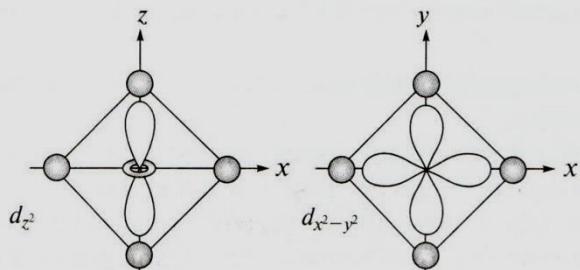
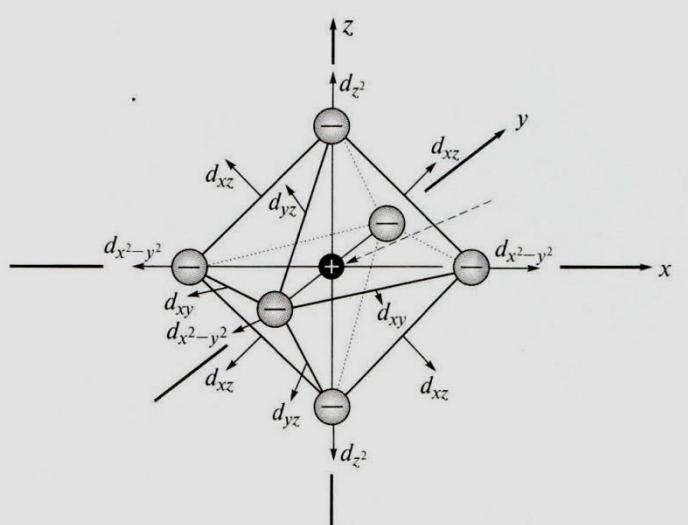


Координатные
орбитали – d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$

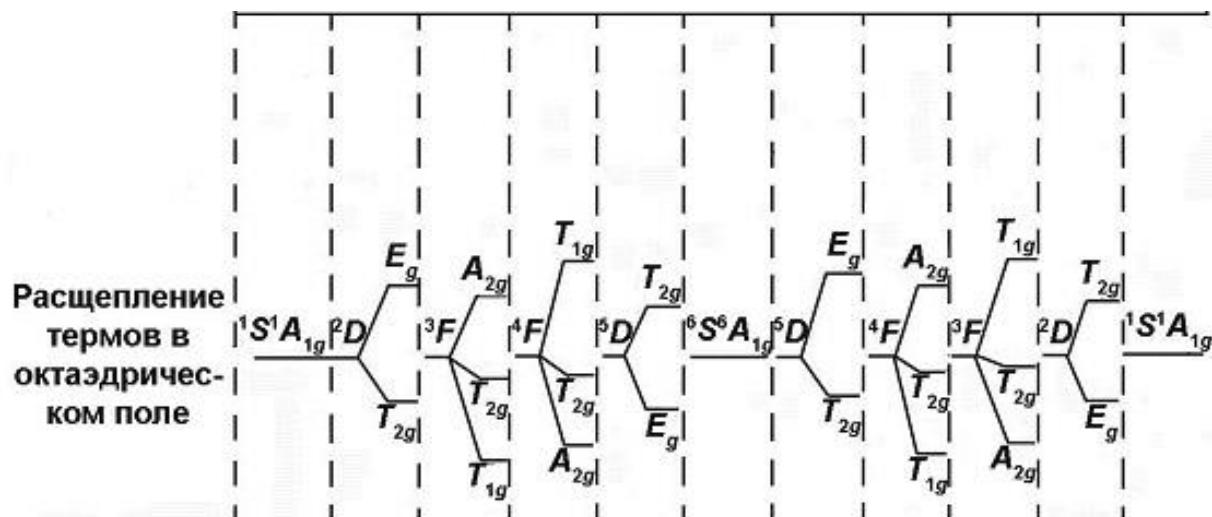
Межкоординатные
орбитали
 d_{xz} , d_{yz} и d_{xy}

*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+}						
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																	
		$3d^0$	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$					



