

УДК 549.621.9:535.362

В.М. Хоменко

Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: vladimir.khom@yahoo.com

МИ-РАССЕЯНИЕ НА НАНОРАЗМЕРНЫХ ВКЛЮЧЕНИЯХ И СВЯЗАННЫЕ С НИМ ЭФФЕКТЫ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ МИНЕРАЛОВ: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Экспериментально изучено явление избирательного λ -зависимого рассеяния в прозрачных матрицах, вызванного субмикроскопическими включениями. Исследовано влияние этого эффекта на оптические спектры поглощения на примере разноокрашенных, близких к чистому алмадину природных и синтезированных гранатов. Рассчитано положение максимумов рассеяния применительно к включениям разных минеральных фаз в алмадине. Разработана специальная методика измерения спектров деполяризации света вследствие рассеяния на нановключениях, позволяющая обнаружить явление рассеяния с помощью метода оптической спектроскопии. В качестве модельных объектов использованы образцы Li-Al-Si (*LAS*) стеклокерамики, содержащие разные по размеру и составу включения аналогов рутила, циркона, кеатита, эвкрипитита и других минералов. С использованием метода просвечивающей электронной микроскопии в природных и синтетических гранатах обнаружены различные типы включений. Установлено, что коротковолновое поглощение в их оптических спектрах имеет сложную природу. В природных алмадинах обнаруженные нановключения магнетита оказались настолько малы (10×5 нм), что обусловленная ими полоса рассеяния находится в дальнем ультрафиолетовом (УФ) диапазоне и не оказывает влияния на окраску, а наблюдаемые отличия в коротковолновом поглощении связаны с полосами переноса заряда лиганд — металл. В диапазоне $35000\text{—}25000\text{ см}^{-1}$ спектра поглощения синтетического спессартина фиксируется полоса, обусловленная рассеянием света на субмикроскопических пузырьках газа. В спектрах образцов *LAS* стеклокерамики определяющее влияние на положение и форму края УФ поглощения оказывает размер и плотность нановключений кеатита.

Введение. Ультрафиолетовый (УФ) край поглощения в оптических спектрах прозрачных минералов, во многих случаях определяющий их окраску, обычно интерпретируется как длинноволновое крыло интенсивных полос поглощения в УФ диапазоне, вызванных переносом заряда лиганд — металл (ПЗЛМ) [2]. Однако, согласно теории рассеяния Ми (Mie) [11], присутствие беспорядочно расположенных субмикроскопических включений с показателем преломления n_i в прозрачной матрице с показателем преломления n_m ($n_i \neq n_m$) может приводить к селективному рассеянию проходящего света определенной длины волны. Такой тип рассеяния до сих пор не принимался во внимание при интерпретации спектров поглощения минералов.

На вероятный вклад в оптические спектры иных, помимо собственного поглощения, факторов косвенно указывают примеры значительных различий в позиции края УФ поглощения и, следовательно, в окраске между очень близкими по химическому составу образцами минералов. С другой стороны, современные методы, в частности просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), предоставляют все больше данных о широкой распространенности в минеральном мире явления насыщенности субмикроскопическими включениями (см., например [4]). Эти результаты указывают на необходимость теоретического анализа и экспериментальной оценки возможного вклада субмикроскопических включений в оптические спектры поглощения прозрачных минералов.

Целью данной работы было экспериментальное изучение влияния эффекта избиратель-

ного λ -зависимого рассеяния, вызванного суб-микроскопическими включениями, на оптические спектры поглощения минералов на примере гранатов. Для этого были отобраны разноокрашенные близкие к алмадину и спескартину природные и синтетические образцы. Полученные результаты интерпретировались с учетом адаптированных к минералогическим объектам основных положений теории рассеяния Ми. Помимо расчета положения максимумов Ми-рассеяния применительно к конкретным типам включений в гранатах была разработана и опробована специальная методика измерения спектров деполяризации света вследствие рассеяния на нановключениях. Для отработки специальных методических приемов и сравнения полученных результатов в качестве "реперных" объектов использованы образцы Li-Al-Si (LAS) стеклокерамики, содержащие разные по размеру и составу микровключения рутила, циркона, кеатита, эвкрипитита и других аналогов природных минералов.

Физическая природа явления. Теория Ми- (Mie) рассеяния. Электронные спектры поглощения прозрачных твердых веществ, в том числе минералов, содержащих включения иных фаз, в общем случае отражают суммарный эффект собственного поглощения (I_a), рассеяния (I_s) и отражения (I_r). Полагая, что вклад I_r в случае падающего перпендикулярно по отношению к идеально плоской поверхности исходного луча I_0 незначителен, интенсивность прошедшего сквозь прозрачный образец света I может быть записана в форме:

$$I = I_0 - I_s - I_a. \quad (1)$$

При наличии включений I_a будет складываться из поглощения матрицы I_{am} и включений I_{ai} в частях, примерно пропорциональных их объемным долям (с поправкой на частичное от-

ражение на границах включений). Строгие теории рассеяния, позволяющие оценить вклад составляющей I_s , существуют только для молекулярных частиц в газах (теория Рэлея) и для прозрачных изотропных сферических частиц в прозрачных матрицах (теория Ми). В обоих случаях $I_{ai} = 0$. Уравнение рассеяния света Рэлея может рассматриваться как граничный случай теории рассеяния Ми для очень мелких прозрачных сферических частиц одного размера [8, 11]:

$$I_s = I_0 \frac{24\pi^3 N v^2}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_i^2 - n_m^2}{n_i^2 + 2n_m^2} \right)^2, \quad (2)$$

где I_s — интенсивность рассеиваемого света, I_0 — интенсивность падающего света, N — число частиц в см^3 , v — объем частицы, λ — длина волны, n_i и n_m — коэффициенты преломления включений и матрицы соответственно. Принимая $v = 4\pi r^3/3$ и вводя относительный коэффициент преломления $m = n_i/n_m$ и переменную $x = 2\pi r/\lambda$, уравнение (2) можно записать в форме:

$$I_s = I_0 \frac{8\pi}{3} N r^2 x^4 \cdot \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2. \quad (3)$$

Это уравнение справедливо для случая $x < 0,8$ (частицы достаточно маленькие). Для случая $x > 0,8$ теоретические выкладки Ми приводят к очень сложной формуле вследствие необходимости учета интенсивности двух некогерентных компонент рассеиваемого света [11]. Для удобства представления выведенных зависимостей в таблицах и при изображении функции Ми f на графиках используется [8, 11] форма

$$f(x) = Q_{Sf}(x, m), \quad (4)$$

где $Q_{Sf}(x, m)$ определяется как отношение об-

Таблица 1. Факторы воздействия включений на спектры поглощения и спектроскопические эффекты, обусловленные рассеянием света на нановключениях в прозрачных матрицах

Table 1. Factors of influence and spectroscopic effects, caused by scattering on numerous small inclusions in transparent matrix

Факторы воздействия	Зависимые параметры спектров рассеяния		
	Спектральное положение максимумов полос в спектре	Количество и ширина полос	Интенсивность полос
Количество (плотность) включений	—	—	+
Радиус включений, r	+	+	±
Геометрия включений	—	+	+
Относительный показатель преломления, m	+	+	±
Собственное поглощение включений	+	+	+

лучаемой потоком света (оптически активной) площади частиц к общей площади $N\pi r^2$ включений в матрице.

