



Varia

Оптическа спектроскопия в спектралната област UV-VIS-NIR: приложения в минералогията

Оптическата спектроскопия в спектралната област UV-VIS-NIR (ултравиолетова — видима — близка инфрачервена) е мощен метод за изследване на електронните състояния в различни материали, в това число и минерали. В същото време информацията за възможностите на този метод са разпръснати в многобройни публикации, което затруднява използването им. В настоящата работа са разгледани основните принципи, съвременните възможности и проблеми на този тип спектроскопия, както и са предложени няколко типични примера за изследване на минерали.

Спектроскопията като метод

Спектроскопията е метод, основан на взаимодействието на среда с лъчение. В зависимост от енергията на лъчението са обособени различни спектрални области и могат да се изследват различни елементарни възбуждания в изучаваната среда. В този смисъл спектроскопските методи се основават на ефектите, възникващи и протичащи при поглъщане, излъчване или разсейване на лъчението от атомите, ядрата и електроните в изучаваната среда. Основният принцип на спектроскопията е, че взаимодействието между средата и лъчението възниква само, когато енергията на квантите на лъчението съвпада с енергията на някои от състоянията (електронни, вибрационни, спи-

нови и т. н.) на изследваната среда. В Табл. 1 са дадени основните енергетични диапазони (в eV), използвани в съвременните спектрални методи, заедно със съответстващите им спектрални диапазони (в честота и дължина на вълната), както и типа преходи в изследваната среда, предизвикани от взаимодействието с лъчението.

Трите представяния на енергията (в енергия, дължина на вълната и честота на електромагнитното лъчение) са еквивалентни, тъй като съгласно корпускулярно-вълновия дуализъм, всяка електромагнитна вълна може да се представи чрез квазичастица (фотон) със съответна енергия и импулс. Това прави възможно разглеждането на взаимодействията на веществото с електромагнитното лъчение като взаимодействия между частици, т. е. на фотони с електрони, ядра и т.н. Преход между различните измерителни единици за енергия може да се получи просто чрез зависимостите $E=h\nu=hc/\lambda=h^2k^2/8\pi m$, където h е планковата константа, ν е честотата на електромагнитната вълна, λ — нейната дължина, c — скоростта на светлината във вакуум, m — масата на квазичастицата (електрон, протон и т.н.) и k — нейният вълнов вектор. Предвид тези зависимости, взаимодействията, възникващи при спектроскопските изследвания могат да се разглеждат като взаимодействия между кванти $h\nu$ на лъчението и частиците (с маса m), изграждащи изследваната среда. В тези представи например, поглъщането на светлина във види-

Таблица 1
 Преходи при взаимодействие на електромагнитно лъчение с определена дължина на вълната с вещество.

Тип лъчение	Енергетичен диапазон (eV)	Честотен диапазон (Hz)	Диапазон на дължината на вълната (m)	Тип преход
Гама лъчи	$>10^6$	$10^{20} - 10^{24}$	$<10^{-12}$	ядрени състояния
X-лъчи (рентгеново лъчение)	$5 \times 10^5 - 5 \times 10^2$	$10^{20} - 10^{17}$	$10^{-9} - 10^{-12}$	e^- от вътрешни орбитали
Ултравиолетово лъчение (UV)	500 – 5	$10^{17} - 10^{15}$	$4 \times 10^{-7} - 10^{-9}$	e^- от валентни орбитали
Видима светлина (VIS)	5 – 1	$10^{15} - 5 \times 10^{14}$	$7 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-7}$	e^- от валентни орбитали
Близка инфрачервена светлина (NIR)	1 – 0,1	$5 \times 10^{14} - 10^{14}$	$25 \times 10^{-7} - 7 \times 10^{-7}$	e^- от валентни орбитали молекулни вибрационни състояния
Инфрачервена светлина (IR)	0,1 – 0,001	$10^{14} - 10^{13}$	$25 \times 10^{-6} - 2,5 \times 10^{-6}$	молекулни вибрационни състояния
Микровълни	$0,05 \times 10^{-3} - 10^{-3}$	$10^{13} - 3 \times 10^{11}$	$10^{-3} - 25 \times 10^{-6}$	молекулни вибрационни състояния електронни спинови преходи
Радиовълни	$<0,05 \times 10^{-3}$	$<3 \times 10^{11}$	$>10^{-3}$	ядрени спинови преходи

мата спектрална област се разглежда като поглъщане на фотон от електрон в дадено енергетично състояние, което води до възбуждането на този електрон в друго, по-високо енергетично състояние, при което се запазва енергията и импулса на процеса. Подобно, поглъщането и разсейването на светлина в инфрачервената област, породено от колебанията на решетката, се разглежда като взаимодействие на фотони с фонони (квазичастици на решетъчните колебателни състояния).

