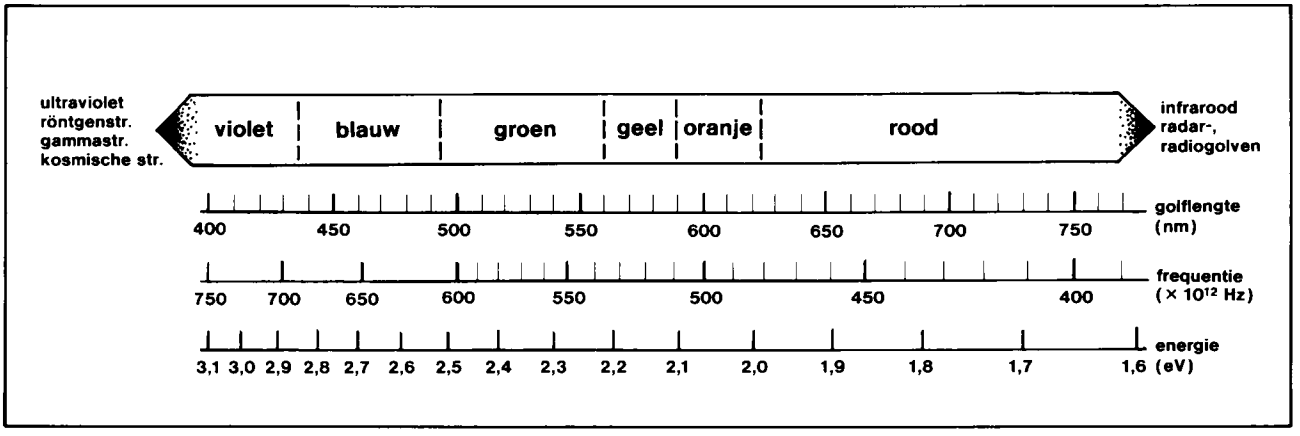
Oorzaken van kleur in mineralen (slot*)

door J.G. Schilthuizen

Om het ontstaan van kleuren in mineralen te verklaren is in het eerste deel van dit artikel zoveel overhoop gehaald, dat we de belangrijkste punten nog maar even op een rijtje zetten, zonder teveel in details te treden.
Wit licht, dat een mengsel is van een groot aantal golflengten, verandert in gekleurd licht als een mineraal daar bepaalde golflengten uit absorbeert.
De energieën van de verschillende lichtkleuren liggen in een spectrum, dat loopt van rood met een energie van ca. 1,65 elektron-volt, tot violet van ca. 3,1 eV (afb. 1).



Afb. 1. Het spectrum van het zichtbare licht, met de bijbehorende golflengten, frequenties en energieën.

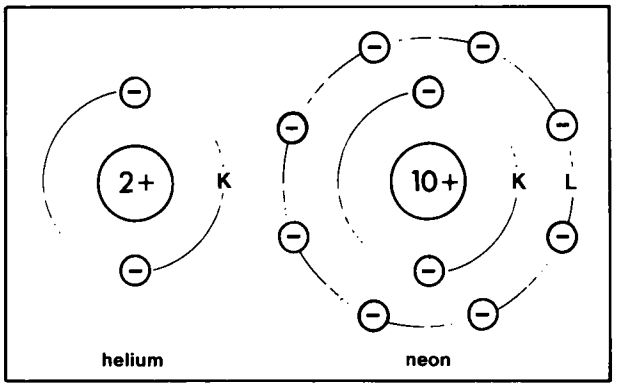
Elektronen in de atomen van een mineraal zijn onder bepaalde omstandigheden in staat om licht met een bepaalde energie te absorberen. Die elektronen springen dan naar een omloopbaan met een hoger energieniveau. De toegelaten energieniveaus vormen tezamen de z.g. energieladder. Alleen de straling die precies voldoende energie bezit om een elektron één of meer stapjes op de energieladder te doen stijgen, wordt geabsorbeerd (selectieve absorptie). De overige lichtstralen worden doorgelaten of teruggekaatst. Na korte tijd springt het aangeslagen elektron rechtstreeks of via enkele tussensprongen weer terug naar zijn oorspronkelijke energieniveau (de grondtoestand). Bij elke terugval wordt een lichtpakketje (foton) uitgezonden, waarvan de energie overeenkomt met het energieverschil tussen de betreffende sporten op de energieladder. Het doorgelaten of gereflecteerde licht bepaalt, samen met het uitgezonden licht, de kleur van het mineraal zoals wij die waarnemen. Daarbij moet men wel bedenken dat het niet een enkel elektron is dat aan zo'n proces deelneemt, maar miljoenen elektronen tegelijk; de activiteit van een enkel elektron is niet zichtbaar.
Kurt Nassau, een onderzoeker die in de V.S. de eigenschappen van glas en mineralen bestudeert, beschrijft in 'Scientific American' veertien verschillende manieren waarop kleuren kunnen ontstaan.
Daarvan vermelden wij alleen die processen, waarbij selectieve absorptie bij normale temperatuur de kleur in mineralen veroorzaakt. Daarbij moet overigens wel worden aangetekend dat nog lang niet van elk mineraal de specifieke oorzaak van de kleur bekend is.
Wat zijn nu de omstandigheden waaronder elektronen zichtbaar licht kunnen absorberen? Om die vraag te kunnen beantwoorden zullen wij ons nog wat verder in de bouw van de atomen moeten verdiepen. Misschien niet tot ieders vreugde, maar wel nuttig, want tal van eigenschappen die we in mineralen bewonderen vinden hun oorsprong in die kleine bouwstenen.