Коштук, 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

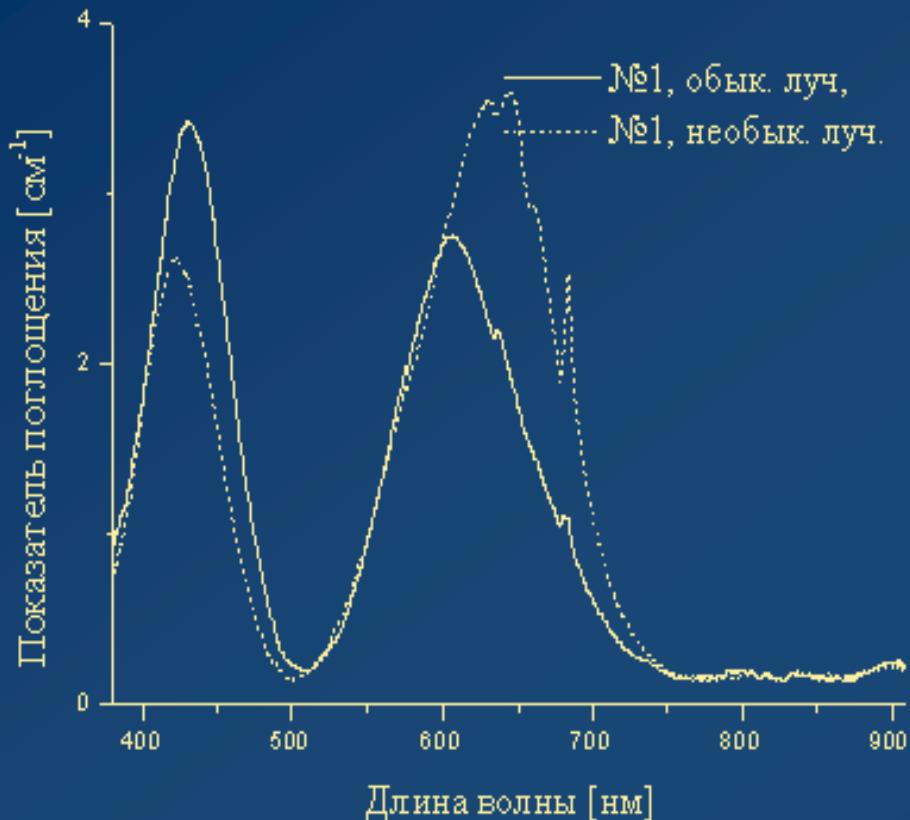
Окраска рубина и изумруда



Muzo Emerald

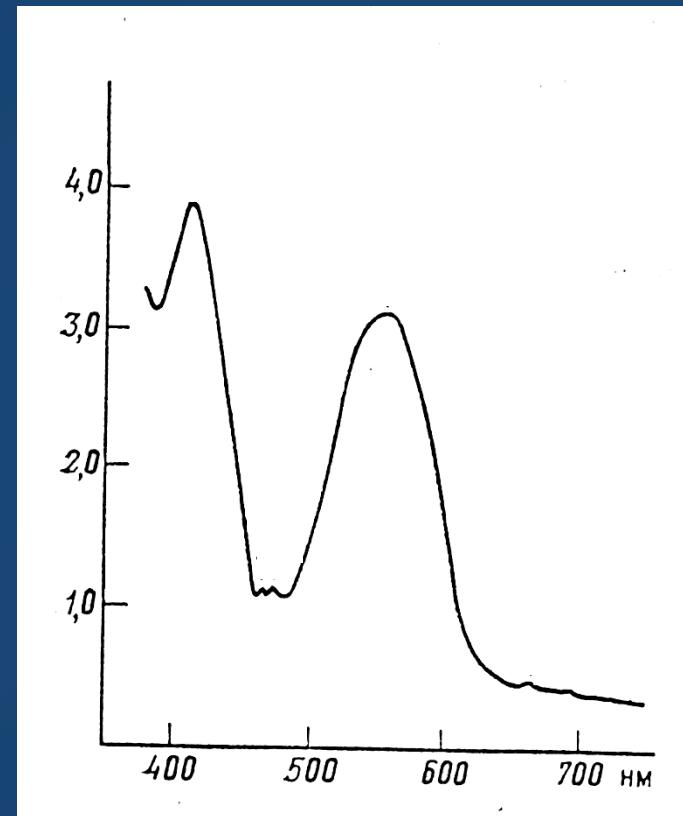


Окраска рубина и изумруда



Спектр поглощения
колумбийского изумруда,
связанный с примесью Sr.

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



Оптический спектр поглощения рубина
(Платонов, 1984).

