

Геол. ап. Балк. пол. Ann. Geol. Penins. Balk.	61	1	349-367	Београд, децембар 1997 Belgrade, Decembre 1997
--	----	---	---------	---

УДК 549.08

Оригинални научни рад

ИСПИТИВАЊЕ ПОРЕКЛА БОЈЕ МИНЕРАЛА И СТЕНА

од

Миховила М. Логара* и Весне Похарц-Логар*

Основне методе аналитике и спецификације боје минерала као и теорије неопходне за интерпретацију резултата наведене су у овом раду. Уз то, приказано је и неколико примера, којима су обухваћени идиохроматски и алохроматски тип боје, проучених од стране аутора. Дато је поређење експерименталних резултата Cr- каолинита и пимелита са предвиђањима теорије лигандног поља.

Кључне речи: боја, минерали, спектрофотометрија, лигандно поље.

УВОД

У другој половини XX века појавио се велики број чланака о пореклу боје минерала. Развој електронике, па тиме и спектрофотометрије, ставио је истраживачима на располагање суштинску технику мерења, експерименталну базу истраживања боје минерала. При томе не губимо из вида чињеницу да теоријски концепт порекла боје почива на физици атома и физици чврстог тела, те се проучавање боје минерала сврстава у област физике минерала.

Повод за писање овог текста потиче од чињенице да је боја минерала важна физичка особина, значајна за научноистраживачки рад али и за примену минералних сировина. Чињеница је, такође, да чланака оваквог типа у нашој геолошкој литератури нема, па аутори сматрају да би текст под овим насловом био радо читан. Поред тога, намера је да се изношењем методике истраживања порекла боје као и резултата постигнутих у свету а и код нас, да основна информација потребна онима који ће се у свом раду дотичати ове теме.

ПОРЕКЛО БОЈЕ МИНЕРАЛА

Боја неког тела настаје као резултат селективног апсорбовања енергија видљивог подручја електромагнетног спектра (380 до 780 nm или 26316 до 12820 cm^{-1}). Неапсорбована подручја видљивог дела спектра бивају рефлектована или трансмитована а резултат опажамо као боју тела. Стога, испитивање порекла боје минерала мож се поделити у три фазе:

* Рударско-геолошки факултет, Бушина 7, Београд.

- 1) Мерење апсорпционог спектра минерала
- 2) Спецификација боје минерала.
- 3) Интерпретација апсорпционог спектра

1) **Мерење апсорпционог спектра минерала.** Пошто боја настаје као резултат селективне апсорпције у видљивом делу спектра, испитивање њеног порекла почиње мерењем апсорпције у том таласном подручју. Област таласних дужина (λ , nm) изражава се и преко таласног броја $\bar{\nu}$ (cm^{-1})= $10^7/\lambda(\text{nm})$ јер је $E=h\bar{\nu}$ с. Најчешће је неопходно мерења проширити и на блиско инфрацрвено а и ултраљубичасто подручје. Базични инструмент је монохроматор са довољно широким таласним опсегом, заједно са уређајем за детекцију и регистрацију. Даљи поступак зависи од врсте и облика материјала који се испитује. На располагању за то имамо неколико метода.

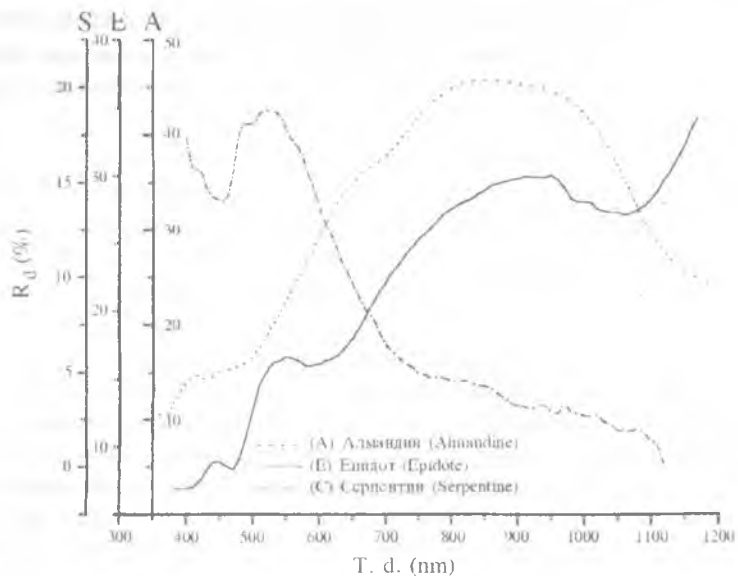
а) Трансмисиона мерења. Примењују се на плочицама, кристалним пресецима или микроскопским препаратима. Вредност апсорпције добија се из Беровог закона: $I=I_0e^{-\epsilon c t}$; где је I – интензитет пропуштеног светла, I_0 – интензитет упадног светла, ϵ – коефицијент апсорпције, c – концентрација и t – дебелина кристалног пресека. Могућа су мерења на поларизационом микроскопу уз употребу теодолитног сточића како би се поставио одређени вибрациони смер. За ову врсту рада неопходна је адаптација комерцијалних инструмената (Burns, 1970; Taran and Nazarov, 1982; Logar, 1989). Анализа апсорпционих кривих у два или три оптичка правца, омогућава интерпретацију структурних детаља катјонског положаја јер се из промене интензитета апсорпције открива привилеговани правац електронског прелаза.

б) Дифузна рефлексија. Врло је чест случај испитивања ситнозрних минерала када трансмисиона мерења нису могућа. То је такође случај и са крупнијим примерцима који расејавају светло било због специфичне грађе агрегата или оптичких дефеката. Прашкasti узорак излаже се монохроматском зрачењу у интеграционој сфери која скупља искључиво дифузно рефлектовано светло. Аналогича са трансмисионим спектрима изражена је кроз теорију Кубелка – Мунк (Wendlandt and Hecht, 1966). Референтни стандарди су пресовани MgO или BaSO₄. На сл. 1 приказани су спектри дифузне рефлексије неких минерала.

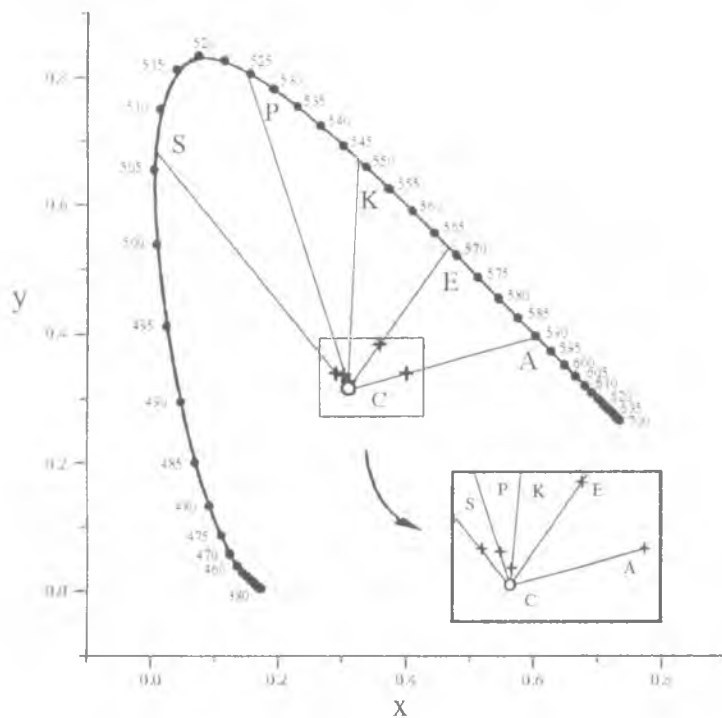
в) Мерење огледалске рефлексије примењује се код непровидних "металичних" минерала. За крупне примерке користи се систем огледала, монтиран на спектрофотометру, којим се постиже угао упадног и рефлектованог светла испод 10°. Рефлексија са ванредно малих кристала може се мерити на поларизационом рефлексионом микроскопу уз употребу одговарајућих стандарда. (Pillet, 1977). Индекс преламања (n) и коефицијент апсорпције (k) повезани су са рефлексијом (R) релацијом:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