Bouw van atomen

Alle atomen, van de allereenvoudigste tot de meest gecompliceerde, zijn opgebouwd uit slechts drie verschillende soorten atoomdeeltjes: protonen, neutronen en elektronen. Het zijn alleen verschillen in aantal die de grote verscheidenheid aan elementen teweegbrengen.
Protonen zijn positief geladen deeltjes die zich in de atoomkern bevinden. Het eenvoudige waterstofatoom heeft er slechts één in de kern en het kunstmatig samengestelde unnilhexium heeft er 106. Alle andere elementen liggen daar tussenin. Het atoom- of rangnummer van een element geeft aan hoeveel protonen de atoomkern bevat. Doordat alle protonen een gelijke elektrische lading dragen zouden ze elkaar onmiddellijk afstoten als er niet een soort bindmiddel in de buurt was om dat te voorkomen. Die rol vervullen de neutronen. Elektrisch neutraal en, als ze maar in voldoende groot aantal aanwezig zijn, in staat om de kern bijeen te houden. (De radioactieve elementen vormen daarop een uitzondering; die vallen na verloop van tijd toch terug in een eenvoudiger structuur.) De protonen en neutronen vormen samen de massa (het gewicht) van een atoom.
Rondom de kern bewegen de elektronen, die een negatieve elektrische lading dragen. In een geïsoleerd atoom trekt elk proton één elektron aan, zodat er in zo'n atoom evenveel negatieve elektronen zijn als positieve protonen. Het atoom is dan elektrisch neutraal.

---

* De eerste aflevering verscheen in 1982, (vol. 15) nr. 4.



Afb. 2. Schematische atoommodellen van helium en neon. De positieve ladingen van de kernen worden precies door de negatieve elektronen gecompenseerd.

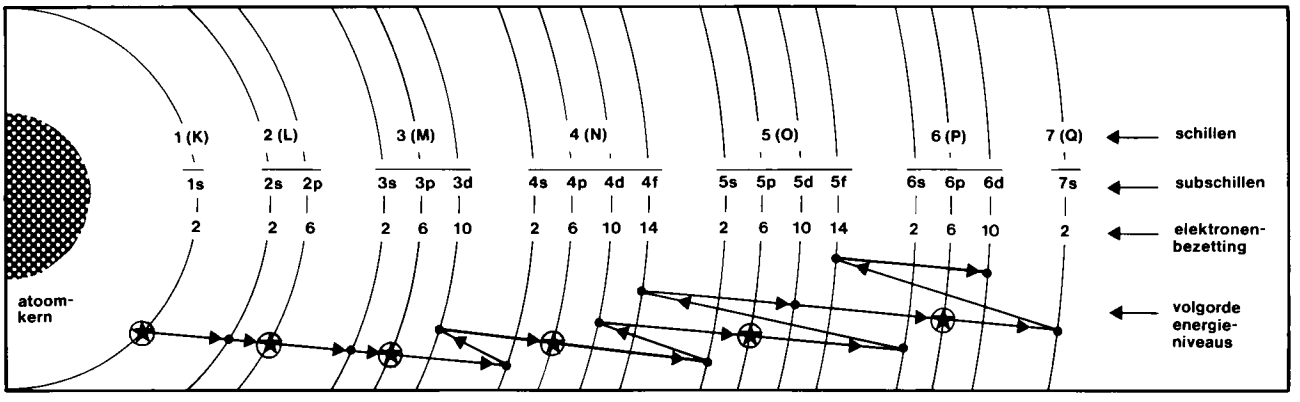
Al eerder is uiteengezet dat elektronen met een bepaalde snelheid om de kern moeten cirkelen, om te voorkomen dat zij daardoor worden aangetrokken en het atoom ineenstort. Dat wil niet zeggen dat elk elektron zomaar een willekeurige baan kan kiezen. Integendeel, de omloopbanen zijn aan strenge natuurwetten onderhevig. Zo kan zich op banen met eenzelfde energieniveau slechts een maximum aantal elektronen bevinden. Bij atomen waar grote aantallen elektronen omheen zweven, worden dan ook meerdere energieniveaus bezet. Deze niveaus liggen als een soort mantels of schillen om de atoomkern heen, zij het, dat zij niet zo fraai bolvormig zijn als vaak in modellen wordt getekend.
De hoofdschillen worden van binnen naar buiten aangeduid met de letters K t/m Q, of eenvoudigweg genummerd van 1 t/m 7.
Afb. 2 toont zeer schematisch de opbouw van de atomen van de edelgassen helium en neon. De daarin getekende hoofdschillen zijn precies toereikend om alle bijbehorende elektronen van een plaatsje te verzekeren.
Een overzicht van de banen, die nodig zijn om de elektronen van alle thans bekende elementen onder te brengen, geeft afb. 3. De hoofdschillen L, M, N etc. zijn daarin nog eens onderverdeeld in een aantal subschillen van verschillend energieniveau. De getekende omloopbanen zijn voor de elektronen die daarop thuishoren de grondtoestanden; daarboven zijn nog aangeslagen toestanden mogelijk.
Afb. 2 wekt de indruk dat bij toenemend rangnummer de schillen van binnen naar buiten netjes in volgorde met elektronen worden gevuld. In het begin, tot aan argon met rangnummer 18, is dat inderdaad het geval. De schillen K, L, 3s en 3p daarvan zijn volledig gevuld. Daarna lijkt er iets mis te gaan. Bij de elementen met een hoger rangnummer blijken zich al elektronen in meer naar buiten gelegen schillen te bevinden, zonder dat de binnenste schillen geheel zijn gevuld.
Deze afwijkingen zijn een gevolg van interacties, die tussen de grotere aantallen elektronen onderling gaan optreden. Ook de volgorde van de energieniveaus van de verschillende subschillen lijkt daardoor verstoord te worden, zoals blijkt uit afb. 3. Subschil 3d heeft daarin bijv. een hoger energieniveau dan 4s.