UV-VIS-NIR спектроскопия

Както се вижда в Табл. 1, UV-VIS-NIR диапазон обхваща дължини на вълните от 1 nm от 2,5 μm в електромагнитния спектър, като фотоните предизвикват преходи между валентни електронни състояния от подслой с по-ниска енергия до подслой с по-висока енергия, както и късовълнови вибрационни състояния, които няма да бъдат разглеждани в настоящата работа (фиг. 1).

Спектроскопското изследване в посочения спектрален диапазон се състои в отчитане на разликите между енергетичните нива в материала, когато при взаимодействие със светлината той преминава в по-високо енергетично състояние. Тези разлики се отчитат чрез измерване на измененията, настъпили в дължината, интензитета, поляризацията и посоката на разпространение на светлинната вълна. Използват се няколко експериментални геометрии — на отражение, разсейване, поглъщане и преминаване, които са свързани помежду си и всяка от величините, измервани при тях може да се изрази чрез останалите.

Фиг. 2 показва схемата на типичен спектроскопски експеримент, при който светлината попада върху повърхността на минерала и в зависимост от неговия химичния състав и структурата, част от нея се отразява и разсейва, а друга част преминава през него. Поглъщането в кубични кристали и аморфни вещества е изотропно, т.е. то не зависи от посоката на разпространение на светлината. При останалите минерали поглъщането е анизотропно, т.е. то е различно по различните кристалографски направления. Чрез UV-VIS-NIR спектроскопия може да се измерва както поглъщането или преминалата светлина, така и дифузното отражение на светлината от минералите. При експерименти на преминаване на светлината трябва да се използват прозрачни или полупрозрачни образци като достатъчно изтънени плоскопаралелни полирани пластинки, изрязани в определено кристалографско направление. В такъв случай може да се използва поляризирана светлина, което силно разширява възможностите на този



Фиг. 1. Схематично представяне на процеса, протичащ при взаимодействие на UV-VIS-NIR-светлина с атом. Електрон в основно състояние от подслой с енергия E' се възбужда в състояние от подслой с енергия E'' ($E'' > E'$) чрез поглъщане на енергия ΔE (тази енергия, обозначена като Δ , се нарича параметър на разцепване).

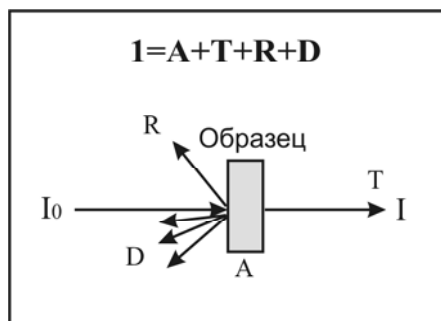
тип спектроскопия и е задължително условие при изследването на анизотропни минерали. Когато се измерва отражение или дифузно разсейване е необходимо да се използва интеграционна сфера, при което се измерва интегрално огледално отразената, дифузно разсеяната и преминалата светлина в следствие многократните отражения от стените на сферата. Тази експериментална конфигурация дава възможност да се изследват образци с произволна форма и силно поглъщане, но прави невъзможно извършването на поляризационни изследвания, тъй като се измерва осреднения във всички посоки светлинен интензитет, непогълнат от образеца.

Връзката между интензитета I_0 на падащата светлина и интензитета I на светлината, преминала разстояние d в него, се дава от закона Lambert—Beer: $I = I_0 \exp(-kd)$, където k е линейният коефициент на оптично поглъщане, свързан с абсорбцията A чрез $A = kd$ или $A = \lg(I_0/I)$.

Процеси, протичащи във веществото при поглъщане на светлина от UV-VIS-NIR диапазона

При поглъщане на UV-VIS-NIR-светлина от вещество протичат два основни процеса в зависимост от химичния състав и структурата му. Първият процес е преход от типа "d-d", при който електрон от незапълнена d- или f-орбитала на преходен метал се възбужда от по-ниско към по-високо енергетично ниво в един и същи атом. Вторият процес, наричан пренос на заряд от анион към катион или от катион към друг катион, представлява преход на електрон от по-ниско енергетична атомна орбитала на един атом към по-високо орбитала на съседен атом в изследвания минерал.