Окраска Cr-содержащих гранатов



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



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

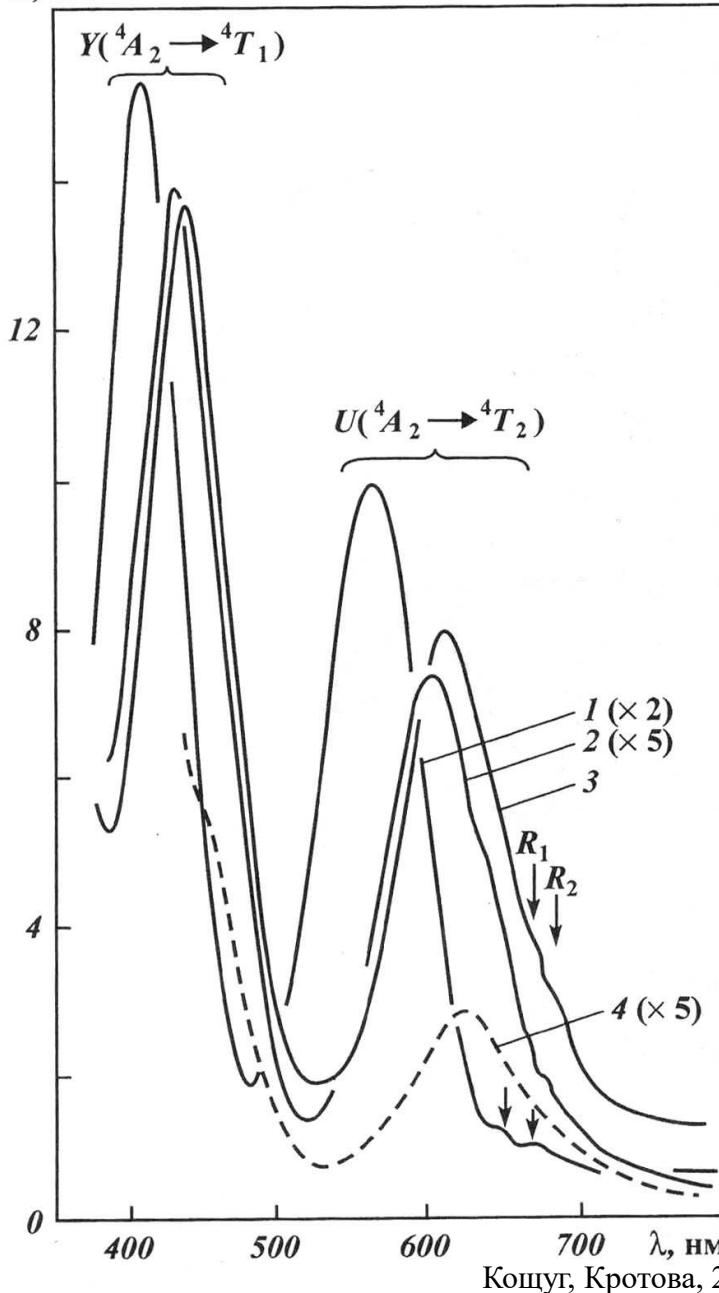


Уваровит. Сарановское м-ние, Ср. Урал, Россия



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

$K, \text{мм}^{-1}$



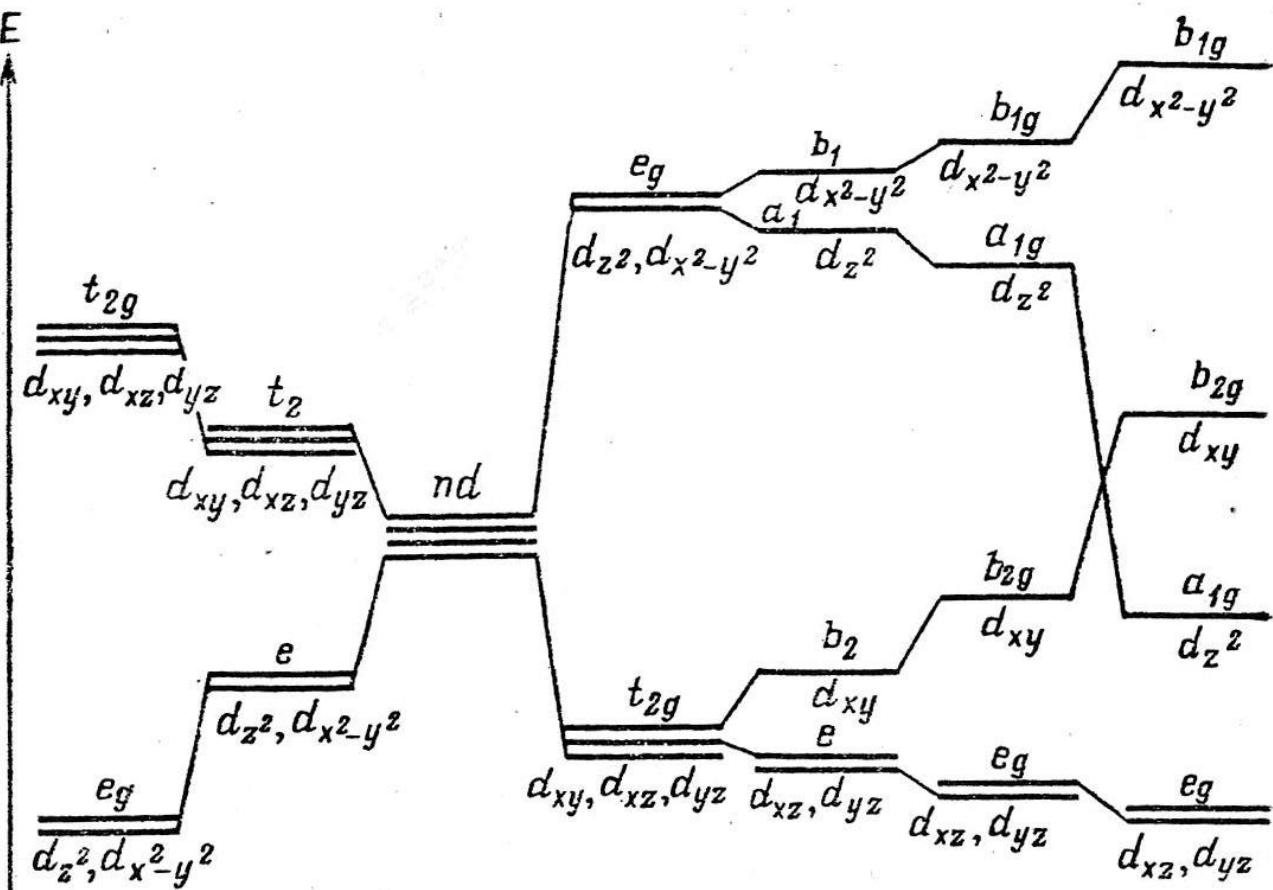
Окраска Cr-содержащих гранатов

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.