Afb. 3. Schematisch overzicht van de verschillende atoomschillen (afstanden niet op schaal) met daarin aangegeven: de benaming van de hoofdschillen en de subschillen; het maximum aantal elektronen dat op elke subschil een plaats kan vinden en onderaan de volgorde van oplopende energieniveaus. Met omcirkelde sterretjes is aangegeven tot waar de banen bij de verschillende edelgassen precies gevuld zijn.

Chemische bindingen

In afb. 2 zagen we de structuren van de edelgassen helium en neon. We kennen er nog vier: argon, krypton, xenon en radon. Van deze elementen zijn de elektronenschillen precies gevuld tot en met één van de p-schillen (helium t/m de K-schil). Zij zijn daardoor zo stabiel, dat het praktisch onmogelijk is om ze chemisch met een ander element te combineren.
Deze edelgasstructuur schijnt voor andere elementen zo begeerlijk te zijn, dat de atomen daarvan graag één of meer elektronen afstaan of opnemen als daardoor een buitenste p-schil geheel gevuld kan worden.
Aan de hand van de tabel in afb. 4 kunnen we dat nog wat nader toelichten. Daarin zijn de elektronenconfiguraties vermeld van een aantal elementen, die in dit artikel aan de orde komen.

Als we eens kijken naar het element chloor (nr. 17), dan blijkt dat zo'n atoom slechts één elektron méér in de 3p-schil nodig heeft om de begeerde edelgasstructuur te bereiken. Natrium (nr. 11) wil om dezelfde reden een elektron kwijt uit de 3s-schil. Wat er gebeurt als een chloor- en een natriumatoom dicht genoeg bij elkaar komen, laat zich raden: het natriumatoom laat z'n overtollig elektron overspringen naar het chlooratoom en beide verkrijgen de elektronenstructuur van edelgas. De elektronen, die voor zo'n overstapje beschikbaar zijn, noemt men de valentie-elektronen.
Er zijn ook wat meer gecompliceerde verbindingen mogelijk. Zo kan een calciumatoom zijn twee valentie-elektronen in de 4s-baan afstaan aan twee fluoratomen, die er elk graag één in hun 2p-baan opnemen.



rang-nr.	sym-bool	element	schillen en subschillen										valentie ionlading
			1 (K)	2 (L)		3 (M)			4 (N)				
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	
1	H	waterstof	1										+1
4	Be	beryllium	2	2									+2
5	B	borium	2	2	1								+3
6	C	koolstof	2	2	2								+4
7	N	stikstof	2	2	3								−3
8	O	zuurstof	2	2	4								−2
9	F	fluor	2	2	5								−1
11	Na	natrium	2	2	6	1							+1
13	Al	aluminium	2	2	6	2	1						+3
14	Si	silicium	2	2	6	2	2						+4
16	S	zwavel	2	2	6	2	4						−2 / +4
17	Cl	chloor	2	2	6	2	5						−1
20	Ca	calcium	2	2	6	2	6		2				+2
22	Ti	titanium	2	2	6	2	6	2	2				+3 / +4
24	Cr	chroom	2	2	6	2	6	5	1				+3
26	Fe	ijzer	2	2	6	2	6	6	2				+2 / +3
29	Cu	koper	2	2	6	2	6	10	1				+2 / +1
32	Ge	germanium	2	2	6	2	6	10	2	2			+4

edelgasstructuur

Afb. 4. Elektronenconfiguraties van de besproken elementen. Een positieve ionlading (+) geeft het aantal elektronen aan, dat voor de vorming van een ion door het atoom wordt afgestaan. Een negatieve lading (−) het aantal dat wordt opgenomen.