При първия процес възниква d-d електронен преход, от чиято енергия в спектъра на оптично поглъщане може да се пресметне параметъра на разцепване Δ . Енергетичните нива в атом на даден преходен метал зависят от неговото валентно състояние, координационното му число и симетрията на позицията, която той заема в даден минерал. Валентното състояние на атома определя заселеността на d-орбиталата и здравината на връзката катион — анион. Кристалното поле се изменя в зависимост от кристалната структура при различните минерали. Така d-орбиталите на даден йон се изменят в различните минерали, поради което съответните им пикове в спектрите на оптично поглъщане правят абсорбцията в UV-VIS-NIR диапазона специфична и идентификационна за всеки минерал (CHP — Optical Spectroscopy; Mineral Spectroscopy Server; Web Resources in Geology, University of Toronto Libraries; Andrut et al., 2004; Geiger, 2004; Putnis, 1992; Wildner



Фиг. 2. Обща схема на спектроскопски експеримент, показваща падащия върху образеца светлинен лъч с интензитет I_0 , огледално отразения лъч I_0R , дифузно отразената компонента I_0D , погълнатата в образеца светлинна енергия A и преминалата компонента $I = I_0T$ с интензитет I .

et al., 2004; Williams, 2005). Необходимо е да се отчетат влиянието на размера на изследваните поглъщащи или разсейващи минерални частици и тяхната морфология върху UV-VIS-NIR спектрите (Web Resources in Geology, University of Toronto Libraries). Намалването на размера на частиците води до отслабване на интензитета на ивиците на поглъщане, като в някои случаи те могат дори да изчезнат. Регистрирането и диагностиката на d-d преходи за атоми на преходни метали позволява идентифициране на електронни преходи, определящи цвета и плеохроизма на някои минерали, както и определяне на тяхната валентност, позиция, координация, заселеност.

Преходът на електрон от по-ниско енергетична орбитала на анион до по-високо енергетична орбитала на катион (анион—катион преход) протича когато електрон от изцяло запълнена p-орбитала на кислороден атом преминава в частично запълнена d-орбитала на атом на преходен елемент. Вероятността за такива преходи в ултравиолетовата област е много голяма, което е причина абсорбцията на светлина в този спектрален диапазон следствие такива преходи да е 10^3 до 10^4 пъти по-висока от тази за d-d преход. За осъществяването на електронен преход от по-ниско енергетична орбитала на катион до по-високо енергетична орбитала на съседен катион (катион—катион или метал—метал преход), е необходимо двата катиона да бъдат в различни валентни състояния и да са близко разположени в краищата на съседни координационни полиедри. Преходът протича при поглъщане на светлина във видимата част на електромагнитния спектър и е с 10^2 до 10^3 пъти по-висок интензитет, отколкото този при d-d преходите (Web Resources in Geology, University of Toronto Libraries). С процесите на пренос на заряд се обяснява цвета на някои минерали и е възможно да се прави идентификация на минерални разновидности.

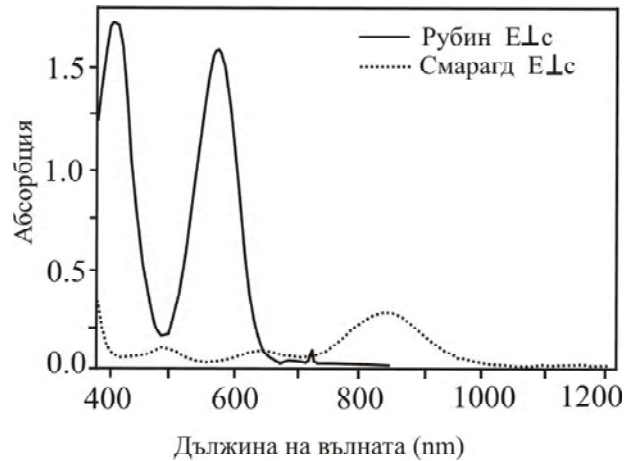
Примери за приложение на UV-VIS-NIR спектроскопията в минералогията