$[MX_8]$ Куб
 $[MX_4]$ Тетраэдр
 M^{2+} Сферичес-
кая
 симметрия

$[MX_6]$ Октаэдр
 $[MX_5 Y]$

$[MX_4 Y_2]$ Октаэдр

$[MX_4]$ Плоский
 квадрат

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

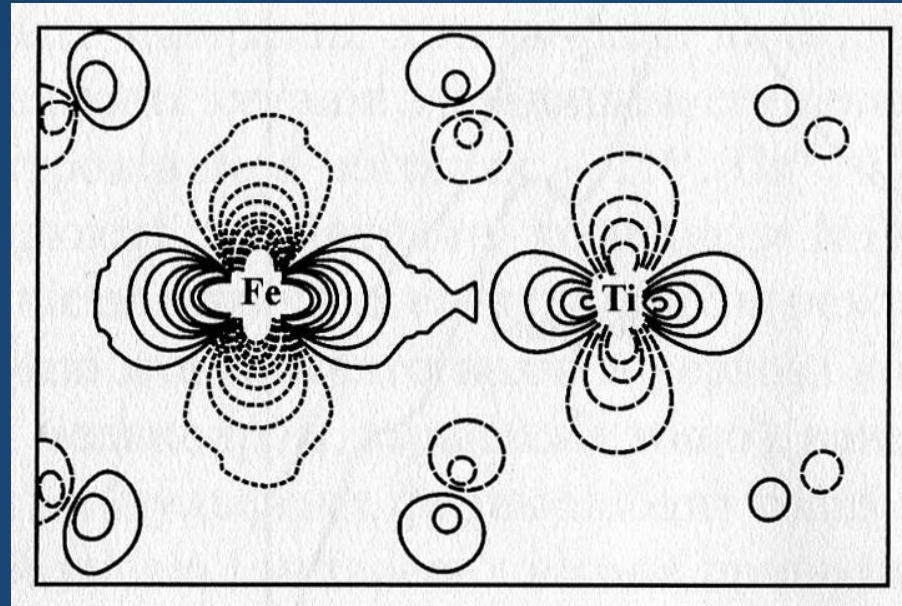
Зависимость окраски минералов от координации иона-хромофора

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 влиять «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 эльбита 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⁺			
Fe ²⁺ _{окт} -Fe ³⁺ _{окт}	Вивианит	Fe ₃ [PO ₄] ₂ ·8H ₂ O	Синий
	Рибекит	Na ₂ Fe ²⁺ ₃ Fe ³⁺ ₂ [Si ₈ O ₂₂](O H) ₂	Синий
Fe ²⁺ _{окт} -Fe ³⁺ _{тетр}	Кордиерит	(Mg,Fe) ₂ [Al ₄ Si ₅ O ₁₈]	Синий, фиолетовый
Fe ²⁺ _{тетр} -Fe ³⁺ _{окт}	Шпинель	MgAl ₂ O ₄	Голубая, синяя
Перенос заряда Fe ²⁺ -Ti ⁴⁺			
Fe ²⁺ _{окт} -Ti ⁴⁺ _{окт}	Корунд	Al ₂ O ₃	Синий
	Кианит	Al ₂ [SiO ₄]O	Синий
	Гумит	(Mg,Fe) ₇ [SiO ₄] ₃ (F,OH) ₂	Оранжевый

Примеры минералов, окраска которых связана с переносом зарядов

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



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.

5. Окраска минералов связанная с электронно-дырочными центрами.