Таким образом, интенсивность обусловленного микровключениями рассеяния I_s входящего луча I_0 с длиной волны λ в прозрачной минеральной матрице будет зависеть от нескольких факторов как геометрической, так и оптической природы. Эти факторы включают: размер включений (переменные r и x в (2), (3), (4)); степень отклонения включений от сферической формы (применимость теории Ми); показатели преломления матрицы и включений (переменная m в (2), (3), (4)); количество включений в единице объема матрицы (переменная N).

Сложный характер влияния перечисленных геометрических и оптических параметров нановключений на результирующие спектры отражен в табл. 1. Отметим, что вследствие влияния размерного фактора эффект λ -зависимого рассеяния на нановключениях будет приводить в основном к появлению полос рассеяния в УФ области спектра [8, 11]. Из табл. 1 видно, что главная трудность при интерпретации данных спектроскопического исследования содержащих включения матриц — зависимость каждого спектроскопического параметра от более чем одной переменной характеристики включений.

Характеристика изученных образцов и включений в них. Нами были изучены природные альмандины из различных типов пород, а также синтетические крайние Fe- и Mn-члены ряда альмандин — спессартин. Искусственные гранаты были выращены в устройстве

типа поршень-цилиндр; стартовые материалы и *PT*-условия эксперимента приведены в [3]. Для всех образцов был определен состав, установлен характер и количество микровключений и измерены оптические спектры поглощения. Происхождение, цвет и химический состав гранатов приведены, соответственно, в табл. 2 и 3. Отметим, что обогащенные альмандиновым миналом (Fe^{2+}) гранаты содержат также в небольшом количестве ионы других переходных металлов, с которыми связаны интенсивные полосы ПЗЛМ в УФ диапазоне (табл. 3). Если в этих минералах присутствуют также микровключения, то полосы, вызванные ПЗЛМ и эффектами рассеяния, могут проявляться в одной спектральной области.

Из фрагментов монокристаллов граната по стандартной методике были изготовлены плоскопараллельные пластинки толщиной около 0,1 мм. Полученные препараты были отполированы с двух сторон и использованы для измерений оптических спектров поглощения и для микрондового анализа, причем состав определялся в тех же точках, где записывались спектры поглощения. Условия измерений и использованные стандарты описаны в [5, 9].

Четыре образца — природные альмандины *Grala*, 56-81 и 17-85, а также синтетический спессартин Sp-76, были отобраны для изучения включений на электронном микроскопе (ПЭМ) *Philips CM200*, оснащенный источником LaB_6 , при напряжении 200 kV (*GeolForschungZentrum*, Потсдам). Для обеспечения стекания заряда с образцов применялось углеродное напыление. Препараты для ПЭМ из-

Таблица 2. Происхождение, цвет изученных образцов гранатов и содержание в них альмандинового компонента
Table 2. Origin, colour and almandine component content in garnets studied

Образец	Происхождение	Цвет	Альмандиновый минал, %
30-87	Метаморфический, Украина	Оранжево-красный	88,3
24-87	" "	Красный	85,9
<i>Jaipur</i>	" Индия	Фиолетовый	75,3
<i>Grala</i>	" "	"	74,0
5-87	" Украина	Розовый	69,2
17-85	" "	Оранжево-красный	60,3
16-85	" "	" "	60,2
56-81	" "	Розовый	57,8
Alm-87	Синтетический	Оранжевый край, коричневый центр	99,9
Alm-86	"	Оранжево-красный	99,7
Spes-76	"	Бесцветный край, розовый центр	0,0

готовлены из тех же фрагментов кристаллов, которые были предварительно использованы для спектроскопических и микрозондовых исследований. Была применена стандартная процедура получения сверхтонких пластинок с помощью ионного пучка. Химический состав включений определен с помощью аналитической электронной микроскопии с использованием рентгеновского анализатора *EDAX*. Для набора достаточной статистики спектры накапливались в течение 200 с.

Различные виды включений размером от 10 до нескольких сотен нанометров были обнаружены в исследованных гранатах. Особенно обогащены ими ядра синтетических гранатов, в то время как в большинстве природных образцов включения встречаются очень редко. В синтетическом альмандине Alm-87 при изучении на микрозонде были выявлены неравномерно распределенные, не содержащие Si и обогащенные Al включения, а также редкие овальные пустоты в темной центральной части кристалла. Первые были идентифицированы как герцинит на основании их стехиометрии, вторые — как следы газовой-жидких включений. В остальных образцах обнаружить включения с помощью микрозондового анализа не удалось.

При большом увеличении на электронном микроскопе мелкие включения были выявлены во всех гранатах. Краткая характеристика обнаруженных включений, их природа и физические свойства отражены в табл. 4. Альмандины *Grala* и 17-85 содержат лишь редкие относительно крупные включения. Анализ их

состава с помощью ПЭМ позволил идентифицировать их как магнетит и ильменит соответственно. Никаких других включений в этих гранатах не было обнаружено при увеличении до 100 000—20 000 000 (ПЭМ).

В природном альмандине 56-81 и в синтетическом спессартине Sp-76 с помощью метода ПЭМ были обнаружены многочисленные очень мелкие включения (табл. 4), размер которых не позволяет обнаружить их при микрозондовом анализе. В природном гранате они распределены равномерно, а в синтетическом спессартине формируют более или менее обособленные "облака" (рис. 1, *a, b*). В последнем присутствуют также отдельные крупные овальные полости, частично заполненные богатым марганцем материалом, вероятно, в форме оксидов Mn (рис. 1, *b*).