1. Определяне на причините за оцветяването и плеохроизма на някои минерали

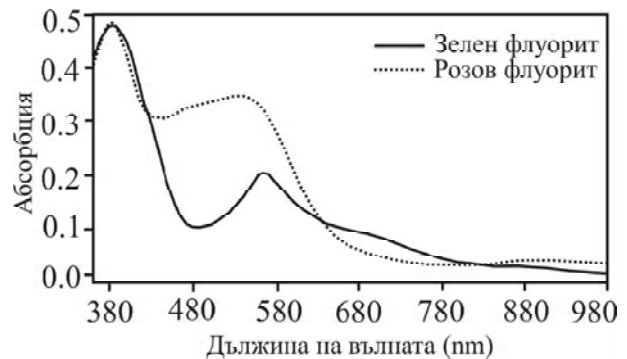
На фиг. 3 са показани спектрите на поглъщане на корунд (разновидност рубин) и на берил (разновидност смарагд), като отделните ивици са резултат от d-d електронни преходи в атоми на Cr^{3+} (Nassau, 1978.). И при двата минерала Cr^{3+} замества Al^{3+} , които са еднакво координирани с осем кислородни атома, образуващи неправилен октаедър, при еднакво разстояние Al-O. При смарагда обаче присъствието на Be и Si изменя структурата му от хексагонална плътно опакованата кислородна мрежа на корунда до по-отворената структура на берила. Смарагдът е с по-силна ковалентна метал—кислородна връзка и с по-ниска електронна плътност, която намалява силата на кристалното поле. Тези разлики в структурата и химичния състав на рубина и смарагда обясняват разликата в оцветяването им, независимо, че и при двата минерала излъчването на светлина е от Cr^{3+} . Съответно, рубинът е оцветен в червено, а абсорбционните линии на Cr^{3+} в смарагда са изместени спрямо линиите на рубина към късовълновата част на спектъра, което променя червеното излъчване в синьо-зелено.

Цветът на някои минерали е резултат от дефекти в кристалната им структура, които създават цветни центрове в минералите. Такъв е случаят с флуорита. При него поглъщането на светлина в определена спектрална област и излъчването ѝ е следствие на възбуждане и излъчване на несдвоен електрон, който не е локализиран в структурата на минерала, а заема позицията на липсващ калциев или флуорен йон (Nassau, 1978).

На фиг. 4 са представени спектрите на поглъщане на зелен и розов флуорит. Цветът на зеления флуорит е резултат от цветни центрове поради включване на итриев и цериеви йони. Ивиците на Y^{3+} са разположени при около 580 и 400 nm, а на Ce — при 714 nm. Оцветяването на розовия флуорит е също следствие наличието на цветен



Фиг. 3. Спектър на поглъщане на рубин и смарагд. Спектрите са за поляризация на светлината, перпендикулярно на кристалографска ос c (по данни от Mineral Spectroscopy Server).



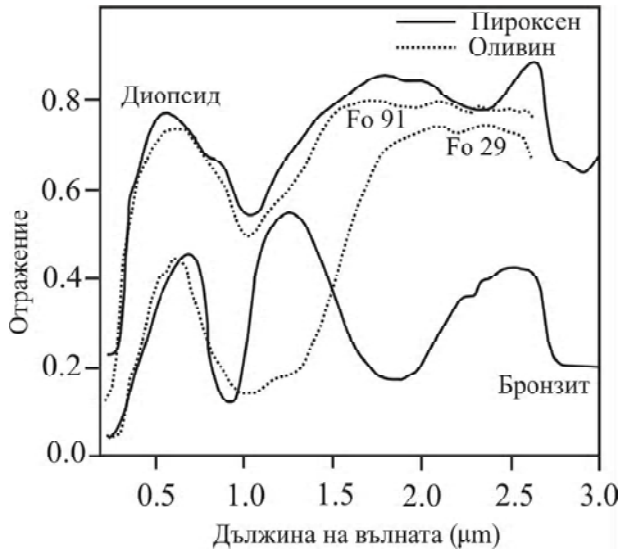
Фиг. 4. Спектър на поглъщане на зелен и розов флуорит (по данни от Mineral Spectroscopy Server)

център при включване на йони на Y^{3+} , чиито ивици на поглъщане са при 485 nm, 400 nm и 580 nm.

По подобен начин е обяснено и оцветяването на аметист и опушен кварц (Nassau, 1978). Радиационно индуцирани цветни центрове определят в някои случаи и цвета на циркона (Nasdala et al., 2003).

Преход на електрон тип неметал—метал е причина за цвета на крокоита (PbCrO_4), който е изграден от йони само със сдвоени електрони — Pb^{2+} , Cr^{6+} , O^{2-} . Съответно, електронен преход се осъществява в йонния комплекс CrO_4^{2-} , който е с ковалентна връзка и възбудени състояния, съответстващи на пренос на електрон от кислорода до метала. Процесът протича при поглъщане на светлина от синята област на спектъра и излъчване на оранжева светлина. Аналогична е причината за оцветяването на ванадинит, шеелит и вулфенит (Nassau, 1978).