2) **Спецификација боје минерала.** Различита индивидуална способност разликовања боја чини визуелну процену крајње непоузданом. Тежња да се боја неког тела измери и изрази бројном вредношћу остварена је 1931 г. када је СИЕ (Commission international de l'eclairage) стандардизовала поступак. Он се заснива на принципу да свака боја може бити одређена мешавином неке три друге. Било је потребно усвојити три такве компоненте али и илуминаторе стандардне дистрибуције енергија (Wendlandt and Hecht, 1966). Количине компоненти у мешавини која представља неку боју, називају се тристимулусне вредности. Велики практични значај постигнут



Сл. 1. Спектри дифузне рефлексије алмандина, епидота и серпентина.
 Fig. 1. Diffuse reflectance spectra of almandine, epidote and serpentine.



Сл. 2. Дијаграм хроматичности. Крстићи су координате боје алмандина (А), епидота (Е), Сr-каолиита (К), пимелита (Р) и серпентина (S). С је стандардни осветљивач (CIE).

Fig. 2. Chromaticity diagram. Crosses are color coordinates of almandine (A), Epidote (E), Cr-kaohiute (K), piemelite (P) and serpentine (S). C is standard source (CIE).

је увођењем просте релације између трестимулусних вредности и хроматичних координата (x, y), што је омогућило приказивање боја на дводимензионалном дијаграму. На сл. 2 приказан је дијаграм хроматичности са тачкама које представљају боју неколико минерала. На кривој нанесене су вредности чистих спектралних боја ($p_c = 100\%$) а у централном делу налази се стандардни осветљивач C (бела тачка, $p_c = 0\%$). Пресек спектралне криве са линијом која спаја C са репрезентативном тачком минерала јесте, доминантна таласна дужина, (d_c , у nm), боје минерала а њена чистоћа, (p_c у %) мера је удаљености репрезентативне тачке дуж ове линије, од беле тачке према спектралној боји. Ове величине у непосредној су вези са перцепцијом боја тако да d_c одговара осећању нијансе а p_c zasiћености боје. Једна од стандардних компоненети има исти облик спектралне расподеле као и крива стандардне релативне сјајности те се као резултат прорачуна добија поред хроматичних координата и средња рефлективност или трансмисивност. Плотност прорачуна у великој мери превазиђена је применом електронског рачунара. Овај поступак користи се у контроли квалитета минералних сировина. Поне се одређује степен белине прописан стандардима за минерална пушила. Спецификација боје непровидних минерала важна је дијагностичка карактеристика код микроскопских оскултација па је формирана база података за одређивање минерала на тој основи (Gerlitz et al, 1989; Logar i Svetkovic, 1991).

3) **Интерпретација апсорпционог спектра** Узрок апсорбовања у подручју видљивог дела спектра последица је интеракције фотон – електрон и зато се ови спектри називају електронским. У зависности од локације електрона у структури минерала примењују се три физичке теорије: кристалног (лигандног) поља, молекулских орбитала и енергијских зона. Детаљан приказ ових теорија може се наћи код Марфунина (1974) а специјализована подручја и код других аутора према наводи-ма у даљем тексту.

Поред тога, боја може настати као резултат феномена физичке оптике (дисперзија, расејавање, интерференција и дифракција) проузрокованих специфичним хабитусом, целовитићу и грађом агрегата.

Теорија кристалног поља (ТКП). Веома распрострањен узрок боје код минерала јесте садржај елемената са делимично попуњеним d–орбиталама (V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni i Cu) и ређе f–орбиталама (актиниди и лантаниди). Пет d–орбитала енергијски су једнаке код слободног јона. Ако се он нађе у структури кристала са претежно јонском везом, d–орбитале ће доћи под утицај електростатичког поља ("кристалног поља") анјона који окружују метални јон. У зависности од симетрије поља долази до енергијске сепарације d–орбитала. У најпростијем случају (поље октаедарске симетрије) формирају се две групе орбитала, три на нижем (T_{2g}) и две (E_g) на вишем енергијском нивоу. Код елемената где оне нису потпуно попуњене, или немају по један електрон у свакој од њих, електронски прелаз $T_{2g} \rightarrow E_g$ постаје вероватан, уколико му се доведе одговарајућа енергија. Врло често, потребна енергија налази се у видљивом подручју електромагнетног спектра. Другим речима, ако се кристал описаних особина, изложи светлости, један њен део биће апсорбован због ексцитације електрона а преостали неапсорбовани део спектра произвешће ефекат који опажамо као боју објекта. Величина енергијске сепарације (Dq) теоријски је предвидљива (Tanabe and Sugano, 1954) а за рачунања у конкретним случајевима постоје развијени поступци (Lever, 1968). Мерењем спектралне апсорпције, вредност Dq се експериментално одређује а енергије апсорпционих мак-

симума упоређују са теоријским, ради добијања потпуне слике о конфигурацији прелазног јона и симетрији лигандног поља у структури минерала. ТКП се примењује код минерала са претежно јонским типом везе. Стога, са успехом се користи за интерпретацију спектра силиката (Burns, 1970).

Центри обојености. Неспарени електрони не морају неизоставно бити лоцирани на прелазном елементу. Под извесним околностима он се може налазити на кристалном дефекту, као што је шупљина. Настанак празних простора у кристалу може наступити под утицајем спољњег енергијског поља (радијација). Ако је електрон заузео празан простор тада настаје "електронски" центар обојености, али ако је електрон испуштен са места где треба да је електронски пар онда имамо "шупљину" као центар обојености. Пример је пурпурни флуорит, где место испуштеног F^- заузима електрон, јер се принцип неутралности кристала мора одржати. Електрон у шупљини може имати различита енергијска стања, аналого описаним раније. На сличан начин, уласком Al^{3+} на место Si^{4+} у структуру кварца, јавља се електрон у вишку на суседном кисеонику. Он може бити избијен радиоактивним зрачењем, тако да уместо електронског пара сада остаје "шупљина" са једним неспареним електроном који може имати различита енергијска стања. То је узрок боје морiona (Nassau and Prescott, 1977), такође, аметиста или цитрина, али са Fe^{3+} уместо Si^{4+} (Nassau, 1978).

Теорија молекулских орбитала (ТМО). Ова теорија примењује се када неспарени електрон није лоциран искључиво на једном јону већ је његов положај вероватан на орбиталама два суседна јона. Енергије прескока електрона, или пренос наелектрисања, са орбита једног на орбиту другог јона, зависи од степена ковалентности везе али пре свега од врсте јона. Тако, могући су преноси наелектрисања метал (Me)–метал, метал–неметал (Не) и неметал–неметал. Me–Me пренос наелектрисања приписује се боја неких минерала. Плава боја сафира потиче од $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$ преноса наелектрисања. Много чешћи случај $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, познат је код вивијанита и значајан је за његову боју. Када је свеж, садржи само Fe^{2+} и безбојан је. Оксидацијом Fe^{2+} прелази у Fe^{3+} и пренос наелектрисања постаје могућ преко (ОН) моста између Fe јона. Енергија овог прелаза налази се у црвеном подручју спектра те се као резултат јавља дубока плава боја. Пренос наелектрисања, међутим, није увек лако идентификовати (Mattson and Rossman, 1987).