Нановключения в гранате 56-81 имеют форму пластинок около 10 нм в поперечнике при толщине 2—5 нм. Полученные для них методом *EELS* при диаметре зонда 55 нм значения Fe/O вследствие очень маленького размера включений представляют собой суммарный эффект от состава самого включения и матрицы. Поскольку отношение Fe/O в матрице без включения составляет $0,10 \pm 0,015$, а с учетом включения (около 20 % анализируемой поверхности) — $0,15 \pm 0,02$, можно сделать вывод о существенном обогащении железом включения по сравнению с матрицей. Рассчитанная по данным электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР) картина дифракции пластинки включения позволяет идентифицировать его как шпинель [7]. С учетом отме-

Таблица 3. Состав изученных гранатов (количество атомов на 12 O)

Table 3. Composition of garnets (number of atoms pfu calculated using 12 O)

Образец	Si	Ti	Al	Fe	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Σ кат.
30-87	2,971	0,001	2,017	2,683	0,058	0,029	0,208	0,111	8,020
24-87	2,973	0,001	2,026	2,592	0,037	0,051	0,237	0,133	8,013
Jaipur	2,981	0,001	1,993	2,273	0,013	0,013	0,693	0,029	8,000
<i>Grala</i>	3,008	0,001	1,995	2,209	0,000	0,024	0,709	0,043	7,998
5-87	2,956	0,000	2,032	2,129	0,055	0,047	0,783	0,082	8,028
17-85	2,985	0,004	1,978	1,870	0,066	0,053	0,558	0,575	8,022
16-85	2,976	0,002	1,993	1,870	0,074	0,047	0,576	0,560	8,025
56-81	2,963	0,002	2,028	1,777	0,045	0,017	1,166	0,070	8,021
Alm-87	2,954	0,007	2,022	3,054	0,007	0,001	0,002	0,001	8,042
Alm-86	2,953	0,049	2,013	3,006	0,010	0,001	0,007	0,001	8,090
Sp-76	2,966	0,001	2,015	0,009	0,000	3,028	0,006	0,002	8,027

Примечание. Fe³⁺ — рассчитано исходя из баланса зарядов.

ченных параметров состава и структуры, а также принимая во внимание типичный парагенезис исходной породы [1], данные нановключения были определены как магнетит.

В "чистом" спессартине Sp-76 обнаружены многочисленные равномерно распределенные в матрице мелкие идиоморфные пластинчатые кристаллы размером $40 \times 50 \times 10$ нм (рис. 1, c). Они обогащены Mn по сравнению с вмещающим гранатом, а их EDX-спектры показывают наличие лишь марганца и кислорода при отношении Mn/O = 1,0. Соответственное отношение в матрице граната составляет 0,246, что практически совпадает с теоретическим значением 0,25. Данные ЭМВР дифрактометрии этих включений позволили идентифицировать слои d_{111} кристаллической решетки MnO с межплоскостными расстояниями 0,26 нм [7]. С учетом этих результатов пластинчатые включения были идентифицированы как манганозит (MnO).

Для каждого исследованного образца с помощью ПЭМ было получено несколько изображений площадью 1000×1000 нм и глубиной 100 нм, использованных для вычисления плотности нановключений (количества в 1 см^3) в матрице граната (табл. 4).

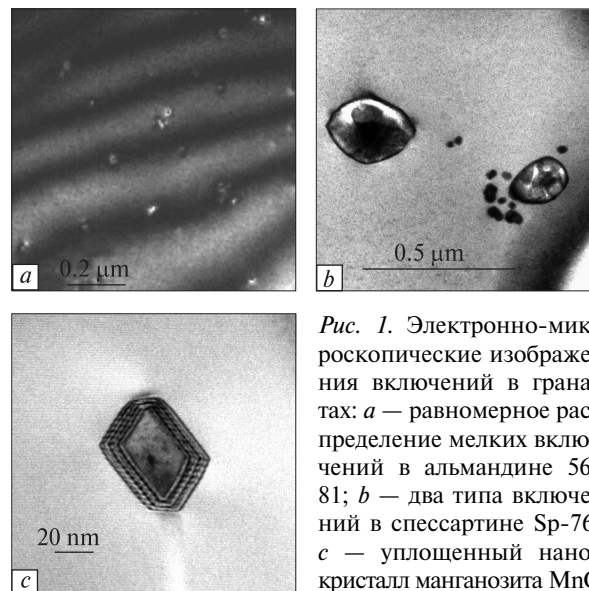


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения включений в гранатах: a — равномерное распределение мелких включений в альмандине 56-81; b — два типа включений в спессартине Sp-76; c — уплощенный нанокристалл манганозита MnO в матрице спессартина

Fig. 1. TEM bright field images of: a — small inclusions in almandine 56-81; b — two types of inclusions in spessartine Sp-76; c — plate-like crystal of manganosite MnO in garnet matrix

Методика измерения интенсивности (степени) деполяризации проходящего света при его взаимодействии с включениями. Учитывая широкую распространенность в минералах и

Таблица 4. Характеристика микровключений в гранатах и LAS стеклокерамике

Table 4. Characterization of micro-inclusions in garnets and LAS glass ceramics

Образец	Тип включений	Количество включений, см^3	Средний размер (r), нм	Показатели преломления (n)*		Отношение $m = n_i/n_m$	Поглощение в УФ области
				матрица	включения		
Grala	Магнетит	Очень редкие	300	1,78	2,42	1,4	Полное
17-85	Ильменит	То же	~1000	1,8	>2,8	>1,56	"
56-81	Магнетит	$3 \cdot 10^{14}$	10	1,78	2,42	1,4	"
Alm-87 (центр)	Герцинит, газовой-жидкие пузыри	10^9	>1000	1,83	1,83	1	Сильное
		10^8	>1000	1,83	~1,34**	1,36	Очень слабое
Sp-76 (центр)	MnO, газовой-жидкие пузыри	$3 \cdot 10^{13}$	40	1,8	2,19	1,22	Сильное
		$<10^{12}$	200—400	1,8	~1,34**	1,34	Сильное***
Z67: исход.	—	—	—	1,53	—	—	—
Z67: 760° × 5' + 900 °C	TiO ₂ , ZrO ₂ кеатит	$1,5 \cdot 10^{16}$	10	1,54	2,7; 2	1,8; 1,3	Сильное
		$2 \cdot 10^{12}$	600	1,54	1,5	1,02	Слабое
Z67: 760° × 45' + 900 °C	TiO ₂ , ZrO ₂ кеатит	$3 \cdot 10^{16}$	15	1,54	2,7; 2	1,8; 1,3	Сильное
		$2 \cdot 10^{15}$	50	1,54	1,5	1,02	Слабое
S1 исход.	TiO ₂	$6 \cdot 10^{15}$	10—20	1,55	2,7	1,8	Сильное
S1: 1000 °C × 60'	TiO ₂ , ZrTiO ₄ кеатит	$5 \cdot 10^{15}$	30	1,55	2,7	1,8	Сильное
		$2 \cdot 10^{14}$	400	1,55	1,51	1,03	Слабое

Примечание. * показатели преломления приведены по опубликованным данным и диаграммам [13]; ** значение для воды при $\lambda = 400$ нм; *** пузыри содержат твердофазные обогащенные Mn наноразмерные включения (рис. 1, b).

других природных и искусственных твердофазных материалах включений, меньших, чем разрешающая способность оптического микроскопа, актуальной минералогической и технологической задачей является разработка относительно простых и экспрессных, не требующих специальной подготовки образцов и дорогостоящего оборудования, методик их обнаружения. В процессе изучения нановключений в минералах и стеклокерамике [6, 7] нами была предложена и апробирована оригинальная спектроскопическая методика обнаружения включений, в том числе наноразмерных, в прозрачных материалах.