Синият корунд съдържа включения от желязо и титан. Двата метала могат да бъдат в различни валентности. Установени са две възможни валентни състояния: а Fe^{2+} и Ti^{4+} или б Fe^{3+} и Ti^{3+} . Енергията на прехода в случай б и прехода от а към б определя поглъщане на светлина от червената част на спектъра и излъчване на син цвят. Виванитът е оцветен в синьо поради окисление на желязото, т. е. преход от Fe^{2+} към Fe^{3+} . Цветът на кордиерита е свързан със същия процес (Nassau, 1978).



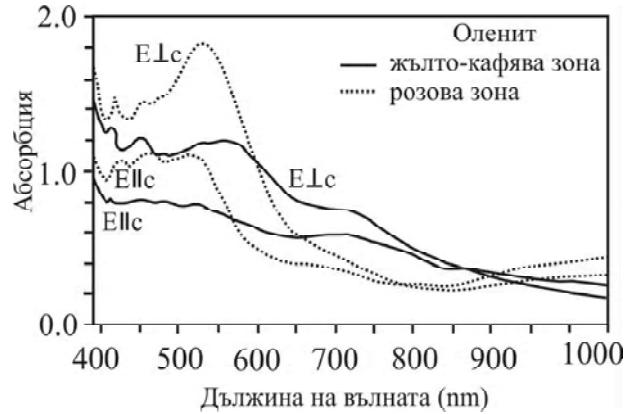
Фиг. 5. Спектър на поглъщане на пироксен и оливин (по данни от Mineral Spectroscopy Server)

Наблюденията върху необичаен плеохроизъм на минералите в поляризирана светлина и изучаването на химичния състав и оптичните спектри на тези минерали са използвани за определяне на влиянието на специфичните геоложки условия върху кристализацията на даден минерал. Наблюдаван е андалузит с необичаен плеохроизъм от жълто до безцветно. С оптична спектроскопия е доказано високо съдържание на V^{3+} и Cr^{3+} (заместват Al в октаедрична позиция) и понижено съдържание на Mn, Fe, Ti и Mg, което е обяснено с наличието на силно редукционни условия по време на кристализацията (Carlson, Rossman, 1988).

2. Определяне на валентността и координацията на преходен метал, включен в минералите

Кристалохимична информация се получава при идентификация на дадена абсорбционна ивица с определен катион, за който е известна кристалографската му позиция. Заемането на определена позиция от металния атом се предсказва коректно от разликите между енергията на стабилизация на кристалното поле (ЕСКП) на възможните заемани позиции, която може да се изчисли въз основа на параметъра на разцепване Δ . Информация за влиянието на изменението на температурата и налягането върху симетрията на позицията на метала също може да се получи директно от промените, възникващи в спектрите на поглъщане (Putnis, 1992; Williams, 1995; Andrut et al., 2004; Geiger, 2004; Wildner et al., 2004).

UV-VIS-NIR спектроскопията е прилагана успешно за доказване на присъствието на дву- и тривалентно желязо в турмалин, както и за определяне на позицията на тези йоните в структурата му. Широките спектрални ивици при 1100 nm и 700 nm, които се наблюдават в спектрите на турмалина при поляризация на светлината успоредно на оста c , се приписват на Fe^{2+} (присъствието на тези ивици е използвано от Tagan, Rossman, 2002) като индикатор за наличие на 0,3 wt% FeO в изследваните турмалини). Тези автори използват интензивната спектрална ивица при 486 nm с рамо при 545 nm като индикатор за наличие за Fe^{3+} в Y позиции, докато ивицата при 540 nm е приписан на Fe^{3+} в Z позиция. Въз основа на тези данни е



Фиг. 6. Спектър на поглъщане на манганов турмалин. Спектрите са за поляризация на светлината, перпендикулярно и успоредно на кристалографска ос c (по данни от Ertl et al., 2003).

изчислено, че в изследвания в цитираната работа турмалин (дравит) Fe^{3+} съставлява 90% от общото желязо.