Me–Не пренос наелектрисања најчешће је заступљен код минерала са гвожђем ($Fe^{3+} \rightarrow O^{2-}$), интензивном траком са апсорпционим максимумом у УЛБ области. Пошто је њен интензитет велики, апсорпција захвата видљиви део спектра и даје минералима жути, наранџасту или црвену боју, зависно од концентрације Fe^{3+} . Минималне количине гвожђа у минералима изазивају појаву ове траке која производи жути фон, непожељан код минералних сировина које се користе у керамичкој или грађевинској индустрији. На њу могу бити суперпоширане апсорпционе траке кристалног поља са додатним ефектом на боју минерала.

Теорија енергијских зона. Има значај код испитивања порекла боје непровидних минерала, углавном сулфида и сулфосоли, самородних метала, арсенида, телурида итд. Овде, међутим, спадају и самородни неметали угљеник и сумпор. У структури неких минерала неспарени електрони нису везани за јоне или дефекте већ се слободно крећу кроз кристал. Отуда и проводничке особине које минерале сврставају у проводнике или полупроводнике. У проводнике спадају самородни елементи и природне легуре а у полупроводнике многи минерали из групе сулфида (галенит, пирит, сфалерит итд.) и самородних метала (дијамант, сумпор).

У металима, електрони поседују велику покретљивост, одакле потичу изузетна електрична и термичка проводност. У енергијском смислу они су једнаки па су појединачни енергијски нивои електрона проширени на траке или енергијске зоне. У већини метала постоји једна когнитивна енергијска зона проширена до високих енергија али је у њој густина стања која могу имати побуђени електрони, различита. Површина таквих метала апсорбује светлост било које енергије за ексцитацију електрона. Већи део светла тренутно је реемитован повратком електрона у основно стање, чиме се производи метални сјај. Ефикасност овог процеса није иста за све енергије код свих метала, што има као резултат различиту боју. Повезивање облика енергијске зоне са бојом метала веома је комплексан захват.

Минерали са претежно ковалентном или ковалентно – металном везом, имају ограничену покретљивост електрона на две енергијски раздвојене зоне. Нижеенергијска назива се валентном а вишеенергијска проводном зоном. Између њих налази се интервал енергија у коме ни једно стање електрона није дозвољено а назива се *енергијски процеп* (E_g). Енергије испод E_g кристал неће апсорбовати а изнад E_g биће апсорбоване за електронски прелаз из валентне у проводну зону. Јасно је да ширина E_g веома утиче на боју минерала. Овакву структуру поседују сулфиди: галенит, сфалерит, шприт, цинабарит итд; затим, самородни неметали као дијамант и сумпор. Ако је E_g испод енергије видљиве светлости, онда је цела видљива светлост апсорбована и минерал има тамно–сиву или црну боју (галенит). Минерали уског E_g имају полупроводничке особине и вештачки кристали на тој основи у најширој су употреби као елементи у електронници (сплицијумске диоде, транзистори, фотоелементи, итд.) без којих се савремени свет више не може замислити. Ширина енергијског процеса зависи од елемената–примеса. Код сфалерита $E_g=3.64 \text{ eV}$, т.ј. 340 nm па је чист сфалерит безбојан (то је могуће код вештачких кристала). Природни сфалерит врло ретко је без примеса па је E_g померен према нижим енергијама. Наранџасти и црвени сфалерит имају сужен енергијски процеп у области 2.42 до 2.18 eV (510 до 565 nm) захваљујући примесам Sn, Cu, In и Ga (Платонов, 1976). Апсорпција проузрокована Fe^{2+} , које је чест и обилан састојак сфалерита, маскира ефекат других јона, дајући сфалеритима жуту до потпуно црну боју.

Феномени физичке оптике. Ова област обухвата узроке боје минерала који нису у вези са интеракцијом фотон – електрон. Тако настала боја може дати изузетну лепоту минералу али је њено порекло без конотације са хемијским саставом и структуром минерала. Овде спадају појаве боје проузроковане расејавањем, интерференцијом и дифракцијом.

Боју изазвану расејавањем светла колоидним честицама срећемо код неких опала и стога се често назива опалесценција. Преливи боје које запажамо код борнита, резултат су интерференције у танком филму насталом површинском алтерацијом минерала. То је типична псеудохроматска боја.

Познато преливање дубоких плавих тонова код лабрадора потиче од дифракције на ламеларној грађи. Bolton et al. (1966) нашли су врло добро слагање експерименталних резултата са теоријским моделом дифракције лабрадора. Изгледа да се ова теорија успешно може применити и на другим плагиокласима који показују ефекат призације.

СИСТЕМАТИКА ПОРЕКЛА БОЈЕ МИНЕРАЛА СА ПРИМЕРИМА

Мада постоје и друге, Ферсманова (Ферсман, 1936) класификација боје минерала још увек је актуелна и своди се на три типа: иднохроматску, алохроматску

и псеудохроматску. Иако се њој има шта замерити, добра јој је страна што истиче појам карактеристичне боје и на тај начин задржава везу са визуелном представом о минералу као природном продукту која се стиче посматрањем у природи или збирци и проучавањем систематике. Друге класификације боје минерала (Марфу нин, 1974; Платонов, 1976) базиране на типу оптичког спектра знатно су прецизније и стога прихватљиве као наредни корак систематике боје минерала. Примери боја минерала које ћемо овде навести, могу се класификовати као идиохроматска и алохроматска. Њихова боја проузрокована је електронским прелазима међу, кристалним пољем, раздвојеним d–орбиталама јона прелазних метала. Псеудохроматска се односи на површинске промене минерала и неће овде бити даље разматрана.

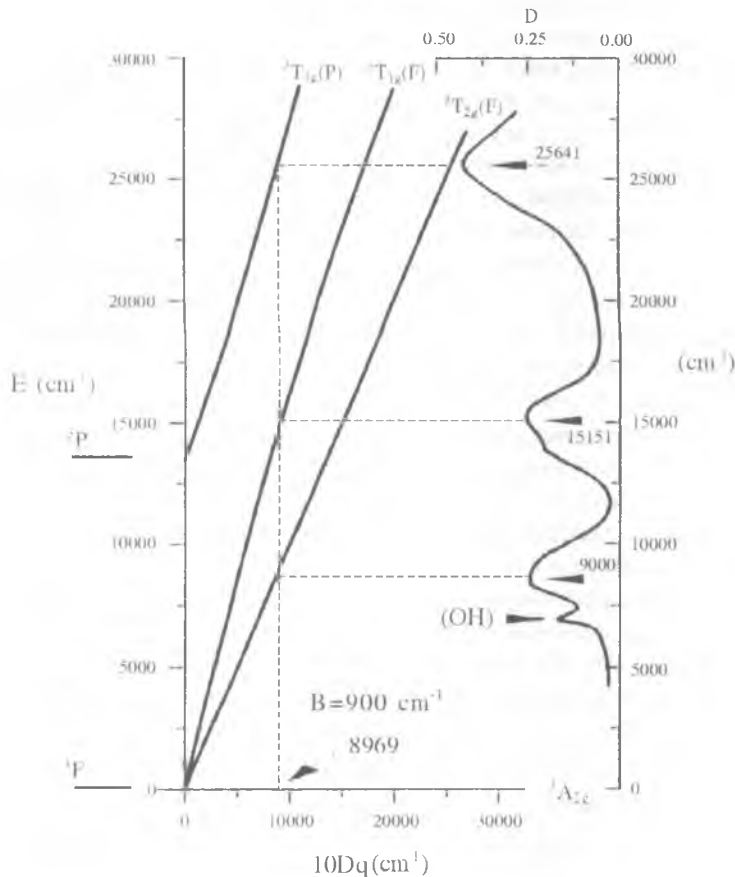
Спектри минерала приказани на сл. 1 добијени су методом дифузне рефлексије употребом компјутеризованог спектрофотометра BECKMAN DU са интеграционом сфером за област 350 до 1200 nm и Perkin Elmer λ 9 за подручје 350 до 4000 nm (за шимелит). Као референтни стандард коришћен је MgO.

