

# Uzroci boje različito obojenih uzoraka fluorita

---

Palatinuš, Iva

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:629878>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-15**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Iva Palatinuš

Uzroci boje različito obojenih uzoraka fluorita  
Causes of differently coloured samples of fluorite

Seminar III  
Preddiplomski studij geologije

Mentorica:  
Doc. dr. sc. Andrea Čobić

Zagreb, 2020. godine

## SADRŽAJ

|  |     |
|--|-----|
| POPIS SLIKA .....  | III |
| POPIS TABLICA.....   | IV  |
| SAŽETAK.....   | V   |
| SUMMARY .....  | VI  |
| 1. UVOD .....  | 1   |
| 2. PARAGENEZA I MINERALNA LEŽIŠTA FLUORITA.....  | 2   |
| 2.1. Fluoritna ležišta u asocijaciji sa felsičnim magmatskim stijenama.....              | 2   |
| 2.2. Ležišta fluorita asociрана s karbonatitima .....                                    | 3   |
| 2.3. Ležišta formirana u asocijaciji sa sedimentnim stijenama i MVT – tipom ležišta..... | 4   |
| 3. DEFEKTI KRISTALNE REŠETKE FLUORITA .....  | 5   |
| 3.1. F – centri i teorija vrpce .....  | 5   |
| 3.2. Pozicija defekata kristalne strukture.....  | 6   |
| 3.3. Raspršenje kao uzrok obojenja .....   | 8   |
| 4. ELEMENTI RIJETKIH ZEMALJA (REE).....  | 10  |
| 4.1. Karakteristike elemenata u tragovima .....  | 10  |
| 4.2. Zamjena glavnih elemenata elementima u tragovima (REE).....                         | 10  |
| 5. FLUORESCENCIJA .....  | 12  |
| 6. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA.....   | 13  |
| 6.1. Uzorci korišteni za analizu .....   | 13  |
| 6.2. Difrakcija rentgenskih zraka na prahu (XRPD) .....                                  | 14  |
| 6.3. Infracrvena spektroskopija .....  | 15  |
| 6.4. Lampa s ultraljubičastim zračenjem (UV lampa).....                                  | 16  |
| 7. REZULTATI.....  | 17  |
| 7.1. Uzorci korišteni za analizu .....   | 17  |
| 7.2. Difrakcija rentgenskih zraka na prahu.....  | 20  |

---

|   |    |
|---|----|
| 7.3. IR spektroskopija .....  | 21 |
| 7.4. Lampa s ultraljubičastim zračenjem .....   | 26 |
| 8. RASPRAVA .....   | 27 |
| 9. ZAKLJUČAK .....  | 31 |
| 10. LITERATURA.....   | 32 |
| Dodatak 1: Valne duljine najznačajnijih vrpca IR spektara svih uzoraka ( <i>slike 26 – 41</i> ) ..... | 34 |

## POPIS SLIKA

|  |    |
|--|----|
| Slika 1: Kristalna rešetka fluorita.....   | 1  |
| Slika 2: Zastupljenost REE u uzorcima fluorita asociраних sa felsičnom magmom – normalizacija na hondrit (Magotra et al., 2017).....   | 3  |
| Slika 3: Zastupljenost REE u uzorcima fluorita iz karbonatitnih ležišta – normalizacija na hondrit (Magotra et al., 2017) .....  | 3  |
| Slika 4: Zastupljenost REE u uzorcima fluorita iz MVT tipa ležišta – normalizacija na hondrit (Magotra et al., 2017).....  | 4  |
| Slika 5: Shematski prikaz F- centra.....   | 5  |
| Slika 6: Shematski prikaz energetskih prijelaza kod metala (vodiča), poluvodiča i izolatora...   | 6  |
| Slika 7: Shematski prikaz Frenkelovog defekta.....   | 7  |
| Slika 8: Shematski prikaz Schottkyjevog defekta .....  | 7  |
| Slika 9: Shematski prikaz Rayleighjevog raspršenja .....   | 8  |
| Slika 10: Shematski prikaz Mie raspršenja .....  | 8  |
| Slika 11: Uzorak obasjan UV zračenjem (lijevo) i isti uzorak koji nije obasjan UV zračenjem (desno), sa lokaliteta: Allenheads Mine, East Allendale, North Pennines, Northumberland, England, UK – dimenzije 4.1x3.8x3.2 cm (izvor: <a href="http://www.irocks.com">www.irocks.com</a> , preuzeto 8. travnja, 2020.) ..... | 12 |
| Slika 12: Geometrijski prikaz Braggovog zakona (izvor: <a href="http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/index-en.html">www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/index-en.html</a> , preuzeto 5. lipnja, 2020.) .....   | 14 |
| Slika 13: Elektromagnetski spektar .....   | 15 |
| Slika 14: FL – 274.....  | 18 |
| Slika 15: FL – 278.....  | 18 |
| Slika 16: FL – 280.....  | 18 |
| Slika 17: FL – 281.....  | 18 |
| Slika 18: FL – 287.....  | 18 |
| Slika 19: FL – 288.....  | 18 |
| Slika 20: FL – 291.....  | 19 |
| Slika 21: FL – 292.....  | 19 |
| Slika 22: FL – 293.....  | 19 |
| Slika 23: FL – 451.....  | 19 |
| Slika 24: FL – 737.....  | 19 |
| Slika 25: Usporedba spektara uzoraka fluorita dobivenih XRD metodom .....  | 20 |

|   |    |
|---|----|
| Slika 26: IR spektar uzorka FL – 274 .....  | 21 |
| Slika 27: IR spektar uzorka FL – 288 (1).....   | 21 |
| Slika 28: IR spektar uzorka FL – 293 .....  | 21 |
| Slika 29: IR spektar uzorka FL – 451 (1).....   | 22 |
| Slika 30: IR spektar uzorka FL – 278 (2).....   | 22 |
| Slika 31: IR spektar uzorka FL – 287 .....  | 22 |
| Slika 32: IR spektar uzorka FL – 291 (1).....   | 23 |
| Slika 33: IR spektar uzorka FL – 291 (2).....   | 23 |
| Slika 34: IR spektar uzorka FL – 737 (1).....   | 23 |
| Slika 35: IR spektar uzorka FL – 737 (2).....   | 24 |
| Slika 36: IR spektar uzorka FL – 278 (1).....   | 24 |
| Slika 37: IR spektar uzorka FL – 280 .....  | 24 |
| Slika 38: IR spektar uzorka FL – 281 .....  | 25 |
| Slika 39: IR spektar uzorka FL – 288 (2).....   | 25 |
| Slika 40: IR spektar uzorka FL – 292 .....  | 25 |
| Slika 41: IR spektar uzorka FL – 451 (2).....   | 26 |
| Slika 42: Uzorak FL – 451 pod UV lampom .....   | 26 |
| Slika 43: Difraktogrami uzoraka fluorita sa označenom referentnom linijom.....                    | 27 |
| Slika 44: IR spektri žutog, ljubičastog i zelenog fluorita iz literature Sasmaz et al., 2018..... | 29 |

## POPIS TABLICA

|  |    |
|--|----|
| Tablica 1: Dominantni uzroci najčešćih obojenja fluorita .....   | 1  |
| Tablica 2: Podaci dobiveni analizom fluidnih inkluzija iz pojedinih tipova ležišta (Magotra et al., 2017)..... | 2  |
| Tablica 3: Uzorci korišteni za analizu .....   | 13 |
| Tablica 4: Dimenzije jediničnih ćelija proučavanih uzoraka .....   | 20 |

## SAŽETAK

Fluorit ( $\text{CaF}_2$ ) je mineral razreda halogenida koji se pojavljuje u različitim geološkim okolišima zbog čega je relativno čest u prirodi te pokazuje širok raspon boja. Obojenje je posljedica supstitucije glavnih elemenata sa elementima REE u kristalnoj rešetki te defekata kristalne rešetke uzrokovanih fizikalnim procesima na atomskoj razini. Cilj ovog rada je pobliže definirati i objasniti moguće uzroke boje različito obojenih uzoraka minerala fluorita koristeći metode rentgenske difrakcije na prahu, infracrvene spektroskopije te snimanje pod UV lampom.

Ključne riječi: fluorit, boja, kristalna rešetka, okoliš, rentgenska difrakcija na prahu, infracrvena spektroskopija, UV lampa

## SUMMARY

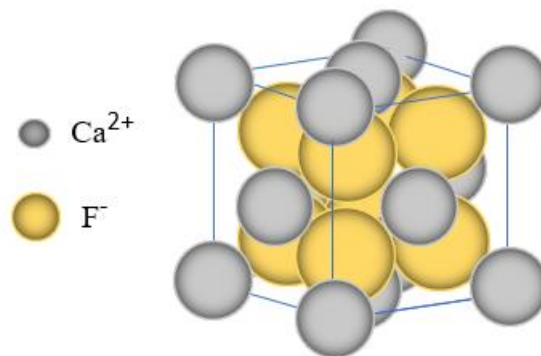
Fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) is a mineral of the halogenic group of minerals which comes in different geologic environments what makes it relatively common in nature. It shows a various spectrum of colors. Coloration is caused by substitution of main elements with REE in crystal structure as well as defects of the crystal structure caused by physical processes on the atomic scale. The purpose of this paper is to define causes of color in different colored samples of fluorite by using the method of X – ray powder diffraction, infrared spectroscopy and UV-lamp.

Keywords: fluorspar, color, crystal structure, environment, X – ray powder diffraction, infrared spectroscopy, UV-lamp



## 1. UVOD

Fluorit, kemijske formule  $\text{CaF}_2$ , značajan je mineral razreda halogenida. Kristalizira u holodriji kubičnog sustava ( $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$ ), često u jednostavnim formama heksaedra ili oktaedra. Forma kristala ovisi o okolišnim uvjetima u kojima fluorit kristalizira pa tako forma oktaedra upućuje na visokotemperaturne uvjete kristalizacije (**Bermanec, 1999**). Specifičnost ovog minerala je široki raspon boja u kojima se pojavljuje, a česta pojava je i zonalno obojenje. U razmatranju uzroka obojenja ovog minerala, treba razumjeti građu i strukturu njegove kristalne rešetke (*slika 1*).



*Slika 1: Kristalna rešetka fluorita*

Kristalna struktura fluorita može se zamisliti kao kombinacija dvaju kubičnih rešetki. Jedna je plošno centrirana i u svojim čvorovima sadrži atome kalcija. Druga je primitivna kubična rešetka s atomima fluora u čvorovima. U ovoj strukturi atom kalcija je okružen s 8 atomima fluora, a svaki atom fluora s 4 atoma kalcija. Za identifikaciju fluorita u mikroskopskom preparatu bitna su njegova optička svojstva. Fluorit ima savršenu kalavost po oktaedru  $\{111\}$ , stoga ima četiri smjera pukotina kalavosti koje su vidljive ovisno o orijentaciji preparata. U slučaju dvosmjerne kalavosti, one se sijeku pod  $70^\circ$  i  $110^\circ$ , a u slučaju trosmjerne kalavosti, njihov kut je između  $60^\circ$  i  $120^\circ$  (**Vrkljan et al., 2018**). Indeks loma ( $n$ ) vrlo je nizak i iznosi 1.434, a supstitucijom glavnog elementa – kalcija s elementom u tragu – itrijem (Y), povećava se do 1.457 pa je reljef umjeren do nizak i negativan. U skladu sa svojom simetrijom, fluorit će u uvjetima s uključenim analizatorom pri zakretanju mikroskopskog stolića biti uvijek taman.

Uzroci obojenja fluorita su različiti, a neki od najčešćih prikazani su u *tablici 1*.