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

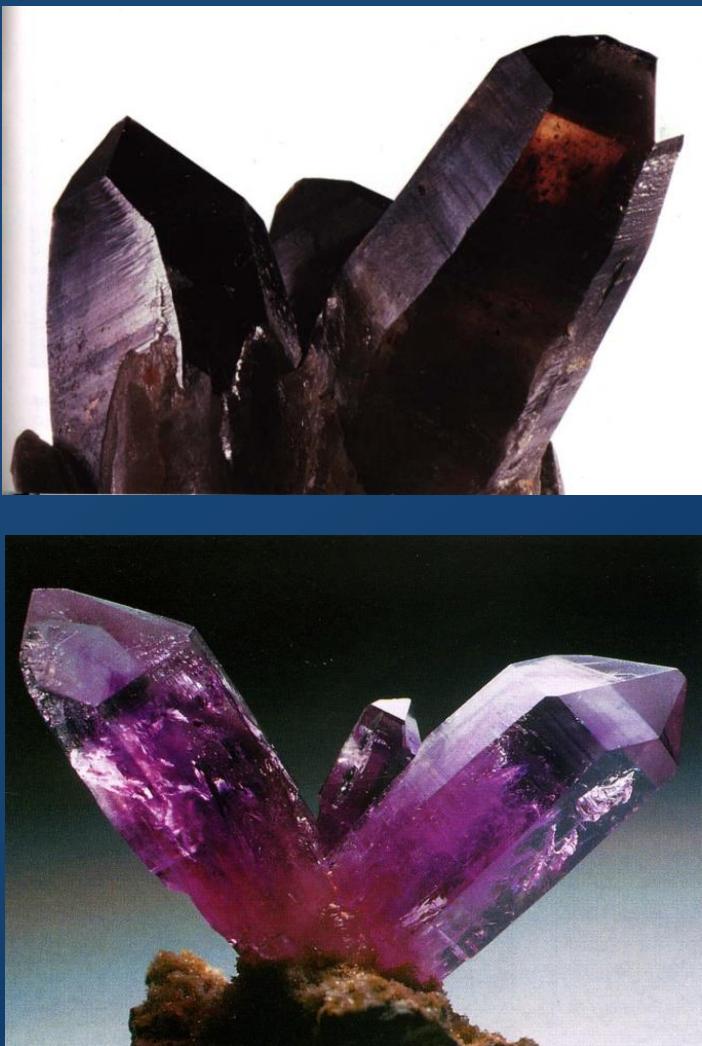
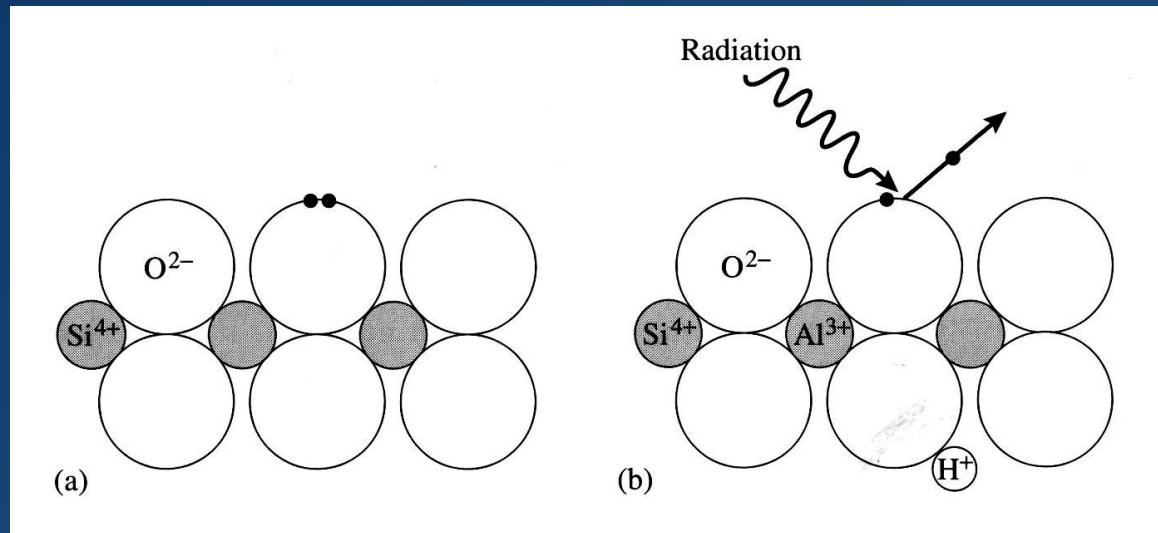
Неравновесные носители заряда (электроны проводимости и дырки), возникшие под действием излучения, захватываются дефектами кристалла и изменяют их (дефектов) заряд, что обусловливает появление новых полос в спектре поглощения и изменение окраски кристалла.

Самый простой электронный центр (*F*-центр) – анионная вакансия, захватившая е.

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^{2-} , PO_4^{2-} , CO_3^- и др.

Электронно-дырочные центры окраски кварца



Электронно-дырочные центры во флюорите



Цвет флюорита	Центр окраски
Фиолетовый	M-центры (сдвоенные анионные вакансии)
Синий	F- и M-центры (в равном количестве)
Зеленый разных оттенков	Доминирование F-центров над M-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:

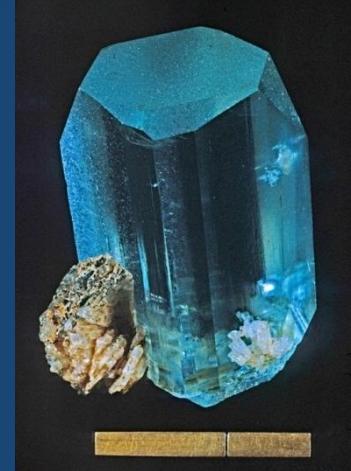
1. Окраска связанная с электронно-дырочными центрами.

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

Голубой – спаренные анионные вакансии с одним или двумя электронами.