Эта методика основана на том, что в любой изотропной матрице, в том числе в кубических минералах и природных стеклах, проходящий поляризованный свет не изменяет свою поляризацию. Поэтому при введении на пути прошедшего сквозь образец луча второго поляризатора ("анализатора"), ориентированного под углом 90° к исходной поляризации света, будет наблюдаться полное погасание. Такой же эффект будет наблюдаться и в анизотропных кристаллах в положении полного погасания, когда оси индикатрисы совпадают с направлениями поляризации взаимно перпендикулярных (скрещенных) поляризующих элементов оптической системы. В идеальном случае полной поляризации света детектор спектрометра при этом будет фиксировать лишь темновые токи, не зависящие от спектра собственного поглощения матрицы.

Ситуация, однако, изменится, если в матрице присутствуют включения. В этом случае проходящий луч не будет полностью поляризован вследствие воздействия двух независимых эффектов: а) разнонаправленной поляризации части светового потока, претерпевшей рассеяние и отражение на границах включений с $n_i \neq n_m$; б) разной поляризации света, прошедшего сквозь прозрачные оптически анизотропные включения, вследствие явления двулучепреломления.

Оба указанных процесса приводят к частичной деполаризации проходящего сквозь матрицу линейно поляризованного света, в общем случае тем большей, чем выше концентрация включений. Часть деполаризованного светового потока будет проходить сквозь второй поляризующий элемент микроскопа (анализатор) и достигать детектора. Следовательно, присутствие в прозрачной матрице даже

субмикроскопических нановключений может быть обнаружено путем измерения спектров поглощения стандартного плоскопараллельного препарата прозрачного образца на оснащенном поляризационным микроскопом микроспектрометре в режиме скрещенных поляризаторов.

Интенсивность деполаризованного света, возникшего под действием механизма (а), прямо связана с интенсивностью рассеяния проходящего луча (I_s в (3)) и, следовательно, будет зависеть от m , λ и концентрации включений. Именно эта составляющая играет определяющую роль в случае очень мелких включений. Оптическая анизотропия (величина двулучепреломления $|n_{i1} - n_{i2}|$), общий объем и форма включений — главные факторы, влияющие на интенсивность деполаризованного вследствие действия эффекта (б) света. Суммарная интенсивность прошедшего деполаризованного при взаимодействии с включениями по схемам (а) и (б) света зависит от большого числа факторов и не поддается формализации в виде простого уравнения. Она будет зависеть как от пропорции вкладов механизмов (а) и (б), так и от величины истинного поглощения (I_a) изотропной матрицы и включений. Поэтому предложенная методика позволяет судить на качественном уровне о наличии в образце достаточного количества включений для проявления описанного эффекта деполаризации, однако не дает возможности определять их характер и размеры. Для решения этих вопросов необходимо привлечение иных методов.

В данной работе мы используем спектроскопические измерения частичной деполаризации в качестве принципиально нового экспериментального инструмента, который дает возможность установить присутствие субмикроскопических включений с помощью метода оптической спектроскопии, в том числе и в тех случаях, когда полосы Ми-рассеяния находятся в дальней УФ области спектра. Сочетание этой методики с обычными оптико-спектроскопическими измерениями позволяет разделять УФ поглощение различной природы и устанавливать присутствие в образце нано- и/или микровключений.

Методика была опробована на образцах стеклокерамики с разным количеством и размерами включений аналогов природных минералов (табл. 4). Экспериментальная проце-

дура включала измерение фоновых спектров поглощения в воздухе и спектров образцов при скрещенных поляризаторах в спектральном диапазоне $30\,000\text{--}15\,000\text{ см}^{-1}$. Данный диапазон измерений был выбран из-за минимальных значений фоновых шумов. Затем фоновый спектр был вычтен из спектра образца для получения спектров разности пропускания, которые отражают эффект "просветления", обусловленный прохождением света сквозь скрещенные поляризаторы вследствие его взаимодействия с включениями. В случаях, когда имеет место вызванная включениями деполяризация, результирующий спектр или его часть будет находиться под линией $Y = 0$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение: влияние нановключений на спектры природных и синтетических гранатов. Оптические спектры поглощения разноокрашенных монокристаллов восьми природных гранатов алмадинового состава (Alm60—Alm88), двух образцов синтетических алмадинов (Alm100) и синтетического спессартина были изучены при комнатной температуре в диапазоне $40\,000\text{--}20\,000\text{ см}^{-1}$ на однолучевом спектрометре *Zeiss UMSP 80*, оснащенный микроскопом. Диаметр оптического зонда составлял $0,032\text{ мм}$, шаг измерений — 2 нм . В таких же условиях были измерены спектры стеклокерамики, количество и размер включений в которой контролировались длительностью двухступенчатого прогрева [6].

Сравнение спектров поглощения образцов модельной субстанции — стеклокерамики одинакового состава, но с разным количеством и размером включений (рис. 2) показывает, насколько сильный эффект может оказывать рассеяние света на нановключениях на спектр поглощения в УФ и видимой области спектра. Очевидно также, что основным фактором влияния в данном случае является размер включений, поскольку фазовый состав включений не изменяется (табл. 4). Определяющее значение размера включений на положение максимума Ми-рассеяния подтверждается измерениями спектров образцов стеклокерамики с разными включениями при скрещенных поляризаторах (рис. 3). Этот пример показывает, что существенные различия в интенсивности коротковолнового края в спектрах природных и синтетических гранатов близкого состава (рис. 4) также могут быть следствием эффектов рассеяния.

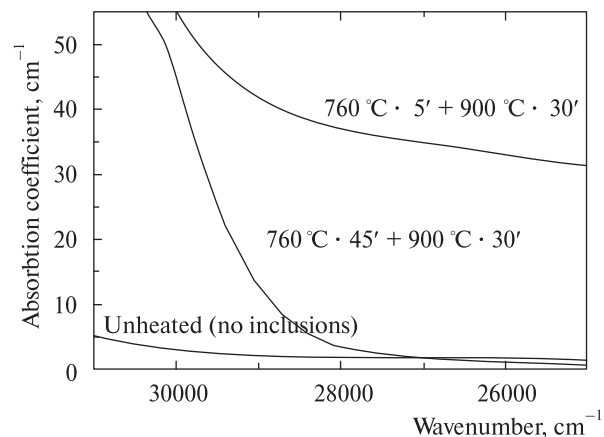


Рис. 2. Оптические спектры поглощения исходного стекла Z67, не содержащего включений, и полученной из него путем ступенчатого прогрева стеклокерамики с разным количеством и размером субмикроскопических включений [6] (табл. 4)

Fig. 2. Optical absorption spectra of inclusion-free parent glass Z67 and developed from it glass ceramics with different number and size of submicroscopic inclusions [6] (see Table 4)