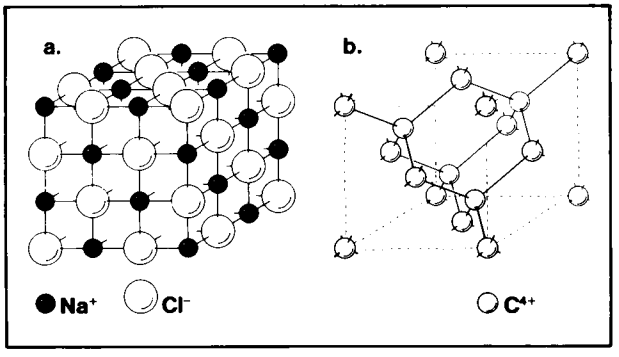
Maar... de atomen die elektronen uitwisselen zijn daarmee niet van elkaar af. Het natriumatoom dat een elektron afstaat heeft daarna een negatieve elektrische lading te weinig en wordt daardoor een positief geladen ion (Na^+); bij het chloor is het omgekeerde het geval (Cl^-).
Ionen met een tegengestelde lading trekken elkaar aan en de verbinding NaCl (haliet of keukenzout) komt tot stand. Bij de binding van calcium en fluor krijgt het calciumion een dubbele positieve lading (Ca^{2+}) en twee fluorionen elk een enkele negatieve lading (F^-), waaruit de verbinding CaF_2, fluoriet, ontstaat.
Een dergelijke binding noemt men een ionogene binding. In de kristalroosters van mineralen en andere kristallen die uit ionen zijn opgebouwd zijn deze ionen met een vaste regelmaat in een dóórlopend ruimtelijk patroon gerangschikt, waardoor niet vastgesteld kan worden welke ionen precies tot één bepaald molecule behoren (afb. 5a).

Het streven naar een edelgasstructuur kan ook aanleiding zijn tot een ander soort binding, de z.g. covalente binding. Evenals in de later te bespreken metallische binding, stellen de atomen van eenzelfde element daarbij één of meer elektronen beschikbaar voor gezamenlijk gebruik. In tegenstelling tot de ionogene bindingen worden hierbij geen elektrische ladingen gevormd.
Een goed voorbeeld is koolstof, dat met zijn vier valentie-elektronen precies tussen de edelgassen helium en neon in staat. In diamant is ieder koolstofatoom tetraedrisch omgeven door vier andere koolstofatomen, waarmee het covalent verbonden is (afb. 5b). Hierbij ontstaat een zeer stevig kristalrooster en zijn alle beschikbare valentie-elektronen gebruikt.

Kleurvormers

De elektronen op volledig gevulde schillen vormen paren. Deze configuratie is zo stabiel, dat tenminste de energie van ultraviolet of zelfs röntgenstraling nodig is om één elektron van zo'n paar naar een hogere plaats op de energieladder over te brengen. Zichtbaar licht wordt niet geabsorbeerd, waardoor de elektronen in gevulde schillen geen directe invloed hebben op de kleur van mineralen. Datzelfde geldt voor de valentie-elektronen die bij een chemische binding zijn betrokken.
Elektronen die wèl kleur kunnen veroorzaken zijn aanwezig in de z.g. 'overgangselementen', waartoe o.a. ijzer, chroom, nikkel, koper en mangaan behoren. De atomen van de overgangselementen hebben naar binnen gelegen elektronenschillen die slechts gedeeltelijk gevuld zijn. Deze schillen bevatten ongepaarde elektronen, met energieladders die vaak binnen het zichtbare spectrum vallen. Ze zijn de oorzaak van vele intense kleuren.
De kleur is een kenmerkende eigenschap van een mineraal, als het overgangselement een essentieel bestanddeel vormt van de chemische samenstelling. De streepkleur is dan identiek aan die van het mineraal. Voorbeelden daarvan zijn crocoiet (chroom); lazuliet, almandien, goethiet (ijzer); erythrien (kobalt); azuriet, malachiet, turkoois, dioptaas,

cupriet (koper); rhodochrosiet (mangaan) en annabergiet (nikkel).
De overgangselementen kunnen ook als verontreiniging in kristallen aanwezig zijn. Ze vormen dan geen wezenlijk onderdeel van de chemische formule. De streepkleur van dergelijke mineralen is meestal wit. Enkele voorbeelden daarvan zijn aquamarijn, citrien, vesuvianiet, jade (ijzer); morganiet en roze toermalijn (mangaan).



Afb. 5. Twee kubische kristalroosters. Links haliet als voorbeeld van een ionenrooster, met bindingen tussen ionen van twee verschillende elementen (natrium en chloor). Rechts het atoomrooster van diamant; covalente bindingen tussen de atomen van eenzelfde element (koolstof).

Invloed van het kristalveld

De samenstelling van de energieladders van metaalionen wordt bepaald door de elektronenverdeling van het ion. Maar in een kristal worden de exacte hoogten van de sporten op die energieladders bepaald door het elektrische veld waarin het metaalion zich bevindt: het kristalveld. De aard dáárvan is weer afhankelijk van de soort en rangschikking van de ionen die het metaalion in het kristal omringen. Robijn, smaragd en alexandriet bijv. ontlenen alle drie hun kleur aan sporen chroom. Het zijn verschillen in het kristalveld van die mineralen, die de opvallende verschillen in kleur veroorzaken.
Robijn is een variëteit van korund, een kleurloos aluminiumoxide met de formule Al_2O_3. De briljante rode kleur van robijn wordt veroorzaakt door chroomionen, die een paar procent van de aluminiumionen vervangen. Elk chroomion heeft drie ongepaarde elektronen, met een gecompliceerd spectrum van energietoestanden. In korund hebben de ongepaarde elektronen van chroom een energieladder met drie sporten in het zichtbare gebied, die 2E, $4T_2$ en $4T_1$ zijn genoemd (afb. 6a).
Selectieregels verhinderen een sprong vanaf de grondtoestand naar het 2E-niveau, maar de beide 4T-sporten zijn wel vanuit de grondtoestand bereikbaar. De energieën die daarbij worden geabsorbeerd, corresponderen met golflengten in het violette en geelgroene gebied van het spectrum (zie ook afb. 1). Al het rood wordt doorgelaten, tezamen met een deel van het blauw, hetgeen robijn zijn karakteristieke dieprode kleur met zwak purperen gloed verleent.
De aangeslagen elektronen die weer naar de grondtoestand willen afdalen kunnen dat alleen via het 2E-niveau. De inleidende sprongetjes van de 4T-sporten naar de 2E-sport maken alleen kleine hoeveelheden energie vrij in het onzichtbare infrarode gebied, maar de val van 2E naar de grondtoestand veroorzaakt een sterke uitstraling (fluorescentie) van rood licht (afb. 6b). Merk op dat dit licht in het kristal zelf wordt gegenereerd en dat dit niet het rood is dat uit wit licht wordt doorgelaten. De rode fluorescentie van robijn wordt dan ook het duidelijkst waargenomen bij bestraling met groen, blauw of ultraviolet licht.