Tablica 1: Dominantni uzroci najčešćih obojenja fluorita

| <b>BOJA</b>                         | <b>UZROK OBOJENJA</b>  | <b>REFERENCA</b>  |
|-------------------------------------|--|---|
| ljubičasta                          | „Mie raspršenje“ na česticama kalcija koloidalnih dimenzija  | <b>Braithwaite et al. (1973)</b><br><b>Lehmann (1978)</b> |
| plava                               | $Y^{3+} + F$ vakancija + $2e^-$                              | <b>Bill &amp; Calas (1978)</b>                            |
| „smaragdno“ zelena („krom fluorit“) | $Sm^{2+}$  | <b>Bill &amp; Calas (1978)</b><br><b>Rossman (1981)</b>   |
| žuto – zelena                       | Centar boje koji sadrži Y i Ce u asocijaciji sa F vakancijom | <b>Bill &amp; Calas (1978)</b>                            |
| žuta                                | $O_3^-$ centar boje gdje $O_2$ zamjenjuje fluorit            | <b>Bill &amp; Calas (1978)</b>                            |
| ružičasta                           | $YO_2$ centar boje ( $Y^{3+} + O_2^{3-}$ )                   | <b>Bill &amp; Calas (1978)</b>                            |
| fluorescentna plava                 | $Eu^{2+}$  | <b>Czaja et al. (2012)</b>                                |

## 2. PARAGENEZA I MINERALNA LEŽIŠTA FLUORITA

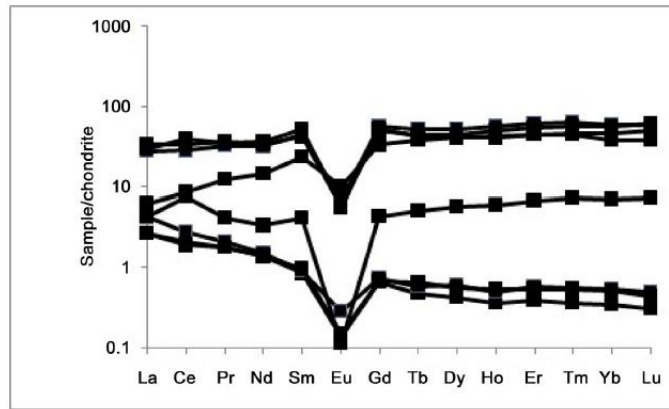
Za utvrđivanje uvjeta koji su vladali u okolišu za vrijeme kristalizacije nekog minerala, koriste se istraživanja fluidnih inkluzija koja daju informacije o temperaturi nastanka, salinitetu i sastavu otopine. Mineralna ležišta u kojima se pojavljuje fluorit mogu se podijeliti u nekoliko velikih skupina (**Magotra et al., 2017**). Na uzorcima iz pojedinih ležišta provedena je analiza fluidnih inkluzija čiji su rezultati prikazani u *tablici 1*.

*Tablica 2: Podaci dobiveni analizom fluidnih inkluzija iz pojedinih tipova ležišta (Magotra et al., 2017)*

| TIP LEŽIŠTA CaF <sub>2</sub>      | T <sub>h</sub> (°C) | wt% NaCl |
|-----------------------------------|---------------------|----------|
| sa felsičnim magmatskim stijenama | 80-300              | 0,18-21  |
| s karbonatitima                   | 95-440              | 0,87-11  |
| MVT tip                           | 100-150             | 12-22    |

### 2.1. Fluoritna ležišta u asocijaciji sa felsičnim magmatskim stijenama

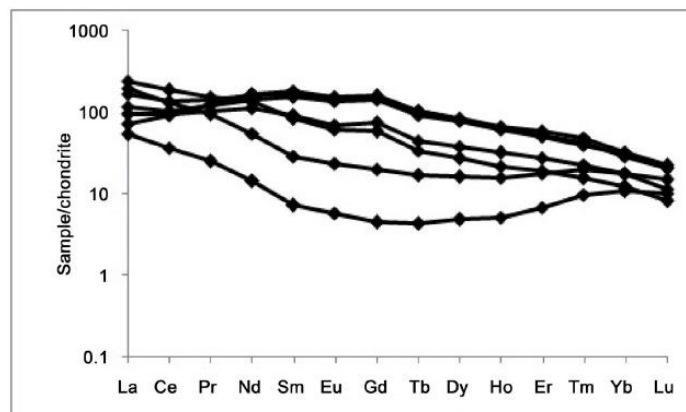
Felsične magmatske stijene u kojima se pojavljuje fluorit najčešće su granitoidi ili pegmatiti, a ponekad stijene domaćini mogu biti i okolne metamorfne stijene. Mineralizacija fluorita obično se događa u šupljinama, „džepovima“, te žilama u stijeni. Žile dolaze u različitim bojama - bijeloj, zelenoj, ljubičastoj, a debljina im doseže do nekoliko desetaka centimetara. Ovaj tip ležišta sadrži više teških (HREE) od lakih elemenata rijetkih zemalja (LREE) (**Magotra et al. 2017**). Zastupljenost REE u fluoritu asociiranim s felsičnom magmom prikazana je na *slici 2*. Uzorci pokazuju relativno ujednačen trend zastupljenosti s izraženom negativnom Eu anomalijom.



Slika 2: Zastupljenost REE u uzorcima fluorita asociranih sa felsičnom magmom – normalizacija na hondrit (Magotra et al., 2017)

## 2.2. Ležišta fluorita asocirana s karbonatitima

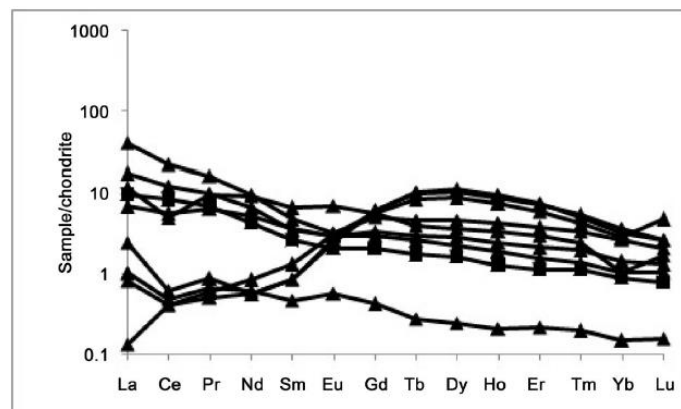
Postoje različite teorije o formiranju ovakvog tipa ležišta. Jedna od njih je da su ležišta fluorita u karbonatitima nastala u kasnoj fazi emanacije iz karbonatitne magme kao što su Tororo (Uganda) i Chilwa Island (Malawi) u Africi (Deans & Powell, 1968). Druge interpretacije fluidnih inkluzija sugeriraju nastanak ležišta iz hidrotermalnih otopina koje su produkt karbonatitne intruzije iz magmatske komore (Puzanov, 1977). Predložena je i teorija da je došlo do miješanja magmatskih fluida bogatih fluorom s formacijskom vodom bogatom kalcijem u sedimentnim stijenama (Palmer & William – Jones, 1996; Deans & Powell, 1968). U takvim ležištima mnoge vene fluorita s baritom, halkopiritom, dikitom, galentiom i piritom pojavile su se na kontaktu karbonatita s fenitiziranim sedimentnim stijenama. Uzorci fluorita nastali u karbonatitnim okolišima i okolišima alkalnog magmatizma obogaćeni su na LREE, uz manji sadržaj HREE te negativnu Eu anomaliju i pozitivnu itrijevu anomaliju (Magotra et al., 2017) što je prikazano na slici 3.



Slika 3: Zastupljenost REE u uzorcima fluorita iz karbonatitnih ležišta – normalizacija na hondrit (Magotra et al., 2017)

### 2.3. Ležišta formirana u asocijaciji sa sedimentnim stijenama i MVT – tipom ležišta

Ovaj tip ležišta formiran je cirkulacijom fluida niske temperature (<150 °C), transportom i odlaganjem metala unutar sedimentnih bazena (Robb, 2005). Stijena domaćin je karbonat koji čini izvor kalcija. Vrući fluidi obogaćeni na fluor kreću se iz dubine prema površini Zemlje. Ioni fluora iz fluida vežu se za ione kalcija iz vapnenca koji se potom razlaže te nastaje fluorit. U ovakvom tipu ležišta fluorit dolazi u asocijaciji s galenitom, sfaleritom, baritom, kvarcom, kalcitom i dolomitom. Kontaktom vrućih fluida i karbonskih stijena bogatih kalcijem nastala su fluoritna ležišta u saveznoj državi Illinois (SAD), gdje je fluorit kristalizirao na stijenama rasjednih pukotina kojima je kolao fluid (Magotra et al., 2017). Sadržaj LREE u uzorcima fluorita iz MVT tipa ležišta varira te je općenito vrlo nizak uz manju negativnu Ce anomaliju i srednju do nisku negativnu Yb anomaliju (Magotra et al., 2017). Zastupljenost REE u analiziranim uzorcima prikazuje slika 4.

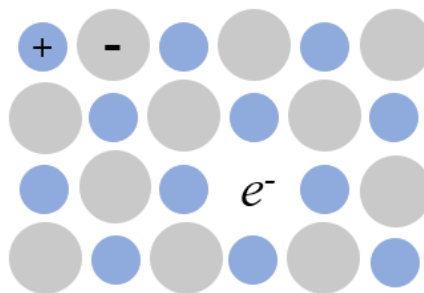


Slika 4: Zastupljenost REE u uzorcima fluorita iz MVT tipa ležišta – normalizacija na hondrit (Magotra et al., 2017)

### 3. DEFEKTI KRISTALNE REŠETKE FLUORITA

#### 3.1. F – centri i teorija vrpce

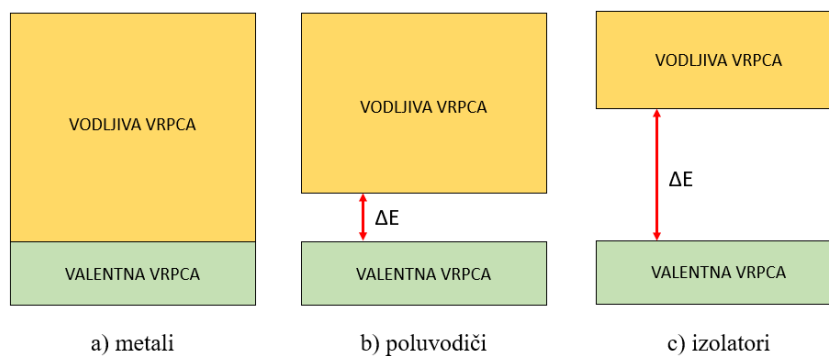
Do nedostatka fluora u kristalnoj strukturi može doći na nekoliko načina: kada kristal raste u prisustvu viška kalcija, pri izlaganju kristala visokoenergetskoj radijaciji ili primjenom jakog električnog polja koji pomiču ion fluora iz svoje uobičajene pozicije (**Nassau, 2001**). Da bi se održala neutralnost naboja kristala, neka negativno nabijena čestica mora zauzeti poziciju iz koje je prethodno „izbačen“ fluorov ion, to jest popuniti novonastalu vakanciju. Kada na tu poziciju dolazi elektron, formira se F centar (*slika 5*).



*Slika 5: Shematski prikaz F- centra*

Kristalno polje koje okružuje ione drži taj elektron na mjestu. Elektroni u nekim mineralima mogu biti delokalizirani na bilo kojem mjestu u kristalu i zbog toga u interakciji s vidljivom svjetlošću uzrokovati boju. Fizikalna teorija koja opisuje uzrok obojenja u takvim metalima se zove teorija elektronske vrpce. Prema teoriji molekulskih orbitala, slične atomske orbitale se međusobno preklapaju i time nastaje isti broj molekulskih orbitala, od kojih je polovica stabilnija – energijski niža, a polovica manje stabilna – energijski viša (**Filipović i Lipanović, 1985**). U kristalnoj rešetki čvrste tvari, atomi su gusto složeni jedan do drugog te s porastom broja atoma raste i broj molekulskih orbitala. Time se smanjuje razlika u energiji između uzastopnih energijskih nivoa. Iz pojedinih vrsta atomskih orbitala nastaju tzv. „elektronske vrpce“ koje su međusobno odijeljene takozvanim „zabranjenim zonama“. U toj zoni elektroni ne mogu postojati. Energija zabranjene zone je dovoljna da priječi slobodan prijelaz elektrona iz energijski niže u energijski višu vrpcu te daje veliki doprinos optičkim karakteristikama prisutnim u velikom broju dragog kamenja. U takvim mineralima, prijelaz elektrona između tih vrpca uzrokuje boju. Prijelazi između vrpce pojavljuju se kada elektroni iz jedne valentne vrpce prime dovoljnu količinu energije od apsorbiranog svjetla da „preskoče“ barijeru (zabranjenu zonu) i uđu u vodljivu vrpcu. Tri su moguća slučaja energetskih prijelaza (*slika 6*). Kada je energija potrebna za preskakanje barijere manja od energije vidljive svjetlosti koju je atom

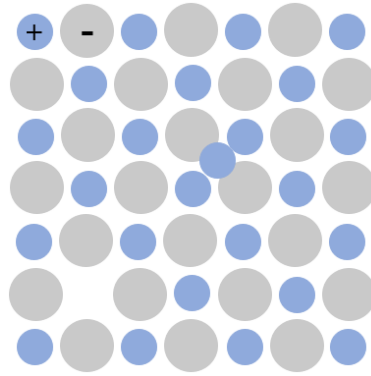
apsorbirao, moguć je njegov prijelaz u višu energetska razinu. Ta pojava specifična je za vodiče i neke poluvodiče, a tu spadaju opaki minerali metalnoga sjaja ljubičaste do plave boje (kovelit), žute (zlato i pirit), crvene (bakar), bijele (srebro i platina) (Fritsch & Rossman, 1988). Kada je energija zabranjene zone jednaka energiji vidljivog dijela spektra, minerali su poluvodiči, najčešće crvene boje (kuprit, cinabarit). Kada je energija prepreke veća od maksimalne energije spektra (npr. ultraljubičastog zračenja), vidljiva svjetlost ne opskrbljuje dovoljno energije elektronu te on ne može prijeći u višu energetska razinu. Također, ako energija vidljivog dijela spektra nije apsorbirana, već transmitirana i ako mineral ne sadrži nečistoće ili defekte, to jest ako je kemijski potpuno čist, mineral će biti bezbojan (Fritsch & Rossman, 1988). Osim fluorita, primjer takvih minerala su dijamant, korund, beril, kremen i topaz. Ovu karakteristiku uz izolatore imaju i neki poluvodiči.