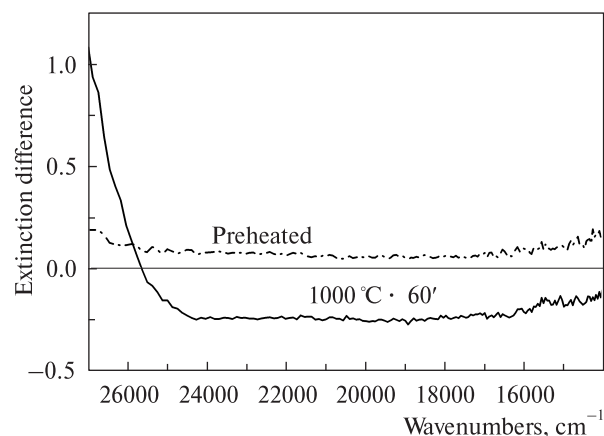


Рис. 3. Разности спектров поглощения стеклокерамики S1 при скрещенных поляризаторах до нагрева (включения рутила) и после прогрева до 1000 °C (включения рутила и кеатита)

Fig. 3. Spectra of extinction difference measured on glass ceramics S1 at crossed polarizers before heating (rutile nano-inclusions) and after heating at 1000 °C (rutile and keatite inclusions)

На основании спектроскопических данных природные алмадины могут быть разбиты на две группы: красные и оранжево-красные с интенсивным краем УФ поглощения в диапазоне $35\,000\text{--}28\,000\text{ см}^{-1}$ и наложенными на него узкими полосами при $28\,000$ и $27\,000\text{ см}^{-1}$; розовые или фиолетовые со слабым крылом УФ поглощения (рис. 4, а). Эта разница в интенсивности и тональности окраски не корре-

лирует с содержанием альмандинового минала (табл. 2).

Спектр синтетического альмандина (Alm99,9) с интенсивным длинноволновым краем УФ поглощения и слабой полосой при 27000 см^{-1} подобен спектрам природных гранатов первой группы. Спектр искусственного спессартина содержит набор слабых узких полос при $27000, 24500, 23800$ и 23200 см^{-1} , обусловленных запрещенными по спину переходами в ионах Mn^{2+} с электронной конфигурацией d^5 [3]. В то же время спектры обогащенных включениями ядер синтетических спессартина и альмандина сильно отличаются от спектров их свободных от включений краевых частей: в обоих случаях УФ поглощение в центрах кристаллов в два-три раза выше, чем у их краев (рис. 4, *b*). С учетом неизменности состава в разных частях искусственных гранатов, это обстоятельство свидетельствует о влиянии включений на коротковолновую часть их оптических спектров. Для выяснения при-

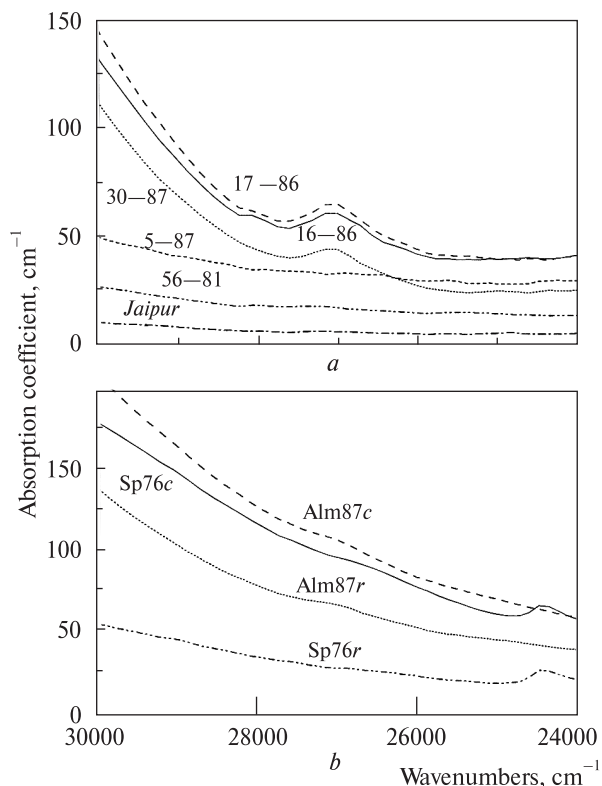


Рис. 4. Коротковолновая часть оптических спектров поглощения гранатов: *a* — природных альмандинов; *b* — синтетических альмандинов и спессартина (*c* — ядро, *r* — край)

Fig. 4. Optical absorption spectra of: *a* — natural almandine-rich garnets; *b* — of synthetic end-member almandines and spessartine (*c* — core, *r* — rim)

роды такого влияния были изучены спектры поглощения гранатов при скрещенных поляризаторах и проведен теоретический расчет положения максимумов рассеяния для установленных типов включений.

Спектры гранатов, полученные при скрещенных поляризаторах, приведены на рис. 5. Спектры природных оранжево-красных гранатов в диапазоне $30000\text{—}18000\text{ см}^{-1}$ расположены выше нулевой линии, тогда как спектры фиолетовых и розовых гранатов приблизительно совпадают с этой линией. Единственное исключение из этого правила отмечено в случае расположенного в области отрицательных значений спектра розового граната 56-81 (рис. 5, *a*), что согласуется с наличием в нем большого количества субмикроскопических включений магнетита (рис. 1, *a*; табл. 4). Спектры обогащенных включениями центральных частей синтетических альмандинов расположены выше нулевой линии, т. е. они демонстрируют дополнительное поглощение

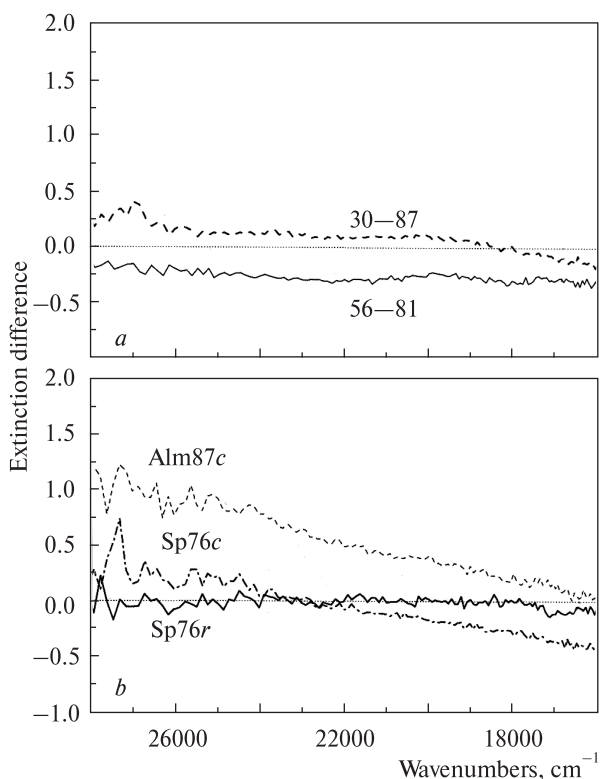


Рис. 5. Разности спектров поглощения при скрещенных поляризаторах: *a* — природных альмандинов; *b* — синтетических альмандина и спессартина (*c* — ядро, *r* — край)