3. Определяне на заселеността на дадена позиция в минералите с атом на преходен метал и диагностициране на някои минерали

Данни за заселеността на дадена позиция в минерали се получават при експериментално установена връзка между интензитета на абсорбционната ивица и съдържанието на даден елемент в дадена позиция. Такива данни предоставят информация за съдържанието на преходния метал върху оптичните свойства и става възможно диагностициране на минерали от някои изоморфни редове. Чрез този метод е определено количеството Fe^{2+} в минерали от групата на пироксените и оливините (фиг. 5). Както се вижда, с изменението на количеството Fe^{2+} се изменя кристалното поле и степента на разцепване на d-орбиталата му и съответно се изменя и абсорбцията на светлината в различните минерали — спектралните ивици променят формата и позицията си, което прави спектрите на поглъщане на Fe^{2+} характеристични за съответните минерали.

Използвайки този метод Ertl et al. (2003) са определили ивиците на поглъщане на Mn^{2+} и Mn^{3+} в манганови турмалини (оленин) (фиг. 6). Показано е, че розовият цвят в някои от зоните на растеж се дължи на присъствие на Mn^{3+} , тъй като ивиците му в тези зони са много по-интензивни, отколкото в зоните с жълто-кафяв цвят. Направен е опит за определяне на съотношението Mn^{3+} спрямо общото количество манган в образците. Резултатите показват, че в розово оцветените зони съдържанието на Mn^{3+} е 8,2% от общото количество манган.

Както се вижда от това кратко изложение, оптичната спектроскопия в UV-VIS-NIR спектралната област се явява мощен метод за изследване на причините за оцветяването и плеохроизма, за определяне на валентността, позицията, координацията и заселеността на преходни метали в най-разнообразни минерали. Този метод става все по-чувствителен и широко приложим с излизането на пазара на нови класове спектрофотометри с високи експериментални възможности и мащабни софтуерни бази данни.

Литература

- CHP — Optical Spectroscopy. <http://www.chem.vt.edu/chem-ed/optics/selector/spectrom.html>
- Mineral Spectroscopy Server — California Institute of Technology, Pasadena, California, USA (G. Rossman), including mineral database files. <http://minerals.gps.caltech.edu/>
- Web Resources in Geology, University of Toronto Libraries. <http://www.library.utoronto.ca/earth/Mineralogy.htm>
- Andrut, M., M. Wildner, Cz. Z. Rudowicz. 2004. Optical spectroscopy in geosciences. Part II: Quantitative aspects of crystal fields. — In: Beran, A., E. Libowitzky (Eds.). *Spectroscopic Methods in Mineralogy/EMU Notes. Mineral.*, 145—188.
- Carlson, W., G. Rossman. 1988. Vanadium- and chromium-bearing andalusite: Occurrence and optical-absorption spectroscopy. — *Am. Mineral.*, 73, 1366—1369.
- Ertl, A., J. Hughes, S. Prowatke, G. Rossman, D. London, E. Fritz. 2003. Mn-rich tourmaline from Austria: Structure, chemistry, optical spectra and relations to synthetic solid solution. — *Am. Mineral.*, 88, 1369—1376.
- Geiger, C. 2004. An introduction to spectroscopic methods in the mineral sciences and geochemistry. — In: Beran, A., E. Libowitzky (eds): *Spectroscopic Methods in Mineralogy/EMU Notes. Mineral.*, 1—42.
- Nasdala, L., M. Zhang, U. Kempe, G. Panczer, M. Gaft, M. Andrut, M. Plotze. 2003. Spectroscopic methods applied to zircon. — *Rev. Min.*, 53, 425—467.
- Nassau, K. 1978. The origins of color in minerals. — *Am. Mineral.*, 63, 219—229.
- Putnis, A. 1992. Spectroscopic methods. — In: *Introduction to Mineral Sciences*. Cambridge Univ. press, 81—120.
- Taran, M., G. Rossman. 2002. High-temperature, high-pressure optical spectroscopic study of ferric-iron-bearing tourmaline. — *Am. Mineral.*, 87, 1148—1153.
- Wildner, M., M. Andrut, Cz. Z. Rudowicz. 2004. Optical spectroscopy in geosciences. Part I: Basic concepts of crystal field theory. — In: Beran, A., E. Libowitzky (Eds.). *Spectroscopic Methods in Mineralogy/EMU Notes. Mineral.*, 93—143.
- Williams, Q. 1995. Infrared, Raman and optical spectroscopy of earth material. — *Min. Phys. and Crystall. A handbook of Phys. Const.*, 291—302.

Биляна В. Костова
ЦЛМК „Акад. Иван Костов“, БАН