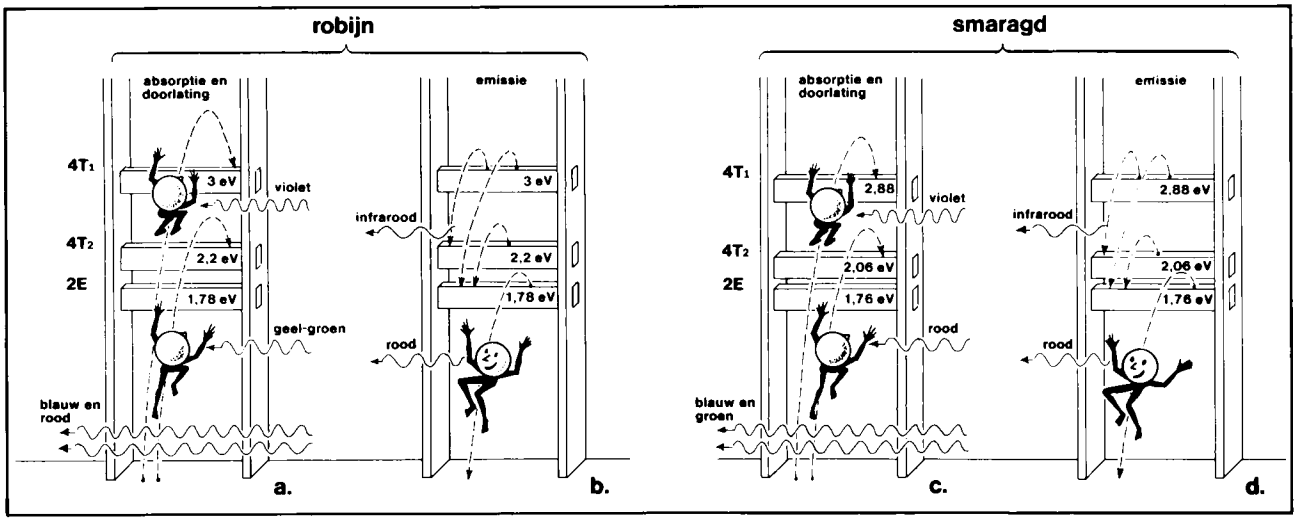
Overigens kan de fluorescentie teniet worden gedaan door verontreiniging met ijzer, dat vaak in natuurlijke robijn aanwezig is. Voor robijnlasers, waarvan de werking ook op fluorescentie berust, wordt gebruik gemaakt van synthetische robijnen die geen ijzer bevatten.

Afb. 6. De energieladders van chroom in robijn (a. en b.) en in smaragd (c. en d.). De verschillen in de hoogten van dezelfde sporten op deze ladders zijn het gevolg van verschillen in de sterkten van de kristalvelden.

a.: in robijn worden violet en geel-groen geabsorbeerd; rood en blauw worden doorgelaten.

c.: door het zwakkere kristalveld van smaragd ligt het energieniveau $4T_2$ nu iets lager op de ladder. Het gevolg is dat smaragd het rood absorbeert en het groen doorlaat.

b. en d.: de heruitzending van de opgenomen energie is voor robijn en smaragd vrijwel hetzelfde (rood), doordat het 2E-niveau nauwelijks is verschoven. Door verontreiniging met bijv. ijzer kan deze fluorescentie overigens worden verstoord.