Slika 6: Shematski prikaz energetske prijelaza kod metala (vodiča), poluvodiča i izolatora

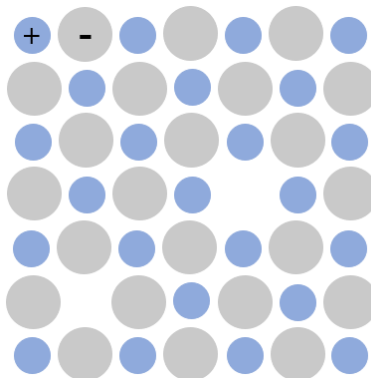
### 3.2. Pozicija defekata kristalne strukture

Defekti u kristalnoj strukturi mogu biti pozicionirana na dva načina (Nassau, 2001). Frenkelov defekt (slika 7) očituje se tako da se ion ne nalazi na mjestu gdje bi trebao biti već u praznini gdje se u neporemećenoj rešetci ne nalazi ion, na intersticijskom mjestu. Rezultat toga su defekti u vidu vakancije i intersticije.



Slika 7: Shematski prikaz Frenkelovog defekta

Schottkyjev defekt (slika 8) se sastoji od vakancija, ali bez intersticija što je rezultat pomicanja para suprotno nabijenih iona na površinu kristala. Razlog zašto ova dva tipa defekta uključuju dvije odvojene anomalije (vakancija i intersticija) je očuvanje elektrostatske neutralnosti kristala (Nassau, 2001).



Slika 8: Shematski prikaz Schottkyjevog defekta

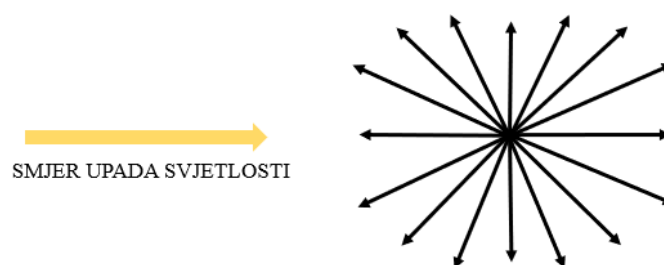
Ni Frenkelov ni Schottkyjev defekt ne apsorbiraju svjetlost pa stoga nisu ni samostalni uzroci obojenja. Oba tipa defekata su prisutna u svim kristalima, obično na niskoj razini, 0,01% jer su ovakvi tipovi „nereda“ u strukturi vrlo termodinamički stabilni pri svim temperaturama osim pri apsolutnoj nuli i zato će se ugraditi u kristal prilikom njegovog formiranja.

Oštećenja rešetke mogu nastati zbog ionizirajućeg zračenja kojeg emitiraju radioaktivni minerali ili stijene u blizini minerala s tim oštećenjem rešetke, a mogu nastati i kao posljedica izravne ugradnje radioaktivnih izotopa (ili minerala u tragovima) u rešetku.



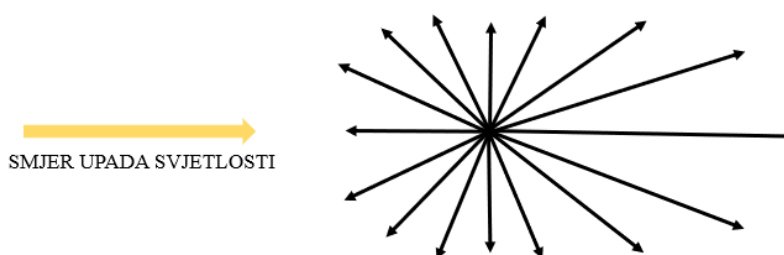
### 3.3. Raspršenje kao uzrok obojenja

Kada je kristalna struktura nepravilna ili je veličina njenih komponenti izvan raspona potrebnog za difrakciju (oko 100-400 nm), vidljiva svjetlost ne može biti difraktirana, ali može biti raspršena (**Fritsch & Rossman, 1988**). Raspršenje je proces kod kojeg svjetlost ulazi u određenom smjeru u mineral, a zbog interakcije s centrima raspršenja, dolazi do njenog razilaženja u različitim smjerovima. Ta pojava može uzrokovati različite efekte boje ili optičke fenomene koji ovise o veličini i obliku centara raspršenja i opisana je kao „Rayleighjevo raspršenje“ (slika 9).



Slika 9: Shematski prikaz Rayleighjevog raspršenja

To je disperzija elektromagnetske radijacije na česticama čiji je radijus manji od otprilike 1/10 valne duljine radijacije. U tom slučaju centri raspršenja nisu pravilno raspoređeni. U slučaju kada su čestice iste veličine kao valna duljina radijacije, fenomen se zove „Mie raspršenje“ (slika 10).



Slika 10: Shematski prikaz Mie raspršenja

Mie raspršenje na česticama kalcija koloidalnih dimenzija smatra se jednim od uzroka ljubičaste boje fluorita (**Braithwaite et al, 1973**). Ta teorija objašnjava samo posebne slučajeve obojenja kod kojih je boja uzrokovana metalima. Ljubičasta boja fluorita kod nekih njegovih varijeteta izazvana je radijacijom koja „izbija“ atom fluora pri čemu ostaje višak atom kalcija. Ti atomi kalcija tvore male heksagonske čestice koje su veličine vidljivog dijela svjetlosti

(koloidalnih dimenzija). Dio svjetlosti se reflektira od tih čestica kalcija, a dio biva apsorbiran. Rezultat toga je jaka apsorpcija od zelenog do crvenog dijela spektra što rezultira ljubičastom bojom. Kako bi se dobilo potencijalno objašnjenje tog fenomena, provedeni su pokusi. F – centar može nastati rastom umjetnog kristala iz otopine koja sadrži višak Ca iona ili napanjanjem kristala kalcitom, što se naziva „*additive coloration process*“ (Nassau, 2001). Izlaganje fluoru, ne producira boju. Druga metoda podrazumijeva propuštanje električne struje kroz zagrijani kristal fluorita što uzrokuje „pomicanje“ ljubičaste boje prema katodi (Nassau, 2001). Metal funkcionira samo kao način produkcije deficita halogenog elementa. Dodatna potvrda te tvrdnje je činjenica da kristal čiji je uzrok obojenja F – centar ima manju gustoću nego bezbojan kristal, što ukazuje na deficit elementa. Iako, izostanak F<sup>-</sup> iona iz kristala ne uzrokuje promjenu boje. Zbog varijacija u veličini metalnih (Ca) čestica dolazi do varijacije u nijansama ljubičaste boje (Fritsch & Rossman, 1988). U nekim slučajevima specifična orijentacija raspršujućih elemenata može uzrokovati posebne optičke efekte pa se tako fluorit može karakterizirati „aleksandrit efekt“ pri čemu se boja minerala razlikuje ovisno o izvoru svjetlosti u kojoj je promatrana. Uzrok tome je što velika apsorpcija vrpce između 550 i 600 nm, „presjeca“ vidljivi dio spektra na dva transmisijska „prozora“: jedan ima plavi kraj koji dominira na dnevnom svjetlu i jedan s crvenim krajem koji dominira pri osvjetljenju žaruljom (Fritsch & Rossman, 1988).

## 4. ELEMENTI RIJETKIH ZEMALJA (REE)

### 4.1. Karakteristike elemenata u tragovima

Elementi rijetkih zemalja (REE), koji obuhvaćaju Y i lantanide, dio su grupe elemenata u tragovima (čiji je postotak u uzorku manji od 0,01%) (**Prohić, 1998**). REE čine elementi atomskog broja od  $Z=57$  (La) do  $Z=71$  (Lu). Laki elementi rijetkih zemalja (LREE) su oni s nižim atomskim brojem: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, a teški elementi rijetkih zemalja (HREE) od Gd do Lu. Zbog njihove iste elektronske konfiguracije vanjske ljuske, REE imaju međusobno vrlo slično kemijsko ponašanje u prirodnim okolišima i često dolazi do njihove međusobne zamjene u mineralima. Svi imaju naboj  $3+$  (uz iznimku Eu koji u prirodnim okolišima može imati i naboj  $2+$  te Ce koji može imati naboj  $4+$ ). Povećanje atomskog broja posljedica je dodavanja elektrona u unutarnju  $4f$  ljusku, što uzrokuje postupno smanjenje veličine iona u periodnom sustavu s lijeva na desno zbog čega i postoji podjela na lake i teške elemente. HREE su manje obilni u Zemljinoj kori od LREE, ali su koncentriraniji u različitim ležištima za razliku od lakih elemenata. REE dominantno zamjenjuju kalcij u strukturi petrogenih minerala. Zbog varijacije u ionskim radijusima, imaju sklonost izdvajanja u različitim materijalima gdje neki, poput granata i piroksena, sadrže više teških REE malog ionskog radijusa, a neki, poput feldspata i apatita, uzimaju lakše REE velikog ionskog radijusa (**Prohić, 1998**).

### 4.2. Zamjena glavnih elemenata elementima u tragovima (REE)

Kako bi došlo do izomorfne zamjene u molekuli, elementi u tragovima koji zamjenjuju glavne elemente moraju zadovoljiti sljedeće uvjete:

#### 1. Njihovi atomi moraju biti približno jednakih dimenzija

Atom elementa u tragu koji mijenja glavni element mora ispuniti prostor u kristalnoj strukturi zauzetoj elementom kojeg zamjenjuje. Ako veličina tog atoma previše odstupa od veličine glavnoga, do zamjene neće doći te će se struktura deformirati ukoliko je njegov radijus premali. Razlika u veličini može biti do 15%, a u slučajevima visoke temperature, ta razlika može biti i veća.

#### 2. Atomi moraju biti sličnog ionskog naboja

Zamjena elemenata različitih valencija mora biti kompenzirana ili združena zamjenom na drugom mjestu u kristalnoj strukturi (*Primjer 1*) ili ostavljanjem atomskog mjesta praznog (*Primjer 2*).

*Primjer 1:*  $Ba^{2+}Al^{3+} \rightarrow K^{+}Si^{4+}$  (u mineralima grupe feldspata)

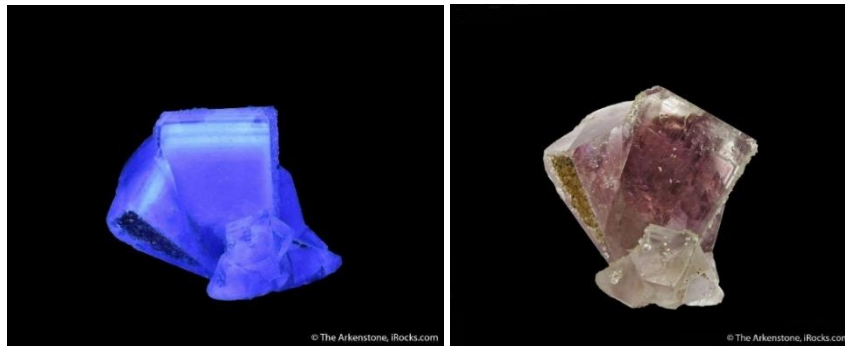
*Primjer 2:*  $2Al^{3+} + \text{vakancija} \rightarrow 3Mg^{2+}$  (u mineralima grupe tinjaca)

3. Tip veze između elemenata u tragu i susjednih iona mora biti sličan onome između zamijenjenog glavnog elementa i aniona

Slični tip veze je posljedica sličnog stupnja ionskog i kovalentnog karaktera, a vjerojatnost da će dva elementa tvoriti slične tipove veza može se procijeniti iz njihovih elektronegativnosti.