Боја идиохроматског типа. У ову групу спадају минерали чија боја зависи од глобалног хемијског састава и типа међуатомских веза. Боја ових минерала је карактеристична и мења се у случају њихове деструкције.

Гранати су силикати са бојом идиохроматског типа која варира у зависности од њиховог хемијског састава, т.ј., врсте граната. Боја граната зависи од неколико елемената у њиховом саставу (Manning, 1967, 1969; Köhler and Amthauer, 1979): Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn, Cr. Обично је између жуте и црвене и тада потиче од гвожђа. Структура *граната* састоји се независних SiO_4 тетраедара распоређених тако да између њих остаје простор октаедарске и хексаедарске координације за смештај катјона. Тривалентни катјони (Al, Fe) заузимају октаедарске а двовалентни (Fe, Mg, Mn) хексаедарске. У структури *алмандина* Fe^{2+} ($3d^6$) заузима хексаедарске положаје у окружењу кисеоника што производи специфичну сепарацију d–орбитала имајући за последицу низ апсорпционих трака у блиском инфрацрвеном подручју које се могу искористити као дијагностичке (Грум–Гржимаило и др., 1954.) На сл. 1 приказан је спектар црвеног *алмандина* из Пештана (Похарц и др., 1977) са спецификацијом боје на сл. 2.

Епидој је карактеристичан по зеленожутој боји (сл. 2). Под микроскопом је полихрончан. Спектар *епидоја* са Жељина (Логар и др., 1996) има четири апсорпциона максимума, на 410, 471, 606 и 1053 nm (сл. 1). У спектрима минерала који садрже Fe^{3+} у октаедарској координацији обично се јављају три апсорпциона максимума. Високоспинска конфигурација у којој се Fe^{3+} налази у епидоту а најчешће и код других силиката, производи у октаедарском кристалном пољу секстетно основно стање (${}^6A_{1g}$) и четири кватетна побуђена ${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$, 4E_g и ${}^4A_{1g}$. Два последња нису енергијски раздвојена у правилном октаедарском пољу. Положаји у којима Fe^{3+} замењује Al у структури епидота окружени су са шест кисеоника, који формирају псеудооктаедарско поље знатно снижене симетрије. Стога, настаје додатна енергијска сепарација d–орбитала, па се у спектру *епидоја* може очекивати повишен број апсорпционих трака. С друге стране анизотропија кристалног поља чини интензитет неких од прелаза зависним од правца (вибрационог смера). Ово је узрок полихроизма. Спектар дифузне рефлексије *епидоја* са Жељина може се интерпретирати на бази Fe^{3+} на начин како је то учинио Burns and Strens (1967), али је за потпуну анализу потребан трансмисиони спектар у поларизованом светлу.

Серпентински минерали најчешће су зелени (сл. 2). Спектар једног *серпентинског* минерала (Logar and Pavlović, 1979) приказан је на сл. 1. Порекло њихове боје везано је за мале количине гвожђа (1–3%) у оба валентна стања, које у октаедарском листу замењује Mg. при чему $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{4+}$ електронски прелаз има одлучујућу улогу. Интерпретација спектра посебно је сложена због доприноса расејавања које потиче од текстуре. Компактни жични *серпентински* минерали, наиме, кристалографски су агрегати, израђени од зрна димензија реда величине таласне дужине видљивог подручја спектра. Стога, коефицијент расејавања има изразиту зависност од таласне дужине те различито утиче на интензитет апсорбовања у појединим деловима спектра. Боја *серпентинских* минерала својеврсна је комбинација кристалохемијских карактеристика и феномена физичке оптике (Логар и др., 1994).

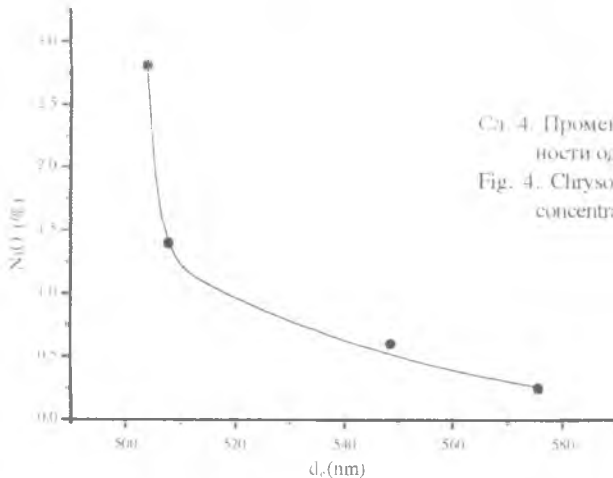


Сл. 3. Сагласност спектра пимелита (десно) са дијаграмима енергијских нивоа Ni^{2+} у октаедарском кристалном пољу. D је оптичка густина а B је Раков параметар. Стрелицама су означени апсорпциони максимуми.

Fig. 3. Accordance of pinelite spectra (right) with the energy levels diagram of Ni^{2+} in tetrahedral ligand field. D - optical density and B - Racah's parameter of the crystal field. Absorption maximum are marked with arrows.

Спектар чистог *пимелита* на основу кога је идентификован као пигмент у *хризопразу* (видети даље у тексту), приказан је на сл. 3 (десна страна). На њему се уочавају

три изразита апсорпциона максимума означена стрелицама. *Пимелиит* је триоктаедарски 2:1 филосиликат из групе *шалка*. Изоструктуриран је са *керолиитом* али садржи више Ni од Mg и по хемијском саставу је $(\text{Ni,Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$. Јон Ni^{2+} има конфигурацију $3d^8$ из које проистичу основно стање 3F и четири побуђена од којих нас занима 3P . Када се Ni^{2+} налази у октаедарском листу филосиликата ова два стања подвргнута су даљој енергијској сепарацији (Dq) под утицајем силе кристалног поља према дијаграму на сл. 3. Терм 3F трансформише се у три енергијска нивоа који се према теорији група означавају са $^3A_{2g}$ (основно стање, нулти енергијски ниво), $^3T_{2g}$ и $^3T_{1g}$ који зависе од силе КП сагласно дијаграму на сл. 3. Терм 3P прелази у $^3T_{1g}$ а његова зависност од Dq такође је представљена кривом на сл. 3. Узајамни положај кривих зависи од Раковог параметра међуелектронског одбијања B . Између основног стања $^3A_{2g}$ и 3T енергијских нивоа, могућа су три електронска прелаза чије енергије одговарају апсорпционим максимумима. Хоризонталне испрекидане линије повезују апсорпциони пик са кривом одговарајућег прелаза. Сва три пресека морају се паћи на вертикалној правој чији пресек са апсцисом даје енергију раздвајања d -орбитала кристалним пољем. Сагласност експериментално одређених вредности електронских прелаза за Ni^{2+} у *пимелииту* са теоријским пађена је рачунски за $B=900 \text{ cm}^{-1}$. Енергија раздвајања T_{2g} и E_g орбитала, $10 Dq$, износи 8968 cm^{-1} . Раков параметар B и $10 Dq$ сагласне су за Ni^{2+} у октаедарској координацији (Manceau et al., 1985).