Smaragd en alexandriet

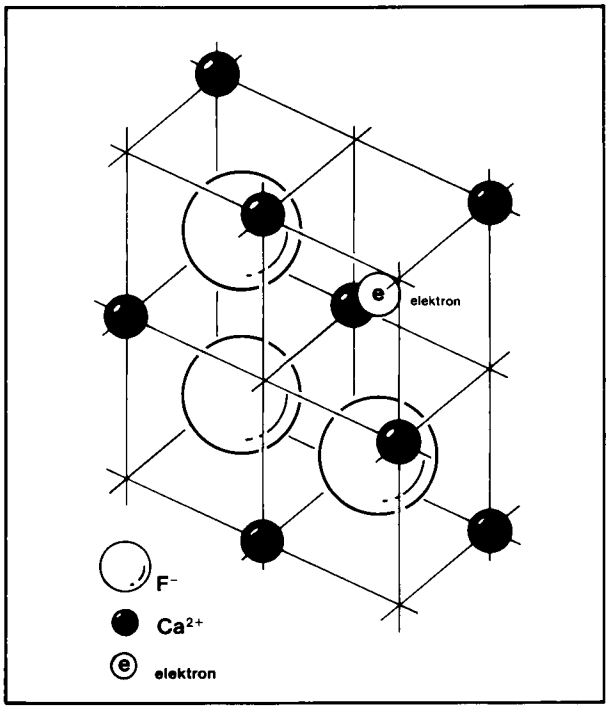
De invloed van het kristalveld op de kleur blijkt duidelijk bij een vergelijking tussen robijn en smaragd.
De kleurveroorzakende onzuiverheid in smaragd ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) is wederom het chroomion en ook hier vervangt het kleine hoeveelheden aluminium. De overeenkomst gaat nog verder: evenals in robijn zijn de chroomionen in smaragd omgeven door zes zuurstofionen in een octaëderrangschikking. Het belangrijkste verschil is de sterkte van de chemische binding, waardoor het kristalveld dat het chroomion omgeeft, zwakker is dan bij korund.
Als gevolg daarvan liggen de twee 4T-niveaus iets lager op de energieladder; de positie van de 2E-sport is niet essentieel veranderd (afb. 6c).
De belangrijkste verschuiving is die van het $4T_2$-niveau (dat bij robijn het geelgroene licht absorbeert) naar een niveau rond 2 elektronvolt. Smaragd absorbeert daardoor het grootste deel van het rode licht, maar de doorlating van blauw en groen is sterk vergroot.
Doordat de positie van het 2E-niveau in het zwakkere kristalveld nauwelijks is veranderd, is de fluorescentie van zuivere smaragd vrijwel gelijk aan die van zuivere robijn (afb. 6b en d).

Alexandriet, de kameleon onder de edelstenen, vormt de overgang tussen de spectrale verschijnselen van robijn en smaragd. Ook bij alexandriet ($BeAl_2O_4$) ontstaat de kleur door chroomionen die aluminium vervangen, maar in dit geval is het kristalveld sterker dan in smaragd en zwakker dan in robijn. Met als gevolg dat de doorlating van rood en groen licht vrijwel in evenwicht is. Dat geeft het wonderlijke effect waar alexandriet om bekend staat: in blauwrijk daglicht is de steen blauwgroen, maar in het rodere licht van een kaars of gloeilamp is hij rood.

Kleurcentra

Voor het ontstaan van kleuren onder invloed van het kristalveld is het niet persé noodzakelijk dat het energieabsorberende elektron deel uitmaakt van één of ander atoom. Een los elektron kan al voldoende zijn als dit op de plaats van een ontbrekend ion is ingevangen. Een z.g. 'gat', de afwezigheid van een elektron van een paar, kan eenzelfde effect hebben.
Dergelijke onregelmatigheden in de structuur worden 'kleurcentra' of F-centra (van het Duitse 'Farbe') genoemd. Hoewel er vele soorten kleurcentra bestaan, is van slechts enkele bekend hoe ze precies tot kleur aanleiding geven. Een voorbeeld daarvan is het paarse F-centrum van fluoriet, een mineraal dat een grote verscheidenheid aan kleurcentra vertoont. Fluoriet is calciumfluoride (CaF_2); een fragment van het kubisch kristalrooster is getekend in afb. 7.

Als er geen defecten zijn in de kristalstructuur, dan houden de elektrische ladingen van de Ca^{2+} en tweemaal zoveel F^-ionen elkaar precies in evenwicht. De valentie-elektronen absorberen geen zichtbaar licht en het kristal is kleurloos. Maar het kan gebeuren dat een negatief fluorion ontbreekt (zoals rechtsboven in het rooster van afb. 7), doordat het kristal is gegroeid in een overmaat aan calcium of aan straling van hoge energie blootgesteld is geweest.
Om dan de elektrische neutraliteit van het kristal te herstellen moet een ander negatief geladen deeltje de opengevallen plaats in het rooster innemen. Als dat een los elektron is, dan ontstaat een kleurcentrum. Het elektron wordt hierin dus niet door de kern van een atoom op zijn plaats gehouden, maar door de aantrekkingskracht van de omringende ionen.



Afb. 7. Fragment van het kubisch kristalrooster van fluoriet (CaF_2). In de kubus rechtsboven is een kleurcentrum ontstaan, doordat een elektron (e) de plaats van een fluorion heeft ingenomen.