## 5. FLUORESCENCIJA

Fluorescencija je pojava koja se javlja u materijalu kada je izložen zračenju, pri čemu emitira svjetlost. Najpoznatija je fotoluminiscencija gdje je fluorescencija izazvana vidljivom svjetlošću ili UV zračenjem. Fluorit je jedan od najpoznatijih fluorescentnih minerala po kojem je ovaj fenomen i dobio ime. Plava boja tipična za luminiscenciju fluorita (423 nm) je vrlo hladna i intenzivna (*slika 11*).



*Slika 11: Uzorak obasjan UV zračenjem (lijevo) i isti uzorak koji nije obasjan UV zračenjem (desno), sa lokaliteta: Allenheads Mine, East Allendale, North Pennines, Northumberland, England, UK – dimenzije 4.1x3.8x3.2 cm (izvor: [www.irocks.com](http://www.irocks.com), preuzeto 8. travnja, 2020.)*

Uzrok ove tipične plave boje je  $\text{Eu}^{2+}$  svjetlosni centar (**Czaja et al., 2012**). Divalentni europijev ion ima vrlo sličan radijus divalentnom ionu kalcija i zato može doći do njihove međusobne zamjene u strukturi, dok  $\text{Eu}^{3+}$  neće supstituirati Ca. Luminiscencija uzrokovana  $\text{Eu}^{2+}$  ionom je kratkotrajna i vrlo intenzivna čak i uz prisutnost vrlo malih količina ovog iona. Osim duboke plave boje, fluorescencija može doći i u drugim bojama koje su uzrokovane prisutnošću trovalentnih i divalentnih ( $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Tm}^{2+}$ ) iona REE ili posljedica organskih nečistoća. Zelena, crvena, žuta i bijela fluorescentna boja su puno rjeđe od plave (**Beadle, 2013**) i uglavnom su uzrokovane prisutnošću više različitih REE. Zelena fluorescencija javlja se u vrlo rijetkom varijetetu fluorita – klorofanu. Pretpostavlja se da je uzrok kombinacija REE i oštećenje kristalne strukture zbog radijacije ili prisutnost urana kao elemenata u tragovima. Žuta fluorescencija također je posljedica kombinacije REE, a za crvenu se smatra da je uzrokovana prisutnošću europijevog i samarijevog iona. U Griffith rudniku u saveznoj državi Illinois pronađen je uzorak koji fluorescira u crvenoj boji za kojeg se pretpostavlja da je uzrok crvene boje europij i samarij u kombinaciji s ionima željeza.

## 6. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

### 6.1. Uzorci korišteni za analizu

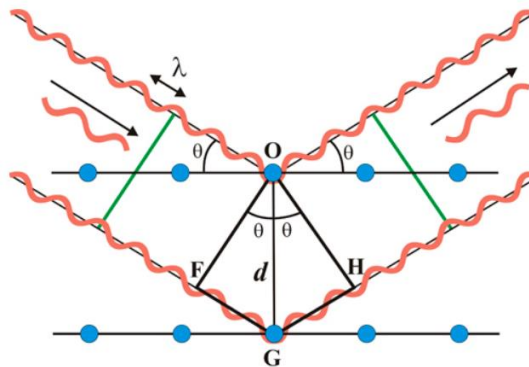
Sve analitičke metode korištene u ovom radu su provedene na uzorcima fluorita iz Mineraloške zbirke Mineraloško – petrografskog zavoda Prirodoslovno – matematičkog fakulteta u Zagrebu (tablica 3; slike 14 – 24).

Tablica 3: Uzorci korišteni za analizu

| Inventarski broj | Naziv minerala      | Inv. broj (na uzorcima) | Nalazište                              | Boja fluorita             | Referenca |
|------------------|---------------------|-------------------------|--|---------------------------|-----------|
| IV-2-1-001       | fluorit             | 274                     | Freiberg, Njemačka                     | bezbojan                  | Slika 14  |
| IV-2-1-005       | fluorit             | 278                     | Freiberg, Njemačka                     | zelena i žuta             | Slika 15  |
| IV-2-1-007       | fluorit             | 280                     | Cumberland, Engleska, Velika Britanija | žuta                      | Slika 16  |
| IV-2-1-008       | fluorit             | 281                     | Annaberg, Njemačka ?                   | žuta                      | Slika 17  |
| IV-2-1-014       | fluorit             | 287                     | Cumberland, Engleska, Velika Britanija | zelena                    | Slika 18  |
| IV-2-1-015       | fluorit             | 288                     | Cornwall, Engleska, Velika Britanija   | ljubičasta i bezbojni dio | Slika 19  |
| IV-2-1-018       | fluorit             | 291                     | Cornwall, Engleska, Velika Britanija   | zelena                    | Slika 20  |
| IV-2-1-019       | fluorit             | 292                     | Slavkov, Češka                         | ljubičasta                | Slika 21  |
| IV-2-1-020       | fluorit             | 293                     | Cumberland, Engleska, Velika Britanija | bezbojan                  | Slika 22  |
| III-5-1-037      | fuorit sa kvarcom   | 451                     | Cumberland, Engleska, Velika Britanija | ljubičasta                | Slika 23  |
| V-2-1-2-003      | fluorit s ankeritom | 737                     | Freiberg, Njemačka                     | zelena                    | Slika 24  |

## 6.2. Difrakcija rentgenskih zraka na prahu (XRPD)

Rentgenska difrakcija (XRD – „X-ray diffraction“) je analitička metoda koja omogućava kvantitativnu i kvalitativnu analizu uzoraka jer je dobiveni difraktogram jedinstven za svaki mineral (daje „otisak prsta“ minerala). Pruža podatke o kristalnoj strukturi i kemijskom sastavu analiziranih uzoraka. Difrakcija je rezultat raspršenja rentgenskih zraka na elektronima. Da bi uopće došlo do difrakcije na nekom materijalu, moraju biti zadovoljeni određeni geometrijski uvjeti koji se mogu izraziti pomoću Braggovog zakona (*slika 12*).



$$2 d \sin \theta = n\lambda$$

*Slika 12: Geometrijski prikaz Braggovog zakona (izvor: [www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/index-en.html](http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/index-en.html), preuzeto 5. lipnja, 2020.)*

Mineral je prirodna čvrsta tvar jedinstvenog imena s jasno definiranim kemijskim sastavom i kristalografskim svojstvima te je nastala geološkim procesima (**Nickel & Grice, 1998**). Kristalna struktura minerala je uređena što znači da su atomi posloženi na pravilan način. Zbog toga je difrakcijska slika rezultat obasjavanja minerala rentgenskim zrakama. Padne li rentgenska zraka na ravninu koju čine atomi u kristalnoj rešetki, dio energije upadnih zraka rasipat će se na atomima (**Filipović i Lipanović, 1985**). Takvih mrežnih ravnina na atomima ima mnogo u kristalnoj rešetki i na svakoj dolazi do rasipanja rentgenskih zraka.

Braggov zakon je pojednostavljeni prikaz procesa difrakcije. Iz Braggove jednadžbe se može odrediti razmak između ravnina atoma u kristalnoj rešetki kada znamo valnu duljinu upotrebljenih rentgenskih zraka i eksperimentalno određen Braggov kut. Fenomen difrakcije rentgenskih zraka, njihova zrcalna refleksija na atomskim plohama kristala je zapravo međusobno djelovanje rentgenskih zraka i elektrona atoma. Rentgenska zraka na svom putu kroz kristal predaje energiju elektronima u atomima i atomi regeneriraju primljenu energiju i

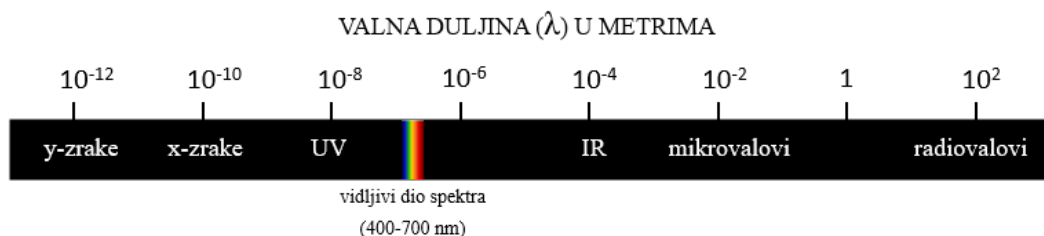
zrače je u obliku elektromagnetskih valova iste duljine, i to u svim smjerovima. Na taj način ti valovi interferiraju, tj. pojačavaju ili gase.

#### *Eksperimentalni uvjeti*

Rentgenska difrakcija na prahu provedena je u laboratoriju Mineraloško – petrografskog zavoda Prirodoslovno – matematičkog fakulteta na instrumentu marke PANalytical. Podaci su prikupljeni u X'Pert Dana Collector programu, a dobiveni difraktogrami obrađeni u programu X'Pert HighScorePlus (**Panalytical, 2004**) u koji je učitana PDF – 2 baza podataka (**ICDD, 2004**). Korištena je bakrena cijev, napon od 40 kV i struja od 40mA. Vremenski raspon snimanja bio je 50 minuta, sa vremenom koraka od jedne sekunde te veličinom koraka od  $0,0200^\circ 2\theta$ .

### 6.3. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija instrumentalna je metoda korištena u svrhu identifikacije funkcionalnih skupina u molekuli. Vibracije između atoma u molekuli su specifične za različite molekule stoga svaka od njih daje jedinstven infracrveni spektar (**Griffiths & de Haseth, 2007**). IR spektroskopija podrazumijeva područje spektra elektromagnetskog zračenja od 2,5-15 mm (*slika 13*). IR spektar snimka je apsorbiranog svjetla koji je prikazan kao funkcija valne duljine jer je ona izravno proporcionalna energiji (**Pavia et al., 2001**). Cijeli spektar obuhvaća valne duljine od  $4000$  do  $400\text{ cm}^{-1}$ , a dio spektra vrijednosti manjih od  $1500\text{ cm}^{-1}$  čini područje „otiska prsta“ analizirane molekule (**Griffiths & de Haseth, 2007**). Ova metoda koristi se i za kvantitativnu analizu jer je intenzitet vrpce dobivenih u spektru izravan pokazatelj količine materijala koja je prisutna u uzorku.



*Slika 13: Elektromagnetski spektar*



*Eksperimentalni uvjeti*

Uzorci u prahu su snimani u MIR spektru, s rezolucijom  $4 \text{ cm}^{-1}$ , na uređaju Bruker Tensor 27 opremljenim dijamantnim kristalom. Rezultantni spektri su obrađivani u programu OPUS ver. 6.5 (**Bruker, 2009**). Snimljeni su spektri svih uzoraka fluorita istraživanih u ovom radu (*tablica 3*) te su prikazani zasebno (*slike 26-41*).

#### 6.4. Lampa s ultraljubičastim zračenjem (UV lampa)

UV lampa proizvodi elektromagnetsko zračenje valnih duljina između 100 i 400 nm. Materijal od kojih su načinjene UV lampe je kremen ili posebno staklo koje brže transmitira ultraljubičasto zračenje od običnog stakla. Cijev lampe napunjena je plinovitom živom pomiješanom s plemenitim plinovima kao što su argon, ksenon, kripton i neon (**Koutchma, et al., 2010**), a njena unutrašnjost ima premaz od fluorescentnog materijala. Elektrode su načinjene od volframa koji emitira elektrone te su premazane smjesom barija, stroncija i kalcijevih oksida (**Jin et al., 2007**). Kad se u cijev pusti električna struja, elektrode emitiraju slobodne elektrone što im daje dovoljnu kinetičku energiju da se sudare s plinovitom smjesom unutar cijevi. Energija se potom prenosi na atome plinova koji su onda u pobuđenom stanju i zbog velike energije, postaju nestabilni te emitiraju kratkovalno ultraljubičasto zračenje. Otpuštanjem energije, atomi prelaze u niže energetske stanje i ponovo postaju stabilni. Većina fotona koju su otpustili atomi žive je valnih duljina ultraljubičastog spektra, uglavnom valnih duljina od 253.7 nm (**Hatch & Ott, 1968**). Valne duljine koje emitira UV lampa nisu vidljive ljudskom oku, međutim, da bi zračenje postalo vidljivo, koristi se materijal koji sadrži fluorescentni fosfor. Elektroni atoma tog materijala apsorbiraju fotone UV zračenja što uzrokuje njihov skok energije, a onda i pad s posljedicom emisije fotona. Emitirani fotoni te druge interakcije imaju manju energiju od prethodne interakcije zbog čega su oni onda vidljivi ljudskom oku.