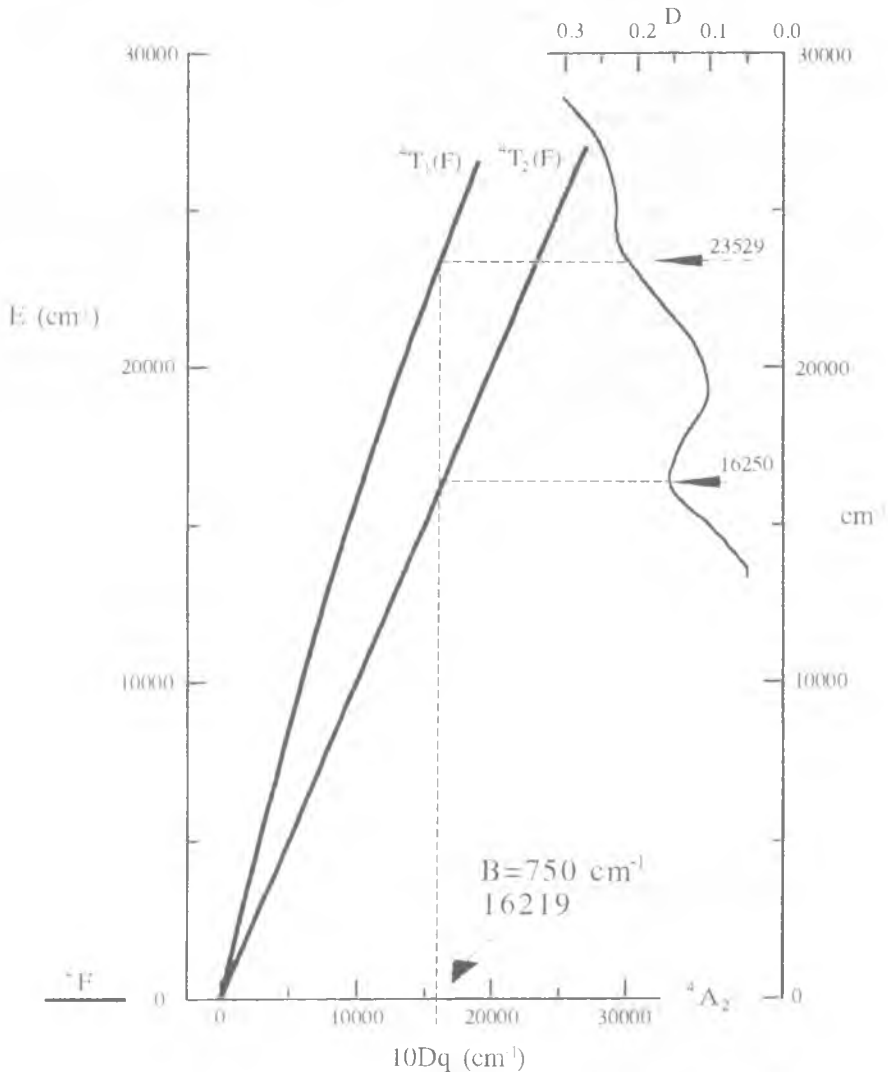


Сл. 4. Промена боје хризопраза Главике у зависности од концентрације NiO, т.ј., пимелита
Fig. 4. Chrysoprase Glavica hue dependence of NiO concentration (pimelite content).

Боја алохроматског тина. Јавља се код неких минерала под посебним околностима. То је најчешће садржај неког елемента у малим количинама или другог фино диспергованог минерала у минералу домаћину.

Хризопраз из Главике (Maksimović et al., 1991; 1994) је од примерка до примерка зелене до жуте боје. Носилац обојења је у њему фино дисперговани пимелит чија концентрација се може пратити анализом Ni. Када се доминантна таласна дужина d_c (nm) упореди са садржајем Ni (сл. 4), запажа се опадање d_c према зеленом подручју са повећањем садржаја Ni. Када се достигне вредност од око 510 nm даљи пораст Ni веома мало утиче на нијансу боје, већ само на повећање чистоће боје. Ово је објашњено присуством хидроксида гвожђа (око 0.1%) које даје слабо жућкасто обо-

јење. Мала количина *шмелиџа*, односно Ni, недовољна је да "покрије" ово обојење па се боја мења од жуте према зеленој са повећањем садржаја *шмелиџа* док се не достигне гранична вредност од 1.4 % NiO. Изнад ње, повећање концентрације NiO (односно *шмелиџа*) практично не утиче на промену боје (d_c) већ на повећање њене zasiћености.



Сл. 5. Сагласност спектра Cr каолинита (десно) са дијаграмом енергијских нивоа Cr^{3+} у октаедарском кристалном пољу. Ознаке као на сл. 3.

Fig. 5. Accordance of Cr kaolinite spectra (right) with energy levels diagram of Cr^{3+} in octahedral ligand field. Marked as on Fig. 3.

Каолинит и *дикит* из Теслића (Максимовић и Логар, 1979, Maksimović et al., 1981) садрже око 0.4 % Cr. У структури *каолинит*, највероватнији положај

који може заузети Cr^{4+} jeste у октаедарском листу где би заменио Al^{3+} . Ови положаји налазе се у окружењу четири ОН групе и два вршина кисеоника из тетраедарског листа. У првој апроксимацији, узимамо их као правилне, без снижења симетрије.

Из електронске конфигурације слободног јона Cr^{4+} , $3d^2$, проистичу термови основног стања ${}^4\text{F}$ и шест побуђених чије су енергије изнад посматране експерименталне области. У октаедарском пољу, терм ${}^4\text{F}$ раздваја се на три: основно стање ${}^4\text{A}_{2g}$ и два побуђена, ${}^4\text{T}_{1g}$ и ${}^4\text{T}_{2g}$ што је приказано на дијаграму енергијских нивоа на левој страни сл. 5. У испитivanoј спектралној области јављају се код *Cr-каолинита* два апсорпциона максимума (десна страна сл. 5). Они су идентификовани као:

$${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g} = 10Dq = 16284 \text{ cm}^{-1} \text{ и } {}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g} = 23529 \text{ cm}^{-1}.$$

Сагласност са дијаграмом енергијских нивоа рачуната је методом пробе и грешке а постиже се за $B=750 \text{ cm}^{-1}$, када је $10 Dq=16219 \text{ cm}^{-1}$. Тиме доказујемо присуство Cr^{4+} јона у структури *каолинита* где замењује Al^{3+} у октаедарским положајима. Селективна апсорпција која настаје као последица, проузрокује зеленкасту боју *каолинита* према спецификацији датој на сл. 2.

ПОРЕКЛО БОЈЕ СТЕНА

Минерал је саставни део стене и ако поседује својство селективног апсорбовања у видљивом делу спектра, онда он представља пигмент у стени. Боја стене, другим речима, последица је садржаја минерала који имају поменућу особину. Колективно дејство више различитих минерала начелно је субтрактивно. Међутим, зависно од текстуре (величине зрна), може произвести и различите визуелне ефекте. Уз одсуство методике, терминологија која се среће у неким чланцима који претендују да анализирају порекло боје природних материјала, није одговарајућа. Термин "генеза" (Јовановић, 1995) када се мисли на њено порекло, није уобичајен, јер се он у геолошкој литератури користи за опис физичко-хемијских услова за које се сматра да воде стварању минерала. Ако се већ бавимо "генезом" (требало би пореклом) боје онда треба имати у виду да боја није геолошка категорија већ физичка особина чије порекло лежи у интеракцији минерала са енергијама из видљивог дела електромагнетног спектра. Истраживање генезе минерала-пигмента представља такође, интересантну проблематику. Претходно је, наравно, неопходно идентификовати минерал-пигмент. Према томе истраживање порекла боје стене састоји се у испитивању боје конституентних минерала.