Fig. 5. Spectra of extinction difference measured at crossed polarizers: *a* — natural almandine-rich garnets; *b* — synthetic almandine and spessartine (*c* — core, *r* — rim)

по сравнению со спектрами, снятыми при скрещенных поляризаторах без образца. Особенно сильное поглощение в ближнем УФ диапазоне наблюдается в ядре граната Alm-87 (рис. 5, *b*). Вместе с тем, спектр свободного от включений края синтетического спессартина Sp-76 расположен практически на линии $Y = 0$, а спектр, измеренный в обогащенном включениями ядре этого кристалла, пересекает линию $Y = 0$ в районе $23\,000\text{ см}^{-1}$, демонстрируя дополнительное поглощение в УФ и просветление в видимом диапазоне (рис. 5, *b*). Таким образом, обусловленный включениями эффект деполяризации света подтверждается спектроскопически при записи спектров со скрещенными поляризаторами лишь в двух насыщенных включениями образцах гранатов: природном альмандине 56-81 и синтетическом спессартине Sp-76, в то время как в синтетическом альмандине, напротив, фиксируется дополнительное поглощение прошедшего сквозь поляризаторы света. Следовательно, в этом случае основной вклад включений в УФ край поглощения образца не связан с эффектами рассеяния.

С целью оценки потенциального влияния Ми-рассеяния на полученные спектры поглощения нами были определены длины волн максимального рассеяния для обогащенных включениями образцов 56-81, Sp-76 и Alm-87. Для этого были использованы графические представления Ми-функции для разных значений параметров m и r [8] и экспериментальные данные о характере включений, собранные в табл. 4. Описание соответствующего алгоритма приведено в [7]. Для природных альмандинов Grala и 17-85 такие расчеты не проведены, поскольку плотность включений в них исчезающе мала, следовательно, эффектами рассеяния в их спектрах можно пренебречь.

На рис. 6, *a* изображен построенный на основании формул теории Ми (3, 4) график зависимости отношения r/λ_{max} от относительного показателя преломления с указанием на нем положения отдельных минералов, отмеченных в качестве включений в матрице альмандинов. Из этого графика следует, что для получения полосы рассеяния с максимумом при фиксированной длине волны включения разных фаз в одной и той же матрице должны быть разного размера. Так, включения кварца и ильменита в матрице альмандина могут вызывать появление полосы Ми-рассеяния с оди-

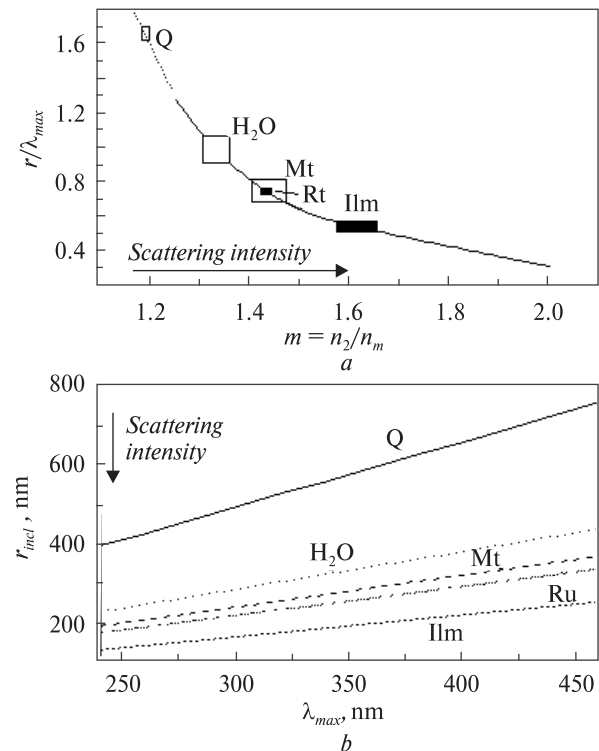


Рис. 6. Расчетные зависимости между размерами, показателями преломления типичных включений в гранате и спектральным положением максимумов рассеяния: *a* — теоретическая зависимость между относительным показателем преломления и отношением; *b* — зависимость между длиной волны максимума рассеяния и радиусом включений в альмандине (построена на основе уравнений теории Ми). Q — кварц, H₂O — пары воды, Mt — магнетит, Rt — рутил, Ilm — ильменит

Fig. 6. Theoretical relations between size, refractive index of typical inclusions in almandine garnets and spectral position of corresponding scattering bands: *a* — dependence between m and r/λ_{max} ratios as deduced from Mie theory; *b* — dependence between wave number of scattering maximum and radius of inclusions in almandine garnet. Q — quartz, H₂O — vapor, Mt — magnetite, Rt — rutile, Ilm — ilmenite

наковым спектральным положением максимума при условии, что средний диаметр включений кварца будет в три-четыре раза превышать размеры зерен ильменита. На рис. 6, *b* изображены близкие к линейным графики зависимостей максимумов рассеяния от размеров включений различных минералов и паров воды (газово-жидкие пузырьки) в матрице альмандина (m — постоянная величина).

Из анализа рис. 6, *b* можно сделать вывод, что в исследованных гранатах единственным видом включений, присутствие которого, согласно теоретическим расчетам, может повли-

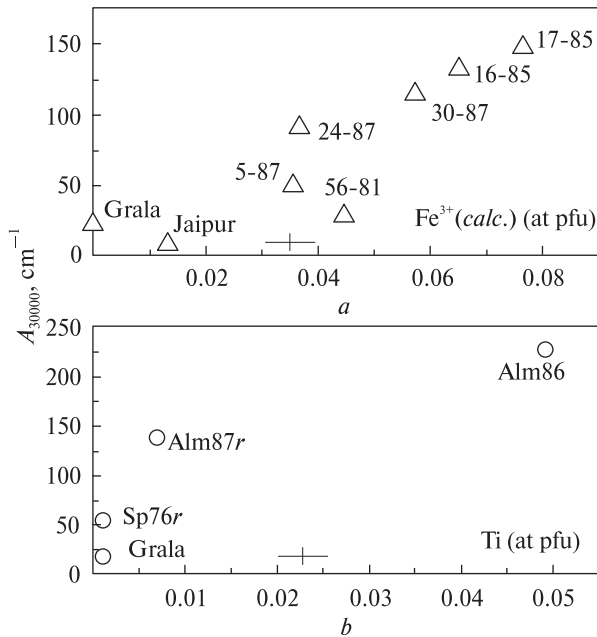


Рис. 7. Линейный коэффициент поглощения при 30000 см^{-1} в спектрах гранатов как функция содержания $3d^N$ -ионов: *a* — Fe^{3+} , *b* — Ti^{4+} . Номера образцов соответствуют номерам в табл. 2—4

Fig. 7. Linear absorption coefficient at 30000 cm^{-1} in garnets' spectra as a function of $3d^N$ -ion content: *a* — Fe^{3+} , *b* — Ti^{4+} . Numbers of samples correspond to those in Tabs 2—4