## 7. REZULTATI

### 7.1. Uzroci korišteni za analizu

Uzorak FL – 274 (*slika 14*) je bezbojna kristalna druza fluorita.

Uzorak FL – 278 (*slika 15*) je monokristal fluorita u formi heksaedra sa zonom u žutoj i zonom u zelenoj boji.

Uzorak FL – 280 (*slika 16*) je kristalna druza fluorita žute boje.

Uzorak FL – 281 (*slika 17*) je kristalna druza fluorita žute boje.

Uzorak FL – 287 (*slika 18*) je monokristal fluorita zelene boje u formi oktaedra.

Uzorak FL – 288 (*slika 19*) je monokristal djelomično ljubičaste boje, a djelomično bezbojan. Jasno se mogu raspoznati samo četiri plohe oktaedra.

Uzorak FL – 291 (*slika 20*) je monokristal fluorita obojen u dvije nijanse zelene boje. Nepravilnog je habitusa.

Uzorak FL – 292 (*slika 21*) je kristalna druza fluorita ljubičaste boje.

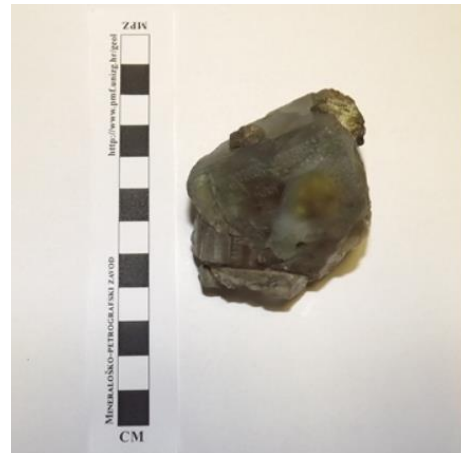
Uzorak FL – 293 (*slika 22*) je bezbojni monokristal u formi oktaedra.

Uzorak FL – 451 (*slika 23*) je monokristal fluorita sa kristalima kremenca. U formi je heksaedra koji je djelomično ljubičaste boje, a djelomično bezbojan.

Uzorak FL – 737 (*slika 24*) je masivni fluorit sa ankeritom obojen u dvije nijanse zelene boje.



Slika 14: FL – 274



Slika 15: FL – 278



Slika 16: FL – 280



Slika 17: FL – 281



Slika 18: FL – 287



Slika 19: FL – 288



Slika 20: FL – 291



Slika 21: FL – 292



Slika 22: FL – 293



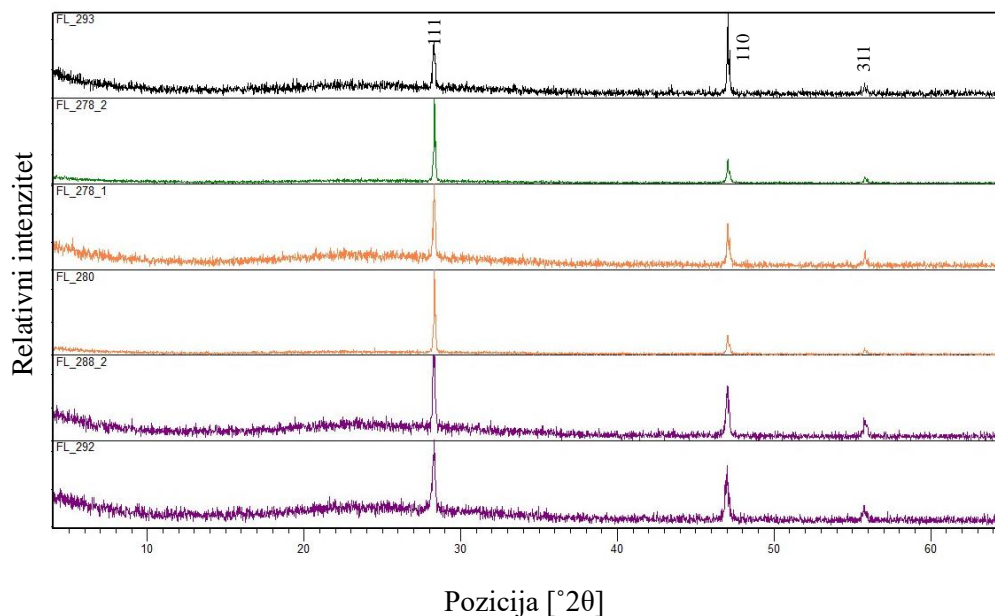
Slika 23: FL – 451



Slika 24: FL – 737

## 7.2. Difrakcija rentgenskih zraka na prahu

Analizirani su ljubičasti (FL\_288\_2 – slika 19 i FL\_292 – slika 21), žuti (FL\_278\_1 – slika 15 i FL\_280 – slika 16), jedan uzorak zelene boje (FL\_278\_2 – slika 15) te jedan bezbojni uzorak (FL\_293 – slika 22), a usporedba dobivenih difraktograma prikazana je na slici 25.



Slika 25: Usporedba spektara uzoraka fluorita dobivenih XRD metodom

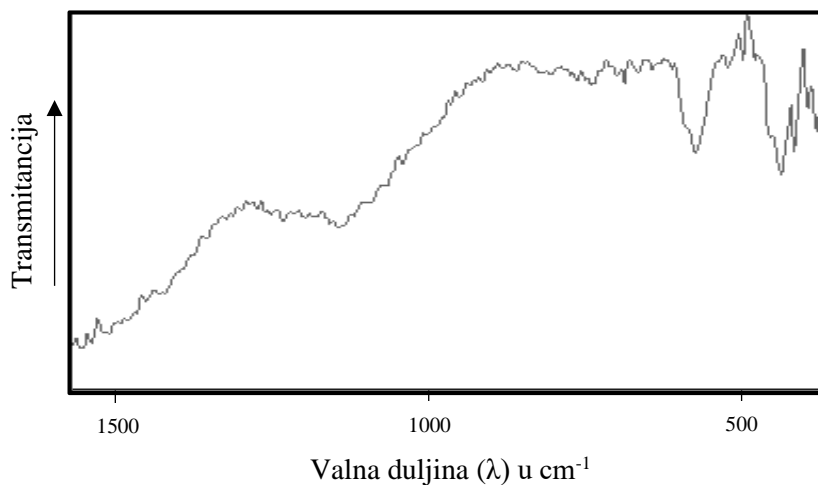
Na temelju podataka iz difraktograma, izračunate su vrijednosti jediničnih ćelija analiziranih uzoraka (tablica 4). Kao referentne vrijednosti uzeti su podaci kartice fluorita iz PDF – 2 baze podataka (ICCD, 2004) pod brojem 01 – 089 – 4794. Za izračun parametara jedinične ćelije koristio se software UnitCell (Holland & Redfern, 1997).

Tablica 4: Dimenzije jediničnih ćelija proučavanih uzoraka

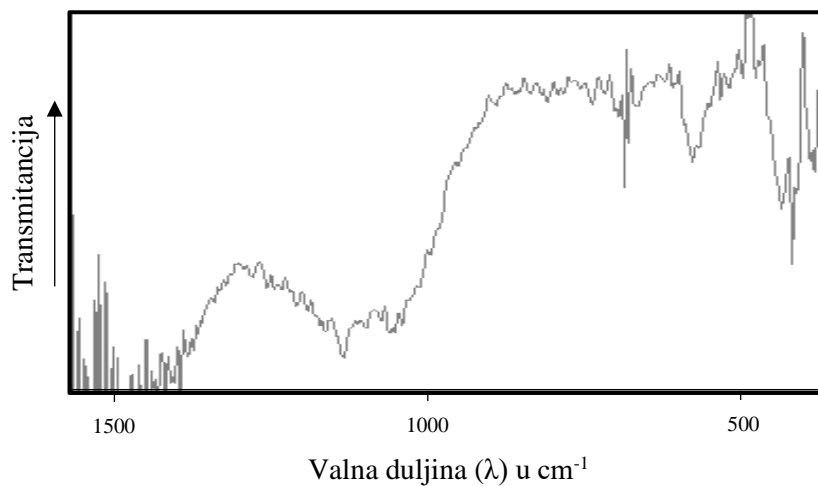
| UZORAK               | a (Å)     | V (Å <sup>3</sup> ) |
|----------------------|-----------|---------------------|
| PDF: 01 – 089 – 4794 | 5.4625    | 163                 |
| FL – 278 (1)         | 5.4652(2) | 163.23(2)           |
| FL – 278 (2)         | 5.4360(2) | 160.63(2)           |
| FL – 280             | 5.4389(2) | 160.89(2)           |
| FL – 288 (2)         | 5.5036(2) | 166.70(2)           |
| FL – 292             | 5.4798(2) | 164.55(2)           |
| FL – 293             | 5.4590(2) | 162.68(2)           |

## 7.3. IR spektroskopija

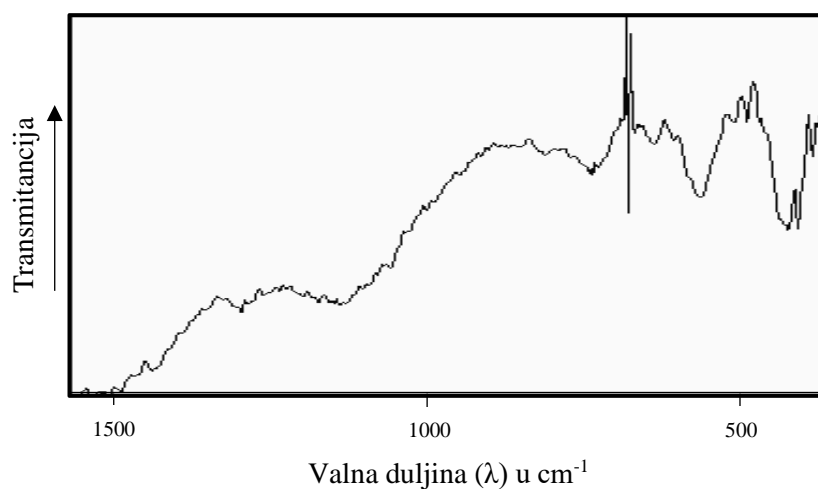
IR spektri bezbojnih uzoraka (slike 26 – 29):



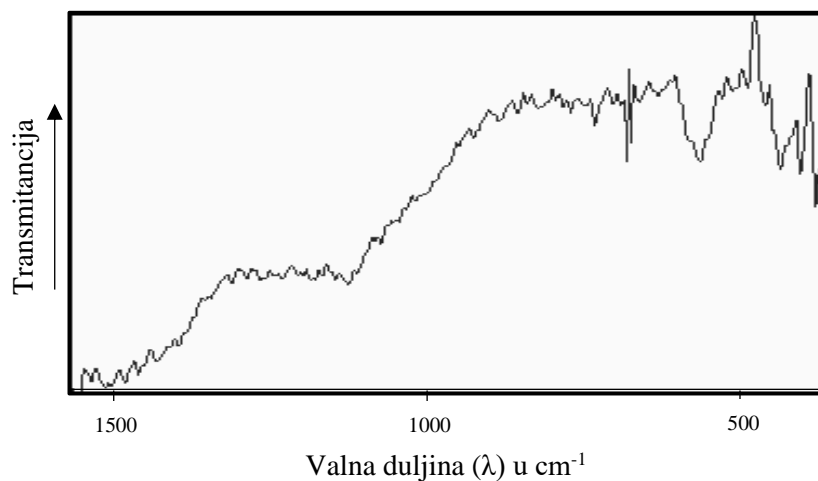
Slika 26: IR spektar uzorka FL – 274



Slika 27: IR spektar uzorka FL – 288 (1)