Дымчатые тона - дырочные центры типа O-

2. Окраска связанная с примесью Cr³⁺ - устойчивая розовая и розово-фиолетовая окраска.



3. Комбинированная окраска

Красно-оранжевая - Cr³⁺ + F-центр

Желтая - Cr³⁺ + дырочные центры O-



Люминесценция минералов

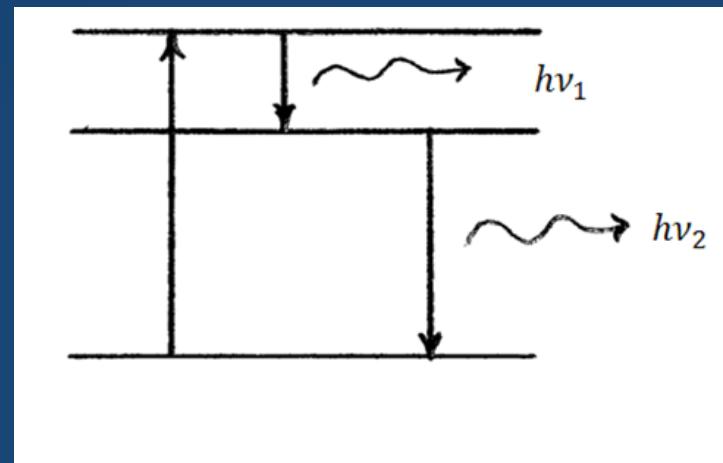
Люминесценция (от лат. *lumen* – свет) – неравновесное излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением при данной температуре, которое отличается от отраженного и рассеянного света определенным послесвечением.

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)
термоловминесценцию (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.

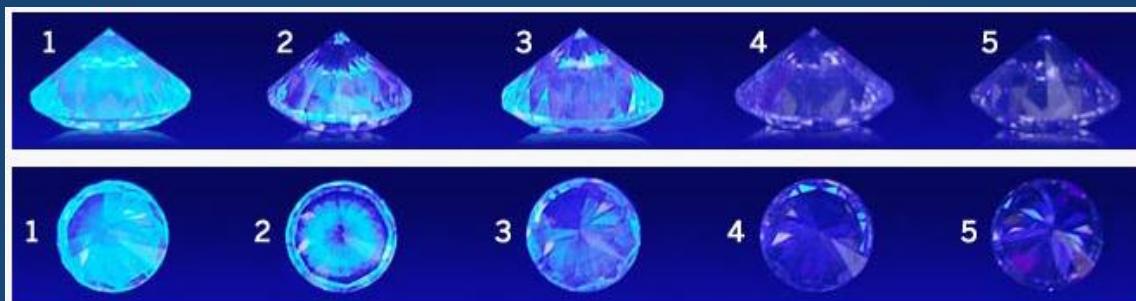
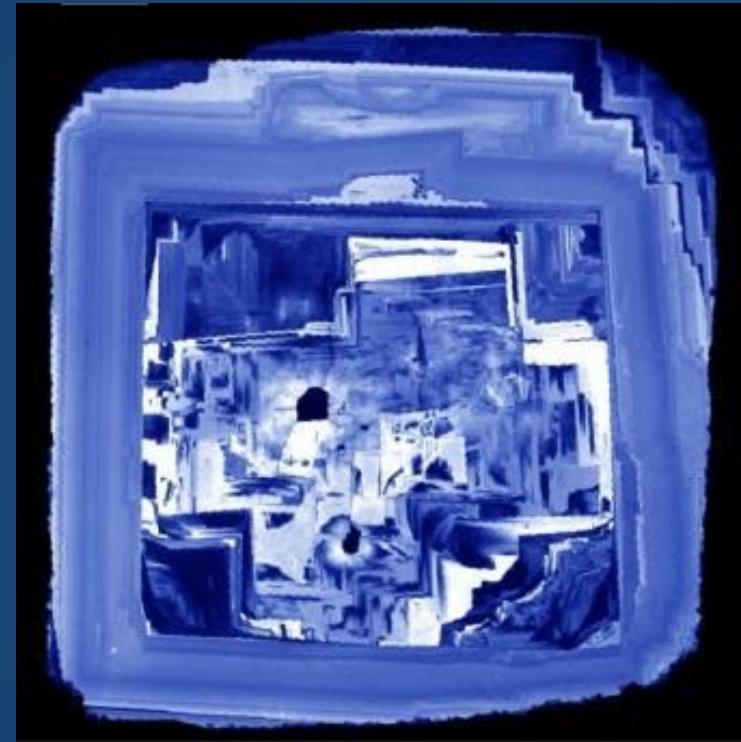
Типичными и, пожалуй, единственными представителями этого типа минералов являются сульфиды (сфалерит, киноварь, реальгар, гринокит) и алмаз.

Люминесценция минералов

1. Минералы с рекомбинационной люминесценцией.