ЗАКЉУЧАК

Анализа боје минерала и кристала уопште, у основи је интерпретација апсорпционог спектра узорка. Изузетак су релативно ретки случајеви када је боја проузрокована феноменима физичке оптике. Апсорбовање неке енергије из електромагнетног спектра последица је њеног утрощка за побуду електрона из структуре минерала, да пређе на виши енергијски ниво. У зависности од структуре материјала примењују се различите теорије за опис интеракције фотон – електрон. Геометрија структуре је неопходна основа, па се тумачење спектра веома добро комбинује са подацима рендгенске структурне анализе. С друге стране, структурни положај мале количине прелазног елемента, врло је тешко детектовати рендгенском дифракцијом док се спектар истог

садржаја тог елемента, како је то показано код Cr и Ni , испољава пизом добро дефинисаних апсорпционих максимума. На основу њих може се елемент идентификовати заједно са веленцом и параметрима структурног положаја. Поуздано одређивање порекла боје значи, дакле, реконструкцију кристалохемијских детаља минерала. На тај начин долази се до података који су важни за интерпретацију генетских карактеристика минерала и геолошког простора у коме је настао.

Потребно је посебно истаћи значај испитивања и мерења боје минерала за индустријске потребе. Белина минералних сировина које се користе као пунила прописана је одговарајућим стандардима и захтева прецизну спецификацију.

ЗАХВАЛНОСТ

Захваљујемо се проф. Др Милени Напијало са Физичког факултета на снимцима неких спектра.

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Geol. Penins. Balk.	61	1	349-367	Београд, децембар 1997 Belgrade, Decembre 1997
--	----	---	---------	---

UDC 549.08

Original scientific paper

INVESTIGATION OF THE ORIGIN OF COLOR IN MINERALS AND ROCKS

by

Mihovil Logar and Vesna Poharc-Logar

Basic analytical methods and color specification in minerals with distinct physical theories required for interpretation of results are presented in this paper. A few examples for idiochromatic and allochromatic type of color were investigated by authors. Experimentally obtained results for Cr-kaolinite and piemelite were compared with the predictions of ligand field theory.

Key words: Color, minerals, spectrophotometry, ligand field.

INTRODUCTION

Rapid development of electronics and spectrophotometry made available a sensitive technique of measurements, so a numerous articles about the color of minerals were published. Specific causes of color in minerals and physical theories which explains most of them are the domain of physics of minerals.

The color is a very important feature of minerals, not only of a pure scientific interest, but also as a possible raw material use.

THE ORIGIN OF COLOR IN MINERALS

Color of any object is a result of selective absorption of energies in visible region of electromagnetic spectrum (380–780 nm or $26316\text{--}12820\text{ cm}^{-1}$). Nonabsorbed regions are reflected or transmitted and as a result we perceive a color. Investigation of the origin of color in minerals can be divided into three phases:

- 1) Measurement the absorption spectra of minerals
- 2) Color specification of minerals
- 3) Interpretation of absorption spectra

1) **Measurement of the absorption spectra of minerals.** Basic instrument is spectrophotometer which consists of monochromator with enough wide wave range in visible

region (often even near IR and UV region), connected with equipment for detection and registration. Few methods can be applied:

a) Transmission measurements are applied on plan-parallel plates, crystal intersections or in thin rock section. If continuous radiation from a source is passed through the specimen, at each wavelength the percentage of radiation absorbed by the specimen may be measured and recorded as an absorption spectrum. Particularly suitable for measuring polarized absorption spectra of oriented crystals in a thin rock section is technique which utilizes a polarizing microscope equipped with universal stage (Burns, 1970; Taran and Nazarov, 1982; Logar 1989). The analysis of the absorption curves in two or three optical directions enables the interpretation of structural details.

b) Diffuse reflection. Tiny crystals or coarser mineral grains which scatters light are not suitable for transmission measurements. Color of fine grained or powdered samples can be determined by means of integration sphere which collects only diffuse reflected light after exposure the sample with monochromatic light. The analogy with transmission spectra is expressed through Kubelka-Munk function (Wendlandt and Hect, 1966). As a referent standards pressed MgO or BaSO₄ are used. In Fig. 1 a few characteristic spectra of investigated minerals are presented.

c) Reflectance measurements are applied to opaque, ore minerals. Even tiny crystals can be measured using specialized reflectance attachment and corresponding standards (Pillar, 1977).

2) **Specification of the color in minerals.** Color as a property of light can be measured and numerically expressed according to the procedure proposed by CIE (Commission international de l'eclairage) (1931).

It has long been known that three independent colors or primaries are necessary to match a given color. Then it follows that there it should be three numbers to describe any color, and three "parameters" have been established, by which all real colors can be specified numerically (Wendlandt and Heht, 1966).

One of these parameters Y indicates brightness (luminosity) of color and is related to the sensitivity of the average eye. The other parameters (X and Z) are not associated with brightness. From these three parameters or tristimulus values, on the basis two simple relations x and y - chromaticity coordinates can be calculated. They indicate the proportional part of x and y which are needed to match the specific color. A chromaticity coordinate is also z, but $x+y+z=1$, and hence z is fixed when x and y are calculated. For this reason the chromaticity diagram has only x and y axes. Y, x and y are three numbers (calculated from spectral data) which describe a color numerically.

Because the color of an object depends also on the spectral distribution of the light source used to illuminate it, ICI recommended three standard illuminants designated A, B and C. Illuminant C was used during our measurements. In Fig. 2 chromaticity diagram with color points of a few investigated minerals can be seen. On spectral curve pure spectral colors are presented ($p_c = 100\%$) with illuminant C (white point, $p_c = 100\%$) in the central part. Straight line which connects C and measured value (color point) for specific mineral, intersects spectral curve at dominant wavelength (d_c). Dominant wavelength (d_c) indicates what part of the spectrum has to be mixed with the neutral standard,

and purity (p_c) indicates the degree of approach of the unknown color to the spectrum color so designated.

3) **Interpretation of absorption spectra.** Four distinct physical theories are required for complete coverage the processes which produce the visual effects we designate as color of minerals. Detail survey of these theories gave Marfunin (1974).

Crystal field theory explains the color in transition-metal-containing minerals (Tanabe and Sugano, 1954; Lever, 1968; Burns, 1970).

Color centers, as a part of crystal field theory, explains the varying stability of electron, and hole color centers with respect to light or heat bleaching (Nassau and Prescott, 1977; Nassau, 1978).

The molecular orbital theory is applied to several types of situations in minerals where electrons are not simply located on single atoms or ions, but must be considered to be present in multicentered orbits. The results vary depending on whether metal-metal, metal-nonmetal or nonmetal-nonmetal centers are involved (Mattson and Rossman, 1987).

The band theory treats electrons as belonging to the crystal as a whole and explains the colors of metallic minerals and semiconductors (Platonov, 1976).

Color caused by physical optics effects can be explained involving dispersion, scattering, interference and diffraction.