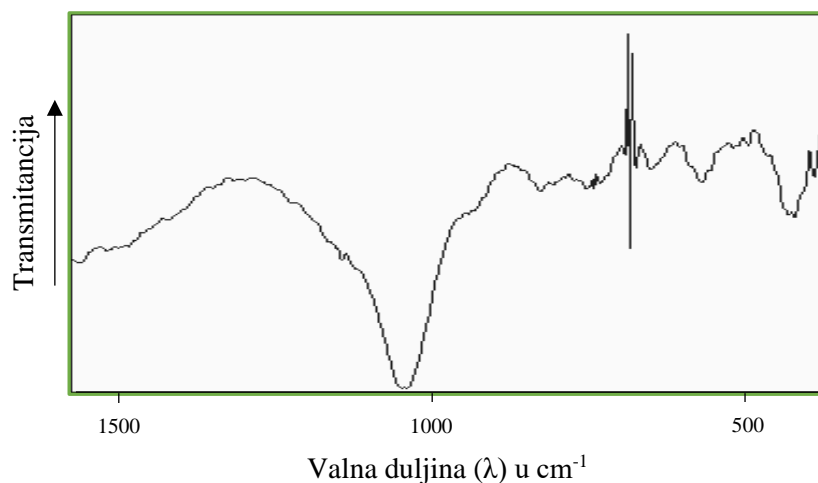


Slika 28: IR spektar uzorka FL – 293

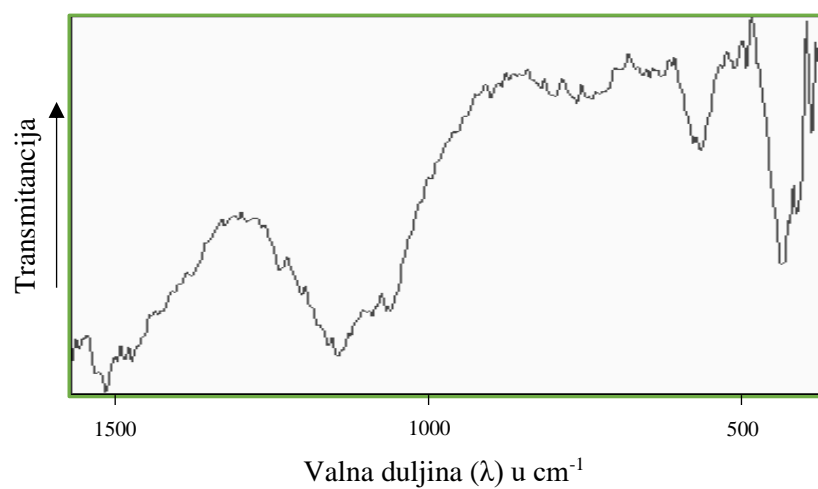


Slika 29: IR spektar uzorka FL – 451 (1)

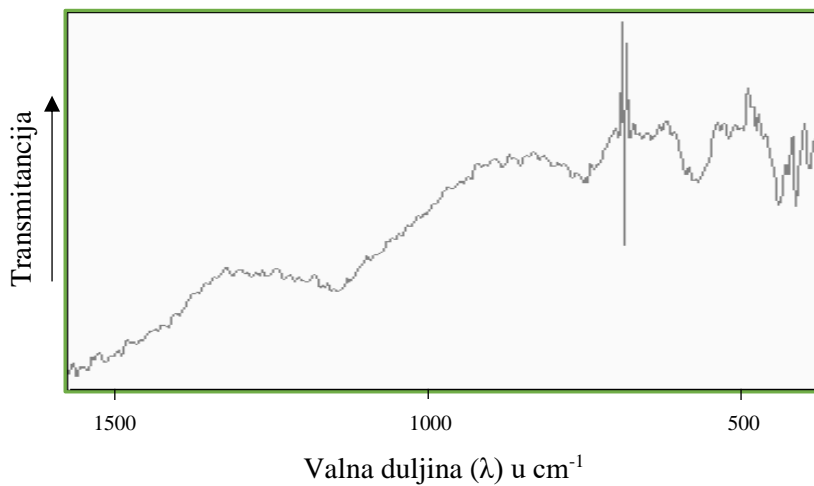
IR spektri zelenih uzoraka (slike 30 – 35):



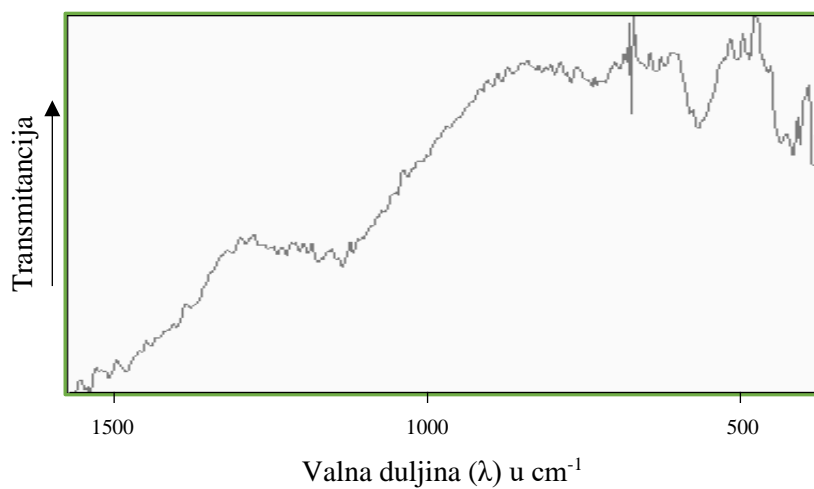
Slika 30: IR spektar uzorka FL – 278 (2)



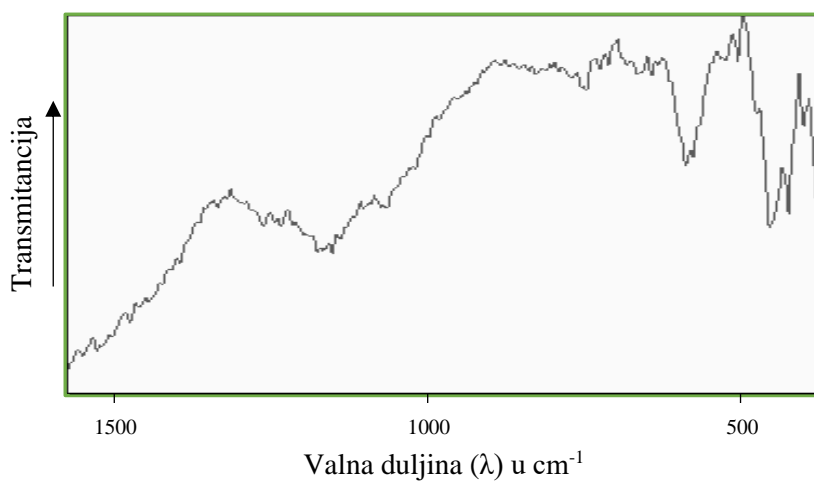
Slika 31: IR spektar uzorka FL – 287



Slika 32: IR spektar uzorka FL – 291 (1)

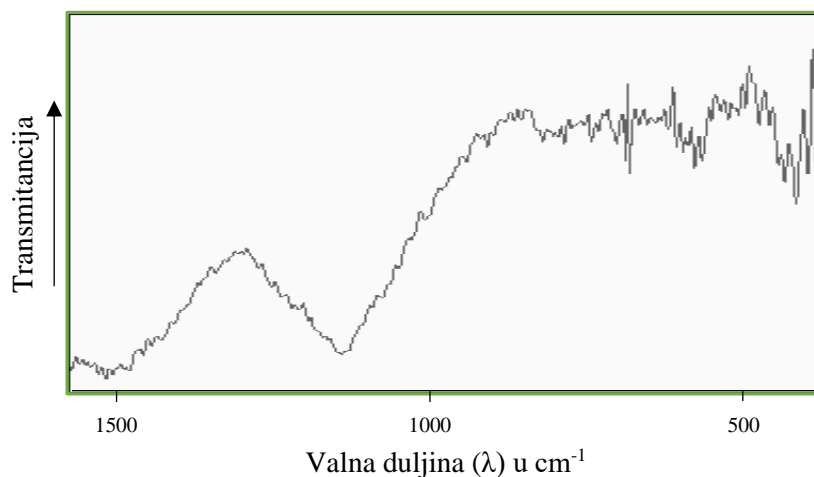


Slika 33: IR spektar uzorka FL – 291 (2)



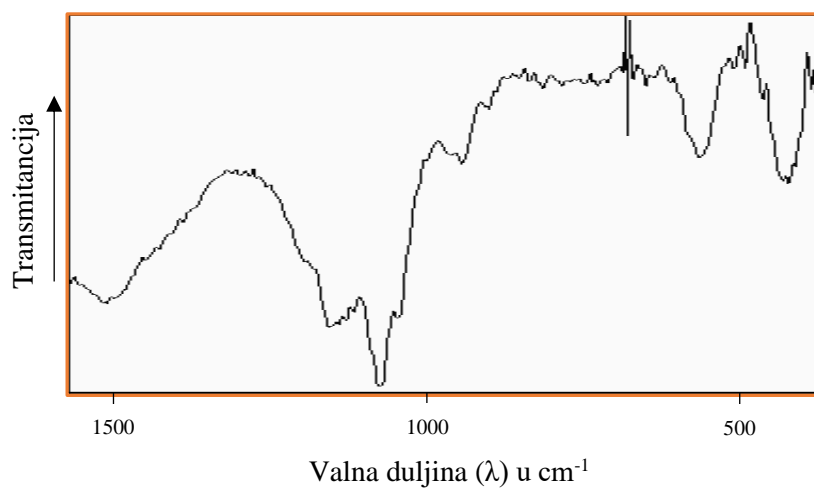
Slika 34: IR spektar uzorka FL – 737 (1)



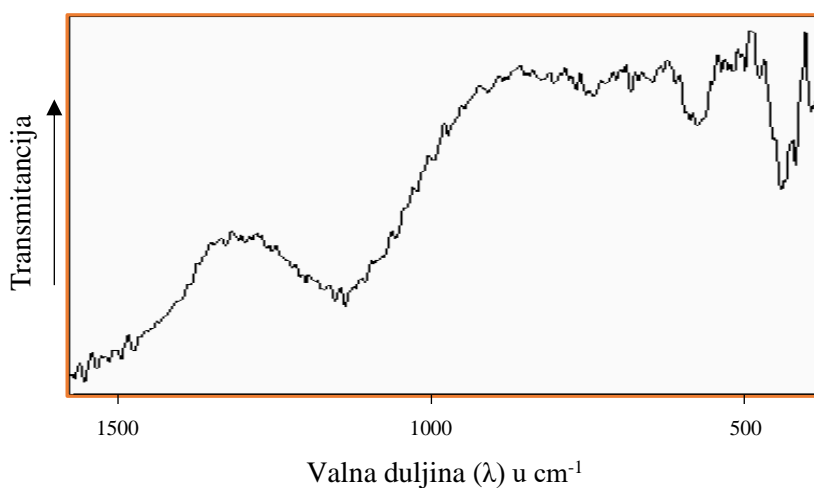


Slika 35: IR spektar uzorka FL – 737 (2)

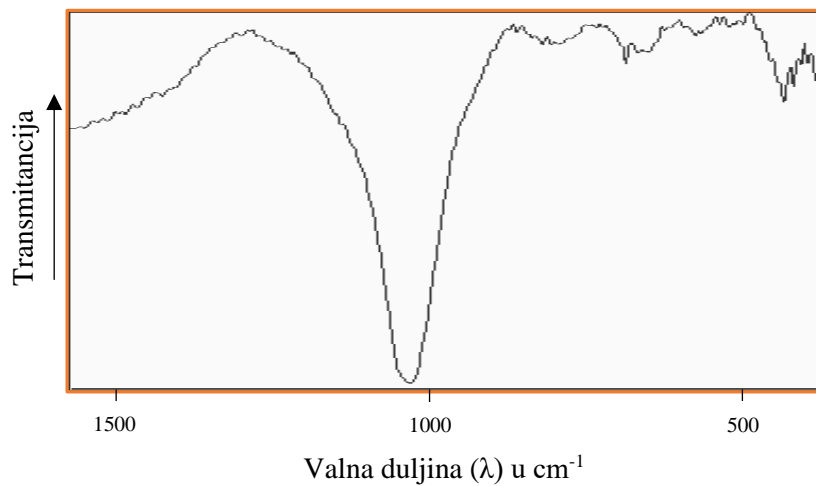
IR spektri žutih uzoraka (slike 36 – 38):



Slika 36: IR spektar uzorka FL – 278 (1)