Maar ook in die positie kan een elektron in grondtoestand of op verschillende energieniveaus verkeren. De overgangen van het ene naar het andere niveau zijn ook in dit geval de oorzaak van selectieve kleurabsorptie of fluorescentie.
De meeste kleurcentra zijn stabiel, mits het mineraal maar niet te sterk wordt verhit. In fluoriet wordt het verplaatste fluorion bij hoge temperatuur mobiel, waardoor het na verloop van tijd het defect in het kristalrooster opheft. Het kleurcentrum, en daarmee de kleur, is dan verdwenen.
Er zijn mineralen waarvoor de energie van het zonlicht al voldoende is om de kleurcentra te doen verdwijnen. Sommige kleurloze topazen bijv. kunnen door hoog-energetische bestraling een diep oranje-bruine kleur aannemen, maar na enkele dagen in zonlicht is deze kleur al weer verbleekt. Topaas met dezelfde kleur van nature is echter behoorlijk stabiel.
De kleur van rookkwarts wordt toegeschreven aan een 'gat'-kleurcentrum. Kwarts is een verbinding van silicium en zuurstof (SiO_2), maar voor de vorming van kleurcentra is het nodig dat een deel van de siliciumionen is vervangen door aluminiumionen. Nu is kwarts bijna altijd wel met sporen aluminium verontreinigd, maar dat leidt op zichzelf nog niet tot de rookkwartskleur, omdat er dan nog geen ongepaarde elektronen beschikbaar zijn. Een kleurcentrum ontstaat pas als kwarts gedurende enkele minuten is blootgesteld aan sterke röntgen- of gammastralen (de bestraalde rookkwarts van de mineralenbeurzen) of aan een veel zwakkere natuurlijke straling, maar dan gedurende een geologische periode.
Wat gebeurt daarbij in het kristal?
De vervanging van een siliciumion met een valentie van +4 door een aluminiumion met een valentie van +3 heeft ter plaatse een verstoring van het ladingsevenwicht veroorzaakt. Er is nog één positieve lading nodig om het evenwicht te herstellen, maar het wegnemen van een overtollige negatieve lading (een elektron) heeft hetzelfde resultaat. Dat laatste gebeurt bij de bestraling. De straling verdrijft één elektron

van een elektronenpaar in een zuurstofion, dat naast het aluminiumion is gelegen. Het ladingsevenwicht is dan hersteld, maar het verdreven elektron laat een 'gat' achter. Het overgebleven ongepaarde elektron van het zuurstofion kent, net als een overtollig elektron, een reeks energieniveaus waardoor het tot selectieve absorptie in staat is.

Ook amethyst ontleent zijn kleur aan een 'gat'-kleurcentrum, maar hierbij is ijzer in plaats van aluminium het verontreinigende ion.
Evenals bij fluoriet kunnen de kleurcentra van rookkwarts en amethyst worden opgeheven door verhitting. Amethyst wordt dan geel of (in zeldzamer gevallen) groen, onder invloed van het ijzer zonder het amethystkleurcentrum.

Moleculaire banen

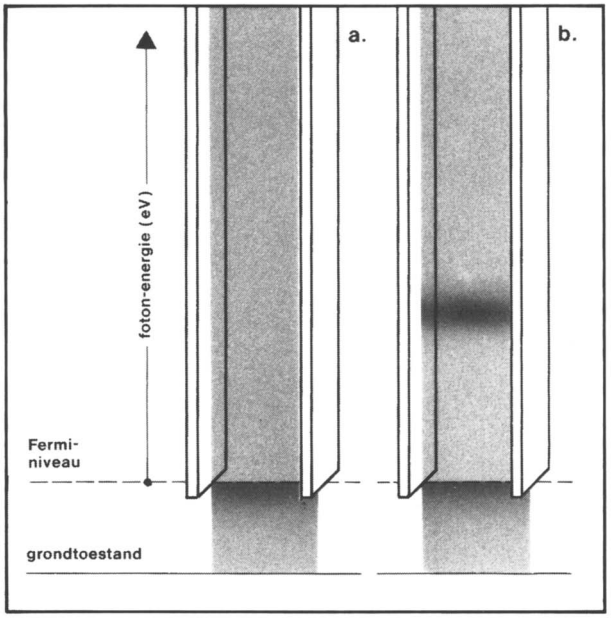
Eerder is vermeld, dat in moleculen en vaste stoffen de valentie-elektronen gepaard zijn in chemische bindingen, waardoor de energieniveaus naar het ultraviolet verschuiven. Strikt genomen is dat alleen het geval als de gepaarde elektronen gebonden blijven aan een bepaalde binding tussen twee atomen. Maar er zijn ook gevallen waarin elektronen zich over langere afstand kunnen verplaatsen. Ze kunnen dan door een molecule op stap gaan en zelfs door een heel kristal. Deze elektronen zijn minder sterk gebonden, waardoor er ook minder energie nodig is om ze op een hoger energieniveau te brengen. Van deze elektronen wordt dan gezegd dat ze moleculaire banen bezetten (in tegenstelling tot atomaire banen).
Een proces waarbij moleculaire banen kleur in mineralen kunnen veroorzaken is de tijdelijke overdracht van elektronen van het ene ion naar het andere. Blauwe saffier is hiervan een voorbeeld. Saffier is, evenals robijn, een variëteit van korund (Al_2O_3), maar het bevat twee belangrijke verontreinigingen: ijzer en titanium. Beide nemen dan posities in die normaal door aluminium worden ingenomen. In de laagste energietoestand heeft ijzer een lading van +2 en titanium een lading van +4. Een aangeslagen toestand ontstaat als tijdelijk een elektron van het ijzer aan het titanium wordt overgedragen, zodat beide ionen een lading krijgen van +3. Zo'n ladingsoverdracht wordt teweeggebracht door het absorberen van licht met een reeks energieën rond 2 eV. De kleuren in de buurt van geel en rood worden dus aan het witte licht onttrokken (zie spectrum van afb. 1), waarna de diep blauwe kleur van saffier resteert. Ook in het blauwe kyaniet is een dergelijk mechanisme werkzaam.