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



УФ-люминесценция алмаза

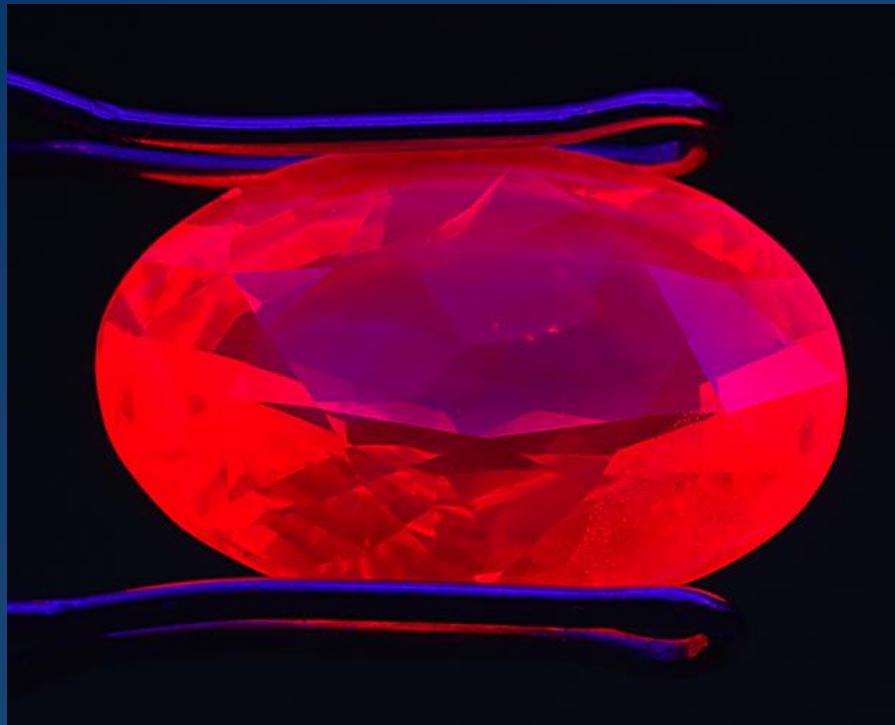
Катодолюминесценция
кристалла алмаза.
www.scientificamerican.com

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

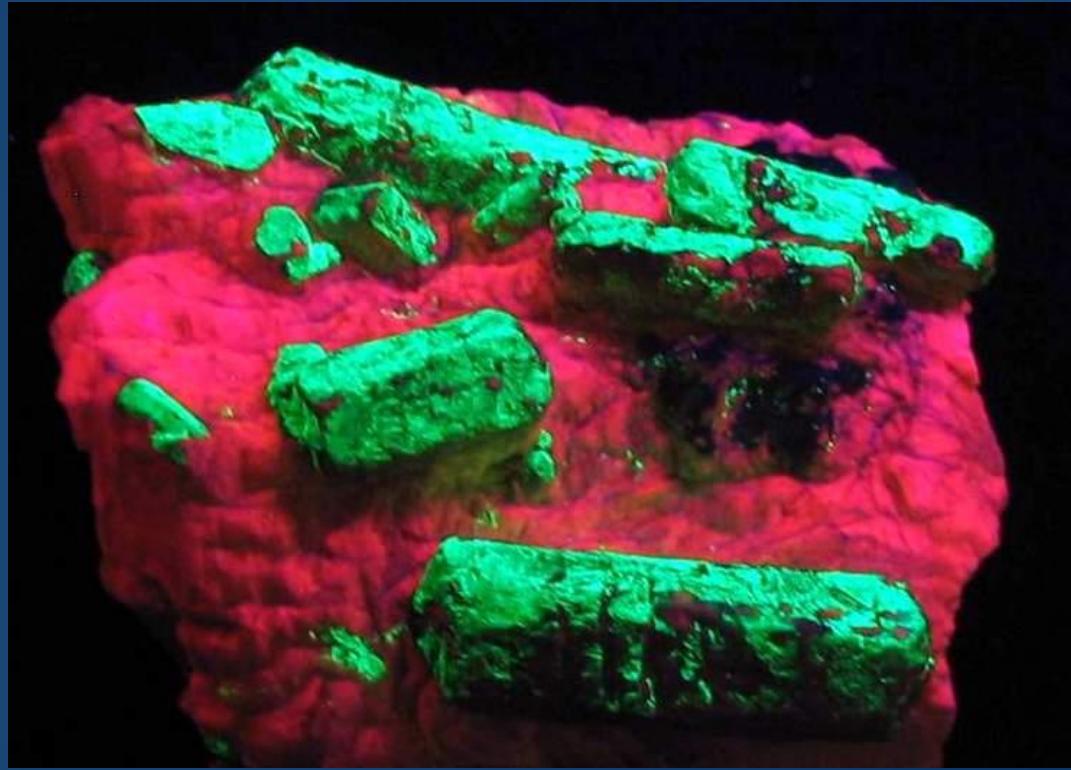


УФ-люминесценция
содалита

Люминесценция минералов



webmineral.ru



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

Виллемит (люминесцирует зеленым),
кальцит. Франклайн, 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 $[W^{5+}O_4]^{3-}$, 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