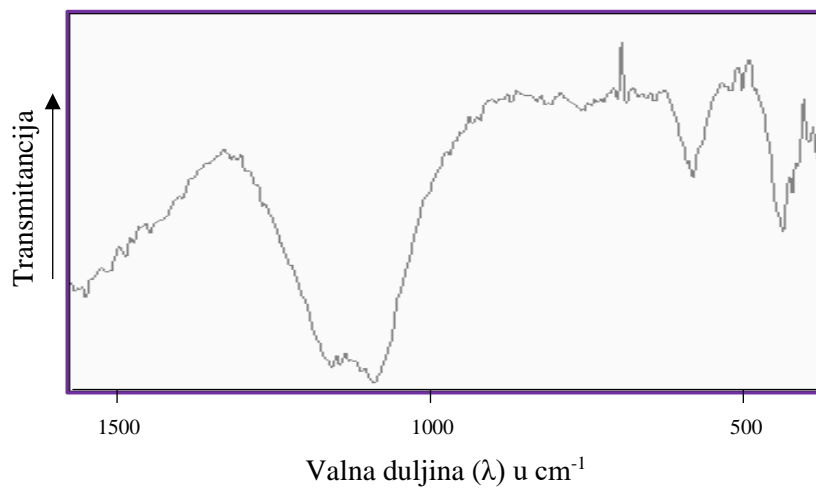


Slika 37: IR spektar uzorka FL – 280

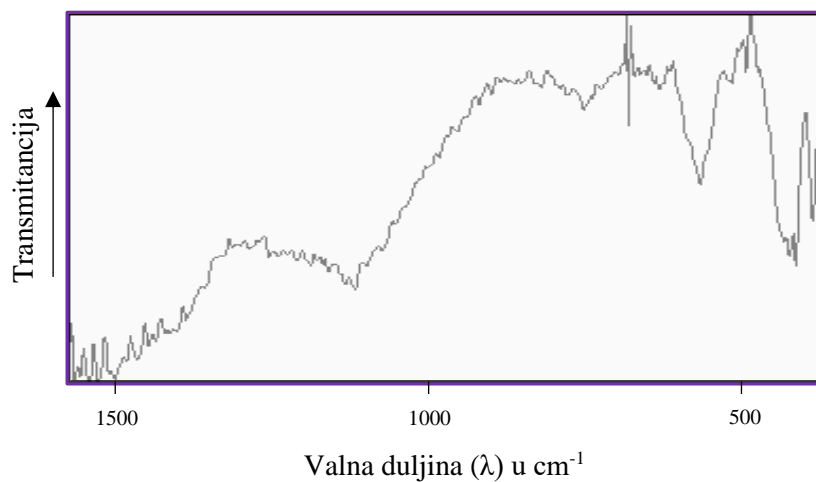


Slika 38: IR spektar uzorka FL – 281

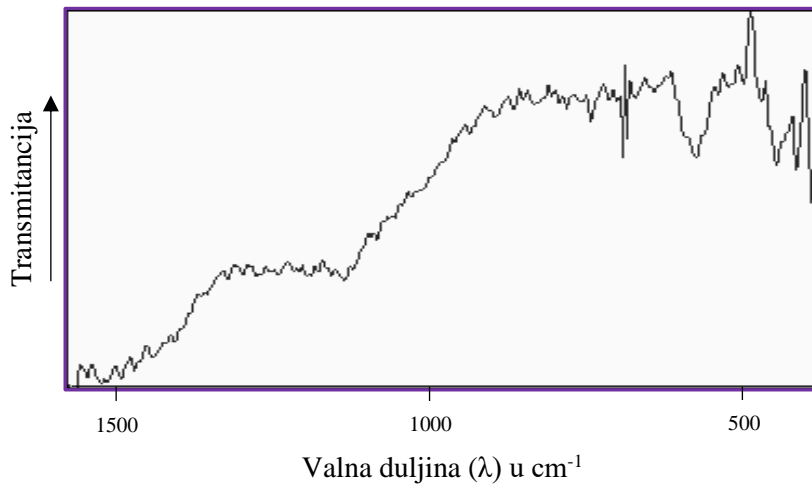
IR spektri ljubičastih uzoraka (slike 39 – 41):



Slika 39: IR spektar uzorka FL – 288 (2)



Slika 40: IR spektar uzorka FL – 292



Slika 41: IR spektar uzorka FL – 451 (2)

#### 7.4. Lampa s ultraljubičastim zračenjem

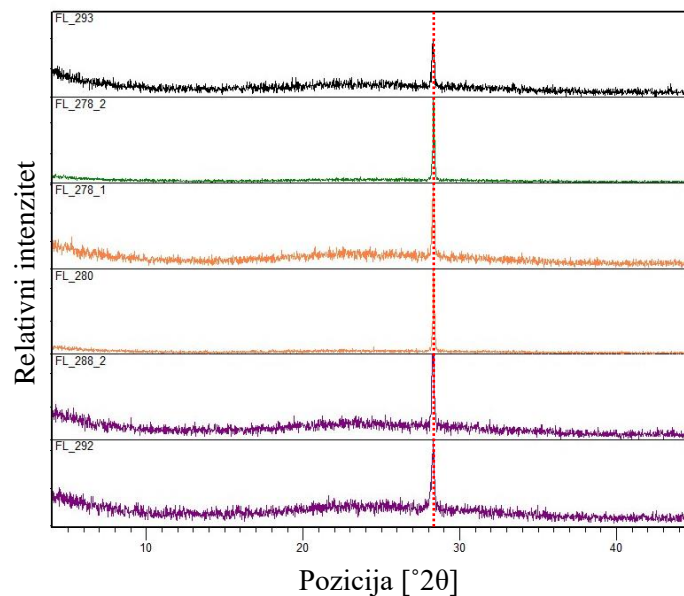
Svi uzorci fluorita (*tablica 3*) obasjani su svjetlošću UV lampe. Niti jedan uzorak nije pokazao fluorescenciju stoga *slika 42* prikazuje uzorak FL – 451 kao reprezentativan.



Slika 42: Uzorak FL – 451 pod UV lampom

## 8. RASPRAVA

Difraktogrami uzoraka fluorita (*slika 25*) pokazuje samo tri difrakcijska maksimuma što je posljedica jednostavne kristalne strukture fluorita te kubičnog sustava u kojem kristalizira. Difrakcijski maksimumi analiziranih uzoraka ne nalaze se na istoj poziciji  $^{\circ}2\theta$  već su relativno pomaknuti lijevo (prema manjim vrijednostima kuta  $^{\circ}2\theta$ ) ili desno (prema većim vrijednostima kuta  $^{\circ}2\theta$ ) jedan u odnosu na drugoga (*slika 43*). Crvenom bojom označena je referentna linija na poziciji  $28.275^{\circ}2\theta$  koja odgovara najvećem difrakcijskom maksimumu uzorka 01 – 089 – 4794 iz PDF – 2 baze podataka (ICCD, 2004). Sukladno s različitim pozicijama difrakcijskih maksimuma analiziranih uzoraka, dimenzije jediničnih ćelija uzoraka su različite (*tablica 4*). Posljedica toga može biti prisutnost nekog drugog elementa u kristalnoj strukturi fluorita koji remeti kristalnu strukturu uzoraka, te ujedno uzrokuje različite dimenzije jedinične ćelije analiziranih uzoraka.



Slika 43: Difraktogrami uzoraka fluorita sa označenom referentnom linijom

Za usporedbu podataka izračunatih iz difraktograma **bezbojnog** uzorka fluorita, korišten je uzorak 01 – 089 – 4794 iz PDF – 2 baze podataka (ICCD, 2004). Volumen jedinične ćelije uzorka FL\_293 (*slika 22*) iznosi  $162.68(2) \text{ \AA}^3$  te je neznatno manji u odnosu na volumen jedinične ćelije uzorka 01 – 089 – 4794 (*tablica 4*) čiji je iznos od  $163 \text{ \AA}^3$  dobiven računski („*calculated quality*“) te predstavlja prosječnu vrijednost volumena jedinične ćelije minerala fluorita. Bezbojni fluorit kemijski je čist odnosno ne sadrži nečistoće niti defekte (Fritsch & Rossman, 1988) koji mogu drastično utjecati na povećanje ili smanjenje jedinične ćelije. S

obzirom da značajnih razlika u dimenzijama jediničnih ćelija uzoraka FL\_293 i 01 – 089 – 4794 nema, može se pretpostaviti da je uzorak FL\_293 kemijski čist.

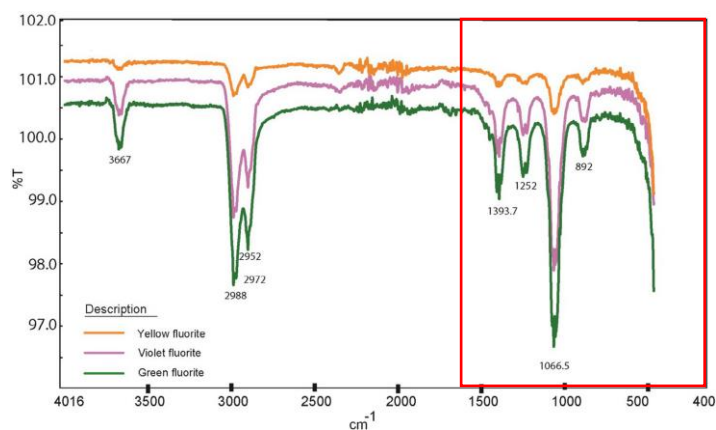
**Zeleni fluorit** FL\_278\_2 (*slika 15*) uspoređen je s uzorkom 01 – 089 – 4794 iz PDF – 2 baze podataka (**ICCD, 2004**). Volumen jedinične ćelije uzorka FL\_278\_2 iznosi  $160.63(2) \text{ \AA}^3$  što je manje od volumena jedinične ćelije uzorka 01 – 089 – 4794 ( $163 \text{ \AA}^3$ ). S obzirom da je zelena boja fluorita uzrokovana sadržajem REE, primjerice  $\text{Sm}^{2+}$  u slučaju „smaragdno“ zelenog fluorita (**Bill & Calas, 1978; Rossman, 1981**), razlika u volumenima jedinične ćelije ovih uzoraka može biti posljedica sadržaja REE. Može se pretpostaviti, s obzirom na veće dimenzije jedinične ćelije, da uzorak 01 – 089 – 4794 sadrži REE većih radijusa od onih koji zamjenjuju Ca u strukturi uzorka FL\_278\_2. Također, koloidalne čestice Ca vrlo malih dimenzija uzrokuju apsorpciju u crvenom dijelu spektra što može rezultira zelenim obojenjem (**Allen, 1952**).

Za usporedbu rezultata dobivenih analizom **žuto** obojenih uzoraka korišteni su podaci uzorka 01 – 089 – 4794 iz PDF – 2 baze podataka (**ICCD, 2004**). Uzorak FL\_278\_1 (*slika 15*) ima gotovo isti, a FL\_280 (*slika 16*) bitno manji volumen jedinične ćelije od uzorka 01 – 089 – 4794 (*tablica 4*). Žuto – zelenu boju u fluoritu uzrokuje centar boje koji sadrži Y i Ce u asocijaciji sa F vakancijom (**Bill & Calas, 1978**), a s obzirom da metodom IR spektroskopije i XRPD nije moguće utvrditi defekte kristalne rešetke, može se samo pretpostaviti da u uzorcima ima REE koji mijenja dimenzije ćelije uslijed zamjene sa Ca u kristalnoj rešetki.

Uzorci FL\_292 (*slika 21*) i FL\_288\_2 (*slika 19*) **ljubičaste** su boje, ali različitih nijansi. FL\_292 znatno je tamniji te je crt svijetlo ljubičaste boje, za razliku od uzorka FL\_288\_2 čiji je crt bijel. Iz toga se može zaključiti da razlike u nijansama nisu prividne zbog loma svjetlosti već da je uzrok boje puno kompleksniji. Dimenzije jedinične ćelije uzorka FL\_292 s iznosom od  $a=5.5036(2) \text{ \AA}$  i  $V=166,70(2) \text{ \AA}^3$ , bitno se razlikuju od dimenzija jediničnih ćelija ostalih uzoraka analiziranih XRPD metodom (*tablica 4*). Uzrok ljubičaste boje je uobičajeno Mie raspršenje na česticama Ca koloidalnih dimenzija (**Braithwaite et al., 1973; Lehmann, 1978**). Koloidalne čestice vrlo malih dimenzija uzrokuju apsorpciju u crvenom dijelu spektra što rezultira zelenim obojenjem, a s povećanjem dimenzija tih čestica, maksimalna apsorpcija pomiče se najprije u područje narančaste boje, a potom žute što uzrokuje plavu odnosno ljubičastu boju (**Allen, 1952**). Zbog varijacija u veličini metalnih (Ca) čestica dolazi i do varijacije u nijansama ljubičaste boje (**Fritsch & Rossman, 1988**). Usporedbom dimenzija jedinične ćelije sintetskog fluorita ( $a=5.46295 \text{ \AA} \pm 0.00010$  pri  $28 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sa različito obojenim uzorcima fluorita, među kojima su i ljubičasti, **Allen (1952)** nije utvrdio bitne varijacije u

dimenzijama jediničnih ćelija. Došao je i do zaključka da su ljubičasti uzorci fluorita generalno najčišći, odnosno da su osiromašeni na REE. S obzirom na uzroke ljubičastog obojenja i eksperimentalne vrijednosti navedene u literaturi (**Braithwaite et al., 1973; Lehmann, 1978; Allen, 1952**), dimenzije jedinične ćelije ljubičastih uzoraka međusobno nebi trebale znatno odstupati, što nije slučaj u ovome radu. Može s pretpostaviti da osim Mie raspršenja na česticama Ca kolidalnih dimenzija, postoji još neki faktor koji utječe na obojenje te ujedno mijenja dimenzije jedinične ćelije, međutim, nije ga moguće utvrditi metodama korištenima u ovom radu.