SYSTEMATIZATION AND SOME EXAMPLES FOR THE DIFFERENT ORIGINS OF COLOR IN MINERALS

Previous classification goes well beyond the traditional one. According to Fersman (1936) color of minerals can be – idiochromatic (self colored, as from a major ingredient), allochromatic (other colored, as from the impurity) and pseudochromatic (false colored – originating from physical optical effects). Other classifications (Marfunin, 1974; Platonov, 1976) based on the type of optical spectra are more precise.

In this paper examples for idiochromatic and allochromatic type of color in minerals are investigated. Spectra of minerals (Fig. 1) were obtained using spectrophotometer Beckman DU with integrating sphere (for range 350–1200 nm) and Perkin Elmer $\lambda 9$ (for range 350–4000 nm) only for pimeelite. A pressed MgO was supplied as a primary standard.

Idiochromatic type of color is caused by major transition-metal constituents in minerals.

Garnets are silicates which presents the finest example of an isostructural group, with great diversity of chemical composition. Color is strictly dependent upon composition – the content of Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn and Cr (Manning, 1967, 1969; Kohler and Amthauer, 1979). It is typical idiochromatic and usually vary between yellow and red, when is a consequence of iron content.

The structure consists of isolated SiO_4 tetrahedra united by oxygen – cation – oxygen bonds through two structurally distinct types of cation sites. One of these sites is occupied by rather large divalent ions (Fe, Mg, Mn) and the other (octahedral) by smaller trivalent ions (Al, Fe). In the structure of almandine Fe^{2+} ($3d^6$) in quoted cation sites produces specific separation d-orbitals. The consequence is a few absorption bands in near IR region, which are diagnostic

(Grum-Gržimailo et al., 1954). The spectra of red almandine from the locality Peštani (Poharc et al., 1977) with color specification is presented in Fig. 2.

Epidote is characterized by its peculiar yellow-green color (Fig. 2). Under the microscope shows strong dichroism. In the spectra of epidote from Željina (Logar et al., 1996) (Fig. 1) four maximums appears. When Fe^{3+} is in octahedral sites in the structure, three absorption maximums are usually resolved in the spectra. High spin configuration of Fe^{3+} in epidote, produces in octahedral crystal field ground state (${}^6\text{A}_{1g}$) and four excited: 4T_{1g} , ${}^4\text{T}_{2g}$, ${}^4\text{E}_g$ and ${}^4\text{A}_{1g}$, but the last two are not energy separated in regular octahedral field. Positions in which Fe^{3+} substitutes Al^{3+} in the structure of epidote forms pseudooctahedral ligand field with lower symmetry. So, additional energy separation of d-orbitals occurs and a few more bands in spectra can be expected. Spectra of diffuse reflectance of epidote (Željina) can be interpreted on the basic Fe^{3+} content according to Burns (1967).

The origin of the usually green color of serpentine minerals (Fig. 1) can be attributed to the iron content (1–3%). Iron replaces Mg in octahedral sheet in structure, involving charge transfer process $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$. Contribution of the textural scattering makes the interpretation of the serpentine spectra very tedious. The color of serpentine minerals is caused by a specific contribution of crystallochemistry of mineral and physical optics effects (Logar et al., 1994).

Pimelite is coloring agent of chrysoprase from Glavica Ni-deposit (Maksimović et al., 1991, 1994). It is 10Å layered mineral, with nonexpanding lattice type of a basic talc structure, isostructural with kerolite. Higher Ni than Mg content can be expressed by the general formula $(\text{Ni,Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$. In the spectra of pure pimelite (on the right side in Fig. 3) three resolved absorption bands are marked with arrows. Ion like Ni^{2+} with $3d^8$ configuration is expected to show strong preference for octahedral coordination sites. Free ion Ni^{2+} ($3d^8$) has term of ground state ${}^3\text{F}$ and four excited ones, where ${}^3\text{P}$ will be taken in further consideration. When Ni^{2+} is situated in octahedral sheet of phyllosilicates ${}^3\text{F}$ and ${}^3\text{P}$ are submitted to additional energy splitting (Dq) influenced by the crystal field (Fig. 3 on the left side). Term ${}^3\text{F}$ splits to three energy levels: ground state ${}^3\text{A}_{2g}$ and two excited ${}^3\text{T}_{2g}$ and ${}^3\text{T}_{1g}$ (Fig. 3). Term ${}^3\text{P}$ transits to ${}^3\text{T}_{1g}$ and its dependence upon Dq can also be seen in Fig. 3. Mutual positions of curves depends upon Racah's parameter of interelectronic repulsion B. There are three possible electron transitions between ground state ${}^3\text{A}_{2g}$ and T energy level and their energies are in accordance with absorption maximums which appears in spectra. Horizontal lines in Fig. 3 connects absorption maximums with the curve of corresponding transfer. All three intersections must be found on the vertical line, which cuts abscissa at the crystal field splitting energy. Agreement of experimentally found values for electronic transfers for Ni^{2+} in pimelite with theoretical ones, was calculated for $B=900 \text{ cm}^{-1}$. Splitting energy T_{2g} and E_g orbitals is $10\text{Dq}=8968 \text{ cm}^{-1}$. Obtained values for Racah's parameter b and 10Dq are in a good agreement for Ni^{2+} in octahedral coordination (Manceau et al., 1985).

Allochromatic color is caused by transition metal impurities, or by a small quantities of finely dispersed colored mineral in the host mineral.

The color of **chrysoprase** from Glavica Ni deposit (Maksimović et al., 1991, 1994) vary from brilliant green to yellow green. The coloring agent is finely dispersed

pimelite, Ni mineral. In Fig. 4 is shown that increase of Ni content in the sample involves the decrease of d_c up to the 510 nm (1.4% NiO). Higher content of NiO does not influence the hue, but only the purity of the color (p_c). That can be explained by the presence of the Fe-hydroxides (about 0.1%) giving slightly yellowish color which can not be "covered" by the rather small quantity of NiO in pimelite.

The content of Cr in **kaolinite** and **dickite** from the locality Teslic (Maksimović and Logar, 1979; Maksimović et al., 1981) is about 0.4%. Possible positions of Cr^{4+} in kaolinite structure are in octahedral sheet, exchanging Al^{3+} . Quoted positions are surrounded with four OH groups and two apical hydrogen from the tetrahedral sheet. In the first approximation we treat them as regular, without lowering the symmetry.

Terms of the ground state 4F and six excited ones (with energies above the observed region) results from the configuration of the free Cr^{4+} ion, $3d^2$. In octahedral crystal field term 4F splits on: ground state ${}^4A_{2g}$ and two excited ${}^4T_{1g}$ and ${}^4T_{2g}$, as can be seen on the left side of the diagram in Fig. 5. Two absorption maximums appears in investigated spectral range for Cr-kaolinite (right side in Fig. 5) identified as:

$${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g} = 10Dq = 16284 \text{ cm}^{-1} \text{ and } {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g} = 23529 \text{ cm}^{-1}.$$

Accordance of Cr-kaolinite spectra with energy levels diagram for Cr^{4+} in octahedral ligand field succeeds for $B=750 \text{ cm}^{-1}$ when $10Dq=16219 \text{ cm}^{-1}$. Selective absorption which occurs as a consequence of the Cr^{4+} ion (substituting Al^{3+}) in octahedral positions, causes green color of kaolinite according to the specification in Fig. 2.

THE ORIGIN OF COLOR IN ROCKS

If a mineral, as a constituent of the rock, selectively absorbs light in visible region, than it is a pigment in the rock. Color of the rock depends upon the kind, grain size and amount of such minerals. Variation of each parameter produces different visual effect.