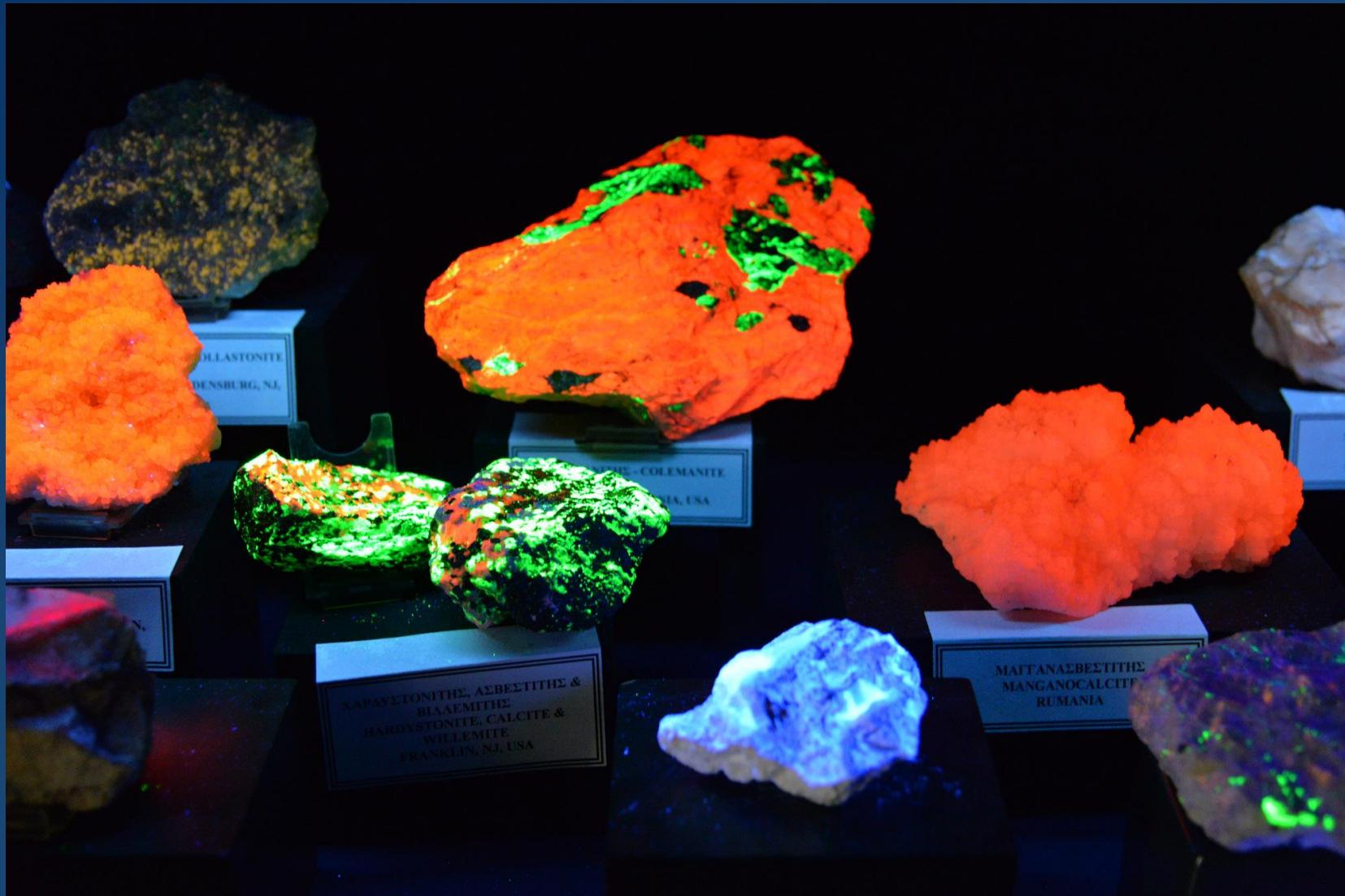
Минерал	Виды люминесценции		
	ФЛ	РЛ	КЛ
Алмаз	Г, З, Ор, К (азотные центры); 80% не люм.	Г 95 % люм.	Г Около 100 % люм.
Топаз	K (Cr ³⁺)	Ф, С, Г, З	Ф, С
Данбурит	C (Eu ²⁺); З (Yb ²⁺)	Ф, С	
Флюорит	ФС (Eu ²⁺); З (Yb ²⁺)		
Красный корунд	K (Cr ³⁺)	К	К
Красная шпинель	K (Cr ³⁺)	К	К
Изумруд	K (Cr ³⁺)	БГ	Бг
Александрит	K (Cr ³⁺)	К	K, OpK
Хромдиопсид	Ж (Cr ³⁺)		
Розовый сподумен	Op (Mn)	Op	Op
Красно-кор. циркон	Ж	БЖ	Г, З, К
Апатит	ФС (Ce, Eu ²⁺); Ж (Mn) Роз. (Sm)	Ж (Mn)	
Скаполит	Ж (S)	Op (Mn)	
Лазурит	Op (S)	Г, Op	Г, Op
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