In verscheidene mineralen is ijzer met de valenties Fe^{2+} en Fe^{3+} aanwezig. Ladingsoverdracht tussen deze ionen is de oorzaak van diep blauw in vivianiet en cordieriet, en zwart zoals in magnetiet, ilmeniet en schorl.
Een dergelijke ladingsoverdracht kan niet alleen plaatsvinden tussen metaalionen, maar ook van metaal naar niet-metaal of tussen twee niet-metalen.

Metalen en halfgeleiders

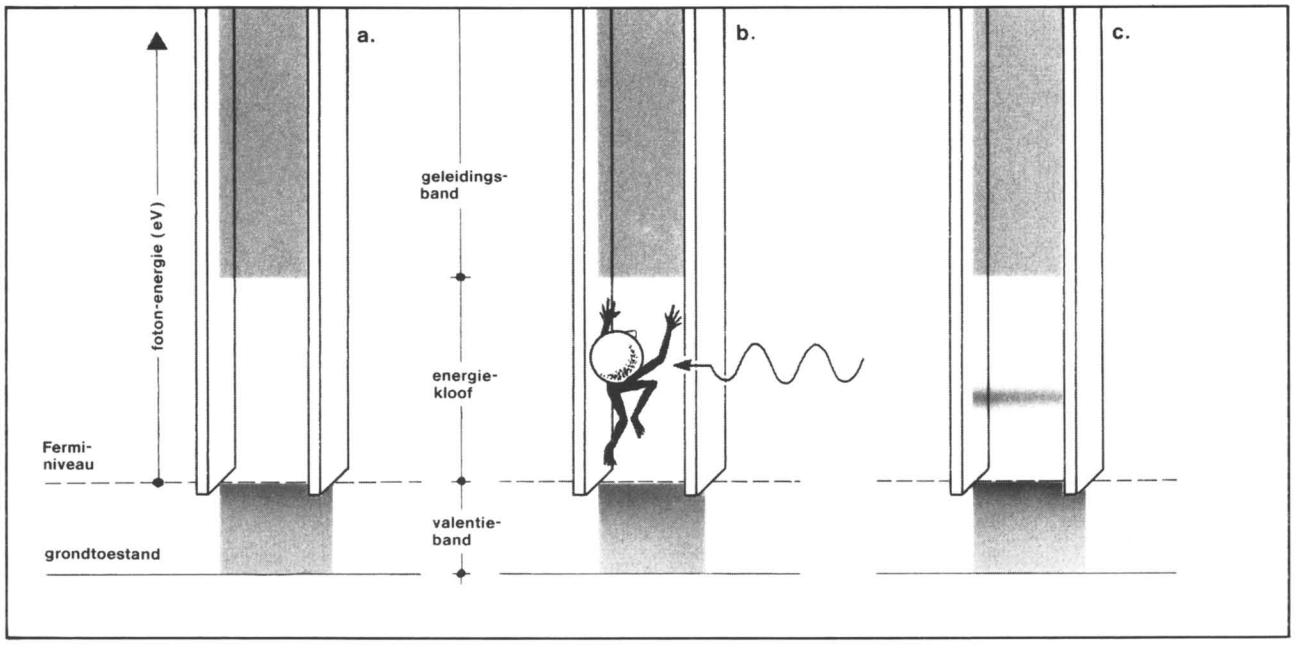
De valentie-elektronen hebben een grote bewegingsvrijheid in de metalen en de halfgeleiders. Hierin zijn de elektronen niet gebonden aan bepaalde atomen, waardoor ze vrij door de stof kunnen bewegen. Om het elektrisch evenwicht te bewaren hebben de metaalatomen wel bijna altijd hetzelfde aantal valentie-elektronen om zich heen, maar het zijn steeds weer andere. De enorme hoeveelheden beweeglijke elektronen geven metalen en halfgeleiders optische (en elektrische) eigenschappen, die andere stoffen niet vertonen. Omdat in een metaal alle valentie-elektronen vrijelijk van plaats kunnen verwisselen, zijn ze gelijkwaardig. Men zou kunnen veronderstellen dat zij zich dan ook op een gelijk energieniveau bevinden. Maar evenals in een geïsoleerd atoom kan slechts een beperkt aantal elektronen dezelfde sport van de energieladder bezetten. Daardoor zijn er in een metaal zeer veel energieniveaus, die zeer dicht bij elkaar liggen. Zo veel en zo dicht bij elkaar, dat ze elkaar overlappen en niet meer als afzonderlijke sporten op de energieladder herkenbaar zijn. In plaats daarvan vormen ze een band van alle mogelijke energietoestanden (afb. 8a). Bij het absolute nulpunt is deze band gevuld vanaf het laagste niveau tot aan een energieniveau, dat voor verschillende metalen op een andere hoogte kan liggen en dat het 'Fermi'-niveau wordt genoemd.

Alle niveaus daarboven zijn vrij beschikbaar. Elke toevoer van energie, hoe gering ook, verheft een elektron naar één van de hogere energieniveaus. Dat betekent dat een metaal straling van elke golflengte kan absorberen.
Van een stof, die elke straling absorbeert, zou men verwachten dat die een zwarte kleur vertoont. Dat dit niet het geval is komt door de beweeglijkheid van de