Terminology in some articles which pretend to discuss a color of natural materials (Jovanović, 1995) is not suitable. Expression "genesis" (meaning origin) is not convenient. In geological literature term genesis is used for understanding the conditions under which a particular mineral or rock is usually formed. Color can not be explained using geological terminology. It is a physical phenomena, a result of interaction of the mineral with energies in visible region of electromagnetic spectrum. Investigation of the origin of the color of the rocks requires the investigation of the origin of the color of the constituent minerals.

CONCLUSION

Generally, the analysis of color in minerals means interpretation the absorption spectra. Rarely, color is caused by the physical optic effects. Four distinct physical theories are required for complete coverage the processes by which selective absorption of energies in visible region and specific structures produce the visual effect we designate as color. Interpretation of the spectra is in a very good accordance with x-ray structural data. X-ray analysis is not suitable for detection the structural positions of low concentrations transition elements. Small quantities of quoted elements (as shown for Ni and Cr)

provides well resolved absorption maximums in the spectra. Interpretation of such spectra enables following data: identification and valence state of present element, the symmetry of the ions environment and strength of the bonding.

Proper determination the origin of color in minerals means reconstruction of some details in their chrysallochemistry, which are important for interpretation of their genesis and geological surroundings where they occurs.

Color is also very important category for different possible raw material uses of minerals.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank professor dr Milena Napijalo, from Faculty of Physics for providing some mineral spectra.

Translated by authors

ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

- Bolton H. C., Bursill L. A., McLaren A. C. and Turner T. G., 1966: On the origin of the color in labradonte.– *Phys. Status Solidi*, 18, 221–230.
- Burns R. G., 1970: Mineralogical application of crystal field theory.– Cambridge, at the University Press, 224 s.
- Burns R. G. and Strens R. G. J., 1967: Structural interpretation of polarized absorption spectra of the Al-Fe-Mn-Cr epidotes.– *Mineral. Mag.*, V 36, 204–226.
- Ферсман А. Ф. (=Fersman), 1936: Цвета минералов.– Изд. Акад. Наук. СССР, 159 с., Москва.
- Gerlitz C. N., Leonard B. F. and Criddle A. J., 1989: Reflectance of ore minerals: a search and match identification system for IBM and compatible microcomputers using the IMA/COM quantitative data file for ore minerals.– A joint report by British Museum, US Geological Survey and IMA (Commision on ore microscopy).
- Грум Гржимаило С. В., Климовская Л. К. и Вишнеvский (=Grum-Gržimailo et al.), 1954: Кривые спектрального поглощения как один из возможных диагностических признаков гранатов.– *Мин. сб. Львовск. ун-та*, 1954, Но. 8.
- Јовановић Р. (=Јovanović), 1995: Генеза боје седимената формације кластити Кладнице (ЈЗ Србија). *Геол. Ан. Балк. пол.*, 59/2, 117–126, Београд.
- Köhler P. and Amthauer G., 1979: The Ligand-Field Spectrum of Fe²⁺ in Garnets. *Jour. of Solid St. Chem.*, 28, 329–343.
- Lever A. B. P., 1968: *Inorganic Electronic Spectroscopy* – Elsevier, p. 490, Amsterdam.
- Logar M. (=Logar), 1989: Проучавање минерално-хемијског састава и просторне оријентације жичних серпентинских минерала.– Док. дисертација, Руд.-геол. фак. Универ. Београд, 162 с., Београд.
- Logar M. and Pavlović S., 1979: The manner of iron and aluminum appearance in neoserpentine mineral from the mine Šip (Kosovo), Yugoslavia.– *Bulltin T. LXVI de l'Acad. Serbe Sc. Ar., Sc. natur.*, 18, 1–6.
- Logar M. and Cvetković Lj., 1991: Primena programa "QDF database system" za identifikaciju rudnih minerala na osnovu optičkih konstanti.– II Međunarodni simp. o prim. matem. metoda i racunara u rud. i geologiji, 83–93, Beograd.
- Logar M., Poharc-Logar V. and Kasalica B., 1994: Causes of color in serpentine minerals.– IMA, Abstracts of 16th meeting, Italia, p. 249, Pisa.
- Logar M., Похарц-Logar В. и Вуков М. (=Logar et al.), 1996: Минералoшке карактеристике магматског епидота – Жељин (Србија).– *Геол. ан. Балк. пол.*, 60/2, 277–289, Београд.
- Максимовић З. и Logar M. (=Maksimović and Logar), 1979: Хромни каолинит и хромни дикит из околине Теслића.– *Глас Српске ак. наука и умет., CCCXIII. од прир. н., књ. 45*, 15–23, Београд.

- Maksimović Z., White J. L. and Logar M., 1981: Chromium-bearing dickite and chromium-bearing kaolinite from Teslic, Yugoslavia.- *Clays and cl. min.*, Vol 29 No 3, 213-218.
- Maksimović Z., Panto Gy., Poharc-Logar V. and Logar M., 1991: The coloring agents of chrysoprase and prasopal from glavica nickel deposit, Yugoslavia.- *Proc. 7th EUROCLAY Conf Dresden '91, Greifswald (1991)*, 734-741.
- Maksimović Z., Panto Gy., Poharc-Logar V. and Logar M., 1994: Mineralogy, chemistry and origin of color of chrysoprase and green opal (prasopal) from glavica nickel deposit, south Serbia. *Bulletin T. CVIII de l'Ac. Serbe des Sc. Arts, Sc. nat.* No 35, 1-18.
- Manceau A., Calas G. and Decarreau A., 1985: Nickel-bearing clay minerals: 1. Optical spectroscopic study of nickel crystal chemistry.- *Clay Minerals*, 20, 367-387.
- Manning P. G., 1967: The optical absorption spectra of the garnets almandine, pyrope, pyrop and spessartine and some structural interpretations of mineralogical significance.- *Can. Mineral.* V 9, Part 2, 237-251.
- Manning P. G., 1969: Optical absorption studies of grossular, andradite (var. Colophonite) and uva-rovite. *Ibid.*, V 9, Part 5, 723-729.
- Марфунин (=Marfunin), 1974: Введение в физику минералов.- "Недра", 323 с., Москва.
- Mattson St. M. and Rossman G. R., 1987: Identifying characteristics of charge transfer transitions in minerals.- *Phys. Chem. Min.*, 14, 94-99.
- Nassau K., 1978: The origins of color in minerals. *Am. Mineral.* 63, 219-229.
- Nassau K. and Prescott B. E., 1977: Smoky, blue, greenish-yellow and other irradiation related colors in quartz.- *Mineral. Mag.*, 41, 301-312.
- Piller H., 1977: *Microscope photometry*.- Springer-Verlag, p. 253, Berlin.
- Платонов А. Н. (=Platonov), 1976: Природа окраски минералов.- "Наукова думка", 264 с., Киев.
- Похарц В., Логар М. и Николић Д. (=Poharc et al.), 1977: Оптички рефлексioni спектри и одређивање боје граната Кокре, Пештана и Копаоника.- *Записници Српског геолошког друштва за 1975 и 1976. г.*, 23-29, Београд.
- Tanabe Y. and Sugano S., 1954: On the absorption spectra of complex ions (I and II). *Journ. of Phys. Soc. of Japan*, V 9, No 5, p 753-779.
- Taran M. N. and Nazarov Yu. N., 1982: The application of modernized spectrophotometer IKS-14 for measurement of optical absorption spectra of minerals in near infrared region (750-2500 nm). *Zap. Vses. Mineral. Ob.*, B5, 609-613.
- Wendlandt M. W. and Hecht G. H., 1966: *Reflectance spectroscopy*.- Intersc. Pub., J. Willey & Sons, p. 298, New York.