ять на УФ край спектров поглощения вследствие явления Ми-рассеяния, являются мелкие газовые пузыри в спессартине Sp-76 (табл. 4). В этом случае Ми-функция должна иметь широкий максимум в интервале 200—400 нм ($50000\text{—}25000\text{ см}^{-1}$). Вследствие равенства показателей преломления нановключений герцинита с показателем преломления вмещающего алмадина Alm-87, согласно теории (см. уравнения 2, 3), эффект Ми-рассеяния проявляться не будет. Найденные в этом же образце относительно крупные пузырьки газа при их достаточной концентрации могли бы вызвать появление максимума рассеяния лишь в ближнем ИК диапазоне в районе 1000 нм (10000 см^{-1}). Включения нанокристаллов магнетита в гранате 56-81 и манганозита в синтетическом спессартине теоретически должны приводить к появлению полос рассеяния в дальнем УФ диапазоне в районе длин волн 10—15 и 25—30 нм ($1000000\text{—}670000$ и $400000\text{—}330000\text{ см}^{-1}$ соответственно). Эти полосы вследствие их удаленности не будут влиять на видимую часть спектра и прилегающую к ней ближнюю УФ

область. Вместе с тем, в обр. 56-81 при скрещенных поляризаторах в спектрах наблюдается частичная деполяризация (рис. 5, *a*). Этот факт свидетельствует о более общем (менее избирательном в отношении длины волны λ) характере обусловленного включениями эффекта деполяризации по сравнению с явлением Ми-рассеяния.

Таким образом, только в случае синтетического спессартина Sp-76 интенсивное коротковолновое поглощение в спектре насыщенного нановключениями ядра кристалла связано с избирательным λ -зависимым рассеянием. В данном случае эффект рассеяния на субмикроскопических газовых пузырьках экспериментально подтверждается деполяризацией света, проявляющейся в отрицательных значениях измеренных при скрещенных поляризаторах спектров в области $<23000\text{ см}^{-1}$ (рис. 5, *b*).

Увеличение УФ поглощения в спектрах, снятых при скрещенных поляризаторах в центральных частях синтетических алмадинов (рис. 5, *b*), можно интерпретировать как результат интенсивного собственного поглощения матрицы и/или включений герцинита при неполной поляризации света либо как следствие полного внутреннего отражения на границах включений. В целом, этот эффект может быть объяснен лишь присутствием незначительной составляющей света, остающейся неполяризованной при прохождении через использованные в данной работе поляризаторы (комбинация призмы Николя и поляроида).

Выводы. Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют, что рассеяние на субмикроскопических включениях может существенно увеличивать интенсивность и изменять форму спектра поглощения содержащего включения вещества, особенно в коротковолновой части спектра (рис. 2). Этот эффект необходимо учитывать при интерпретации спектров поглощения минералов, особенно в случаях не характерной для образцов данного состава окраски. Относительно экспрессным методом качественной проверки прозрачных минералов на наличие в них большого количества нановключений может служить разработанная нами методика измерения спектров поглощения при скрещенных поляризаторах. Отметим, что интенсивное Ми-рассеяние в бесцветных матрицах может приводить и к видимым невооруженным глазом эффектам. Характерным примером слу-

жит разная окраска образцов стеклокерамики в отраженном (светло-голубовато-серая) и проходящем (желтая) свете, обусловленная интенсивным широким максимумом рассеяния в ближней УФ области спектра. Интересно, что очень похожий эффект замечен нами и в природных образцах голубого кварца.

Вместе с тем, в изученных природных гранатах Ми-рассеяние не играет заметной роли в формировании УФ поглощения. Это обусловлено характером и плотностью выявленных в них включений. Так, нановключения магнетита, как и часто встречающиеся в природных гранатах включения рутила и ильменита, приведут к появлению полос рассеяния в коротковолновых частях спектров альмандинов со средним радиусом включений 200—500 нм (рис. 6). Эти значения значительно превышают размер обнаруженных нами включений в изученных образцах (табл. 4).

Поэтому разная интенсивность УФ края в их спектрах поглощения и обусловленные им особенности окраски (рис. 4; табл. 2) могут быть связаны только с собственным поглощением матрицы. Поглощение прозрачных минералов в этой области спектра обычно связано с очень интенсивными полосами ПЗЛМ, обусловленными электронными переходами в кислородных комплексах переходных металлов. Теоретические вычисления показывают, что в случае кислородных матриц спектральное положение этих полос зависит от типа центрального иона, его координации и расстояний $Me-O$ [10, 12]. В изученных гранатах из ионов переходных металлов установлены лишь Fe^{2+} и Mn^{2+} в восьмивершинниках, а также небольшие примеси Fe^{3+} и Ti^{4+} в октаэдрических позициях (табл. 3). Согласно теории, должно наблюдаться последовательное закономерное изменение спектрального положения полос ПЗЛМ в зависимости от центрального иона в порядке $Mn^{2+} > Fe^{2+} > Ti^{4+} > Fe^{3+}$. Опубликованные ранее данные показывают, что в случае альмандинов определяющий вклад в УФ поглощение вносят именно полосы ПЗЛМ, связанные с незначительным количеством Fe^{3+} и Ti^{4+} [5, 7].

Действительно, в исследованных природных альмандинах с очень низким ($<0,004$ ф. е.) содержанием Ti отмечается положительная корреляция между расчетным содержанием Fe^{3+} и интенсивностью УФ края поглощения при отсутствии ее зависимости от содержания об-

щего железа (рис. 7, а). Напротив, в синтетических альмандинах с низким содержанием Fe^{3+} было установлено повышенное количество Ti^{4+} (табл. 3). Вероятно, именно вклад полос ПЗЛМ $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ приводит к росту УФ поглощения как в центральных, так и в обедненных включениями краевых частях синтетических альмандинов (рис. 7, б). Интересно отметить, что наибольшие отклонения от намечающихся линейных зависимостей на рис. 7, а, б наблюдаются именно в случаях насыщенных нановключениями образцов, в которых появляются дополнительные, кроме химических, факторы контроля УФ поглощения.

Проф. К. Лангер (Технический Университет, Берлин) был инициатором исследования влияния рассеяния на оптические спектры минералов и поддерживал автора в процессе выполнения работы. Р. Вирт (ГФЦ, Потсдам) провел детальное изучение включений с помощью методов электронной микроскопии высокого разрешения, без чего данная работа была бы невозможной. Ф. Галберт (Технический Университет, Берлин) оказал неоценимую помощь при изучении состава образцов на электронно-зондовом микроанализаторе. В.А. Курепин (ИГМР им. Н.П. Семеновко, Киев) и С. Хертинг-Агте (Технический Университет, Берлин) любезно предоставили образцы для исследований. Замечания рецензентов проф. А.Н. Платонова и М.Н. Тарана (оба ИГМР им. Н.П. Семеновко, Киев) помогли автору устранить неточности при окончательной редакции статьи. Фонд DFG (Бонн) оказал материальную поддержку исследованиям. Автор выражает сердечную признательность всем перечисленным коллегам и организациям.