Veze između iona kalcija i fluora u molekuli fluorita su ionske i karakteriziraju ih slabe molekularne vibracije. Cilj IR spektroskopije bio je utvrditi postoji li u molekuli, osim ionske veze između kalcija i fluora još neki tip veze koju odlikuje drugačiji tip vibracije, odnosno postoji li značajniji udio nekog drugog elementa koji sa ionima kalcija ili fluora uspostavlja drugačiji tip veze. Analizom dobivenih vrpca nije mogla biti utvrđena prisutnost drugog tipa veze, osim ionske, koja bi mogla značajno utjecati na fizička i kemijska svojstva uzoraka. IR spektri uzoraka analiziranih u ovom radu uspoređeni su sa rezultatima IR spektroskopije provedene na uzorcima fluorita iz Ukrajine (regija Bobrynets) žute, ljubičaste i zelene boje (**Sasmaz et al., 2018**). Slika 44 prikazuje sličnost položaja značajnih vrpca uzoraka iz literature u području od  $1500\text{ cm}^{-1}$  do  $500\text{ cm}^{-1}$  sa IR spektrima analiziranih uzoraka (slike 26 – 41).



Slika 44: IR spektri žutog, ljubičastog i zelenog fluorita iz literature (Sasmaz et al., 2018)

Valne duljine nekih značajnijih vrijednosti transmitancije svih uzoraka analiziranih u ovom radu, sličnih su vrijednosti (*Dodatak 1*). Iznosi valnih duljina IR spektara u području „otiska prsta“ nisu diskriminatorni.

Niti jedan od uzoraka koji je obasjan UV lampom nije pokazao fluorescenciju. S obzirom na odsutnost karakteristične plave fluorescentne boje, uzorci vjerojatno ne sadrže količine  $\text{Eu}^{2+}$  dovoljne za izazivanje ove pojave, a što je potvrđeno u literaturi (**Czaja et al., 2012**).

## 9. ZAKLJUČAK

Tematika uzroka obojenja minerala fluorita vrlo je kompleksna i još uvijek je aktualan predmet mnogih znanstvenih istraživanja. Istraživačke metode korištene u ovom radu te odgovarajuća literatura nisu dale jedinstven odgovor na pitanje što je uzrok obojenja analiziranih uzoraka fluorita. Na temelju indirektnih pokazatelja može se zaključiti da je:

- bezbojni uzorak fluorita FL\_293 vrlo vjerojatno kemijski čist
- potencijalni uzrok zelene boje fluorita FL\_278\_2 obogaćenje na REE i Mie raspršenje na česticama Ca koloidalnih dimenzija
- postoje indicacije da je uzrok žute boje fluorita FL\_278\_1 i FL\_280 prisutnost REE u kristalnoj strukturi
- jedan od uzroka ljubičastog obojenja uzoraka FL\_292 i FL\_288\_2 vrlo vjerojatno Mie raspršenje na česticama Ca koloidalnih dimenzija
- izostanak fluorescencije indicacija nedostatka  $\text{Eu}^{2+}$  iona

Da bi se sa sigurnošću moglo utvrditi što je uzrok obojenja proučavanih uzoraka fluorita, treba provesti dodatna istraživanja i analize.



## 10.LITERATURA

Allen, R. D. (1952): Variations in chemical and physical properties of fluorite, *American Mineralogist*, 37 (11 – 12), 910 – 930

Beadle, R. (2013): The Colors of Fluorescence, Part I, *The Pick and Dop Stick*, 4/2013

Bermanec, V. (1999): Sistematska mineralogija – mineralogija nesilikata, Targa, Zagreb, 264 str.

Bill, H. & Calas G. (1978): Color centers, associated rare – earth ions and the origin of coloration in natural fluorites, *Physics and Chemistry of Minerals*, 3, 117 – 131

Braithwaite, R. S.W., Flowers W.T., Hazeldine R.N., Russel M., (1973): The cause of the colour of Blue John and other purple fluorites, *Mineralogical Magazine*, 39 (304), 401 - 411

Bruker (2009): OPUS ver. 6.5, Billerica, Massachusetts, United States

Czaja, M., Bodyl – Gajowska, S., Lisiecki, R., Meijerink, A., Mazurak, Z. (2012): The luminescence properties of rare – earth ions in natural fluorite, *Physics and Chemistry of Minerals*, 39 (8), 639 – 648

Deans, T. & Powell, J.L. (1968): Trace elements and strontium isotopes in carbonatites, fluorites and limestones from India and Pakistan, *Nature*, 218, 750 – 752

Filipović, I. i Lipanović, S. (1985): Opća i anorganska kemija, I dio, Školska knjiga, Zagreb, 613 str.

Fritsch, E., Rossman, R. G. (1988): An update on color in gems. Part 3: colors caused by band gaps and physical phenomena, *Gems&Gemstones*, 24 (2), 81 – 101

Griffiths, P. R. & de Haseth, J. A. (2007): Fourier Transform Infrared Spectrometry, Second Edition, Wiley – Interscience Publication, New Jersey, 529 str.

Hatch, W. R. & W. L. Ott (1968): Determination of submicrogram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry, *Analytical Chemistry*, 40 (14), 2085 – 2087

Holland, T. J. B. & Redfern, S. A. T. (1997): Unit cell refinement from powder diffraction data; the use of regression diagnostics, *Mineralogical Magazine*, 61 (404), 65 – 77

ICDD (2004): Powder Diffraction file, PDF-2 Database Sets 1-46, Pennsylvania

Jin, F., Liu Y., Day, C. M., Little A. S. (2007): Enhanced electron emission from functionalized carbon nanotubes with a barium strontium oxide coating produced by magnetron sputtering, *Carbon* 45 (3), 587 – 593

Koutchma, T., Forney, L. J., Moraru, C. I. (2010): Ultraviolet light in food technology: principles and applications, CRC Press, Taylor & Francis Group, USA, 278 str.

Lehmann, G. (1978): Farben von Mineralen und ihre Ursachen, *Fortschritte der Mineralogie*, 56 (2), 172 – 252

Magotra, R., Nanga, S., Singh, P., Arora, N., Srivastava, P. K. (2017): A New Classification Scheme of Fluorite Deposits, *International Journal of Geosciences*, 8, 599 – 610

Nassau, K. (2001): The Physics and chemistry of color – The Fifteen Causes of Color, Second Edition, Wiley – Interscience Publication, Canada, 481 str.

Nickel, E. H. & Grice, J. D. (1998): The IMA commission on new minerals and mineral names: procedures and guidelines on mineral nomenclature, *The Canadian Mineralogist*, 36, 913 – 926

Palmer, D. A. S. & William-Jones, A. E. (1996): Genesis of the carbonatite – hosted fluorite deposits of Amba Dongar, India: Evidence from fluid inclusions, stable isotopes, and whole rock – mineral geochemistry, *Economic geology*, 91, 934 - 950

Panalytical (2004): X'Pert HighScore Plus, version 2.1, Almelo, Nizozemska

Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., (2001): Introduction to Spectroscopy, Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 680 str.

Prohić, E. (1998): Geokemija, Targa, Zagreb, 458 str.

Puzanov, L.S. (1977): Origin of fluorite mineralisation in carbonatite of the Bol-shaya Tagna Pluton, Eastern Sayan, *Doklady Akademii Nauk*, 233, 463 – 466

Robb, L. (2005): Introduction to Ore Forming Processes, Blackwell, Cornwall, 373 str.

Rossmann, G.R. (1981): Color in gems: The new technologies, *Gems & Gemology*, 17 (2), 60 – 71

Sasmaz, A., Kryuchenko, N., Zhovinsky, E., Suyarko, V., Konakci, N., Akgul, B. (2018): Major, trace and rare earth element (REE) geochemistry of different colored fluorites in the Bobrynets region, Ukraine, *Ore geology reviews*, 102, 338 – 350

Vrkljan, M., Borojević Šoštarić, S. Tomašić, N. (2018): Optička mineralogija: određivanje minerala polarizacijskim mikroskopom, Udžbenici sveučilišta u Zagrebu – Manualia Universitas studiorum Zagrebiensis, Zagreb 311 str.

Dodatak 1: Valne duljine najznačajnijih vrpci IR spektara svih uzoraka (slike 26 – 41)

| uzorak                          | FL –<br>274 | FL –<br>288 (1) | FL –<br>293 | FL –<br>451 (1) | FL –<br>278 (2) | FL –<br>287 | FL –<br>291 (1) | FL –<br>291 (2) | FL –<br>737 (1) | FL –<br>737 (2) | FL –<br>278 (1) | FL –<br>280 | FL –<br>281 | FL –<br>288 (2) | FL –<br>292 | FL –<br>451 (2) |  |
|---------------------------------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|-----------------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|--|
| $\lambda$ u<br>$\text{cm}^{-1}$ |             |                 |             | 1164            |                 |             |                 |                 |                 |                 | 1116            |             |             |                 |             |                 |  |
|                                 | 1096        | 1094            | 1090        | 1093            |                 | 1107        | 1091            | 1108            | 1105            | 1096            |                 | 1086        |             | 1095            | 1095        | 1102            |  |
|                                 |             |                 |             | 1059            |                 | 1035        |                 |                 |                 |                 |                 | 1040        |             |                 | 1033        |                 |  |
|                                 |             | 1016            |             |                 | 1008            |             |                 |                 | 1018            |                 |                 | 1012        |             | 998             |             |                 |  |
|                                 |             |                 |             | 870             |                 |             |                 |                 |                 |                 |                 | 916         |             |                 |             |                 |  |
|                                 |             |                 | 792         | 797             | 801             |             |                 |                 |                 |                 |                 |             |             |                 |             |                 |  |
|                                 |             |                 |             | 777             |                 |             |                 |                 |                 |                 |                 |             |             | 771             |             |                 |  |
|                                 |             |                 | 726         | 734             |                 | 724         | 726             | 720             | 716             |                 |                 |             | 729         |                 |             | 736             |  |
|                                 |             |                 |             | 695             |                 |             |                 |                 |                 |                 |                 |             |             |                 |             |                 |  |
|                                 |             |                 | 667         | 668             | 668             |             | 668             |                 | 640             |                 |                 | 668         |             | 641             |             |                 |  |
|                                 |             |                 | 601         |                 |                 |             |                 |                 |                 |                 |                 |             |             |                 |             | 622             |  |
|                                 | 563         | 558             | 560         |                 | 562             | 561         | 560             | 568             |                 | 567             | 561             | 563         | 555         | 564             | 560         | 563             |  |
|                                 |             |                 | 510         |                 |                 |             |                 | 511             |                 |                 |                 |             |             |                 |             | 512             |  |
|                                 |             |                 | 492         |                 |                 |             |                 |                 |                 |                 |                 |             |             |                 |             |                 |  |
|                                 | 435         |                 | 429         | 432             | 432             | 438         | 441             | 445             | 445             | 442             | 426             | 438         | 431         | 431             | 435         | 444             |  |
|                                 | 415         | 418             | 415         |                 |                 | 415         | 415             |                 | 417             |                 |                 | 416         | 416         | 409             | 416         |                 |  |
| 382                             | 384         | 394             | 395         |                 | 382             | 396         | 396             | 395             |                 |                 | 394             | 383         | 381         | 391             | 383         |                 |  |
|                                 |             |                 |             |                 |                 |             |                 | 375             |                 |                 |                 |             |             |                 | 374         |                 |  |