1. Курепин В.А. Термодинамические условия образования гранат-кордиерит-биотитовой ассоциации в бердичевских гранитах // Минерал. журн. — 1991. — 13, № 1. — С. 76—87.
2. Burns R.G. Mineralogical Applications of Crystal Field Theory. — Cambridge : Cambridge Univ. Press, 1993.
3. Frentrup K.R., Langer K. Microscope absorption spectrometry of silicate microcrystals in the range 40.000—5.000 cm^{-1} and its application to garnet end members synthesized at high pressures // High-Pressure Researches in Geoscience / Ed. W. Schreyer. — Stuttgart : Schweizerbart, 1982. — P. 247—258.
4. Khisina N.R., Langer K., Andrut M. et al. Nano-scale microstructure of Fe^{3+} , OH^{-} -bearing crystalline inclusions in experimentally oxidized olivine from a mantle nodule // Mineral. Mag. — 2000. — 64. — P. 319—335.

5. *Khomenko V.M., Langer K., Andrut M. et al.* Single crystal absorption spectra of synthetic Ti, Fe-substituted pyropes // *Phys. and Chem. Miner.* — 1994. — **21**. — P. 434–440.
6. *Khomenko V.M., Langer K., Wirth R.* On the influence of wavelength-dependent light scattering on the UV-VIS absorption spectra of oxygen-based minerals: a study on silicate glass ceramics as model substances // *Ibid.* — 2003. — **30**. — P. 98–107.
7. *Khomenko V.M., Langer K., Wirth R., Weyer B.* Mie scattering and charge transfer phenomena as causes of the UV edge in the absorption spectra of natural and synthetic almandine garnets // *Ibid.* — 2001. — **29**. — P. 201–209.
8. *Kortüm G.* Reflexionsspektroskopie. — Berlin: Springer, 1969.
9. *Langer K., Khomenko V.M.* The influence of crystal field stabilization energy on Fe²⁺ partitioning in paragenetic minerals // *Contribs. Mineral. and Petrol.* — 1999. — **137**. — P. 220–231.
10. *Marfunin A.S.* Physics of Minerals and Inorganic Materials. — Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1979.
11. *Mie G.* Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Goldlösungen // *Ann. phys.* — 1908. — **25**. — P. 377–445.
12. *Tossel J.A., Vaughan D.J., Johnson K.H.* The electronic structure of rutile, wustite, and hematite from molecular orbital calculations // *Amer. Miner.* — 1973. — **59**. — P. 319–334.
13. *Tröger W.E.* Optische Bestimmung der Gesteinsbildenden Minerale. — Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1971.

Поступила 18.08.2011

В.М. Хоменко

МІ-РОЗСІЯННЯ НА НАНОРОЗМІРНИХ ВКЛЮЧЕННЯХ І ПОВ'ЯЗАНІ З НИМ ЕФЕКТИ В ОПТИЧНИХ СПЕКТРАХ ПОГЛИНАННЯ МІНЕРАЛІВ: ТЕОРІЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТ

Експериментально вивчено явище вибіркового λ -залежного розсіяння у прозорих матрицях, викликане субмікроскопічними включеннями. Вивчено вплив цього явища на оптичні спектри поглинання на прикладі природних та синтезованих гранатів різного кольору. Розраховано положення максимумів розсіяння у випадку нановключень різних мінеральних фаз в альмандині. Розроблено спеціальну методику вимірювання спектрів деполаризації світла внаслідок його взаємодії з включеннями, що дозволяє виявляти явища розсіяння за допомогою оптичної спектроскопії. Під час відпрацювання цієї методики як модельні об'єкти використані зразки Li-Al-Si (LAS) склокераміки, які вміщують різні за розміром та складом включення аналогів рутилу, циркону, кеатиту, евкриптіту та інших мінералів. За допомогою методу електронної мікроскопії в природних і синтезованих гранатах визначено різні типи включень. Встановлено, що короткохвильове поглинання в їх оптичних спектрах має складну природу. Нановключення магнетиту у природних альмандиних виявились настільки дріб-

ними (10×5 нм), що зумовлена ними смуга розсіяння має розташовуватись у далекому ультрафіолетовому діапазоні і не може впливати на забарвлення зразків. У цьому випадку різна інтенсивність короткохвильового поглинання зумовлена смугами переносу заряду ліганд — метал. У спектрі синтетичного спесартину в діапазоні $35\,000\text{--}25\,000\text{ см}^{-1}$ спостерігається смуга поглинання, викликана розсіянням світла на субмікроскопічних бульбашках газу. В спектрах зразків LAS склокераміки розмір та кількість включень кеатиту мають вирішальний вплив на положення та форму короткохвильового краю поглинання.

V.M. Khomenko

MIE-SCATTERING CAUSED BY NANOINCLUSIONS AND CONNECTED EFFECTS IN OPTICAL ABSORPTION SPECTRA OF MINERALS: THEORY AND EXPERIMENT

The UV edge in the electronic absorption spectra of minerals, in many cases influencing their colour, is generally interpreted as low energy wing of very strong UV-bands caused by ligand — metal charge transfer (LMCT) transitions. However, Mie scattering theory shows that the presence of randomly distributed submicroscopic inclusions with narrow size distribution and a refractive index n_i in a matrix with different refractive index n_m may give rise to a λ -dependent, band-like scattering. Such scattering bands are so far not considered to contribute to the UV-edge. Single crystal electronic absorption spectra of eight natural almandine-rich garnets (Alm60—Alm88), two synthetic almandine samples (Alm100), all of different colours, and synthetic spessartine were studied by means of a Zeiss microscope-spectrometer in the range $40\,000\text{--}20\,000\text{ cm}^{-1}$. Li-Al-Si (LAS) glass ceramics of known composition, bearing different amounts of microcrystals of specified size, served as unique patterns for the experimental study of effects caused by submicrocrystals on optical spectra and bulk properties of transparent minerals, such as transparency and colour. Special techniques of spectral measurements with crossed analyzer and polarizer, which enable the registration of the scattering effect directly, were used as well. Four of the above garnets were also investigated using transmission electron microscopy. Different kinds of submicroscopic inclusions were found in the materials studied. In some cases these inclusions contribute predominantly or in a part to the intensity and/or energy position of the UV-absorption edge. In the garnets studied, UV-edge has complex origin. The abundant inclusions in natural almandine were found to be too small to influence spectra in the range $35\,000\text{--}25\,000\text{ cm}^{-1}$. Observed spectral differences in this range are due to LMCT only. In the case of magnetite, rutile or ilmenite inclusions in almandine, scattering contribution to the near-UV spectra is expected, when such inclusions will have mean radii of 150–300 nm. In the synthetic spessartine studied, scattering from fluid inclusions were found to contribute significantly. Variable number and size of keatite inclusions, produced by a sequence of heating experiments, cause the predominant effect on the shape and position of UV-edges in spectra of the $\text{Li}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ -based glass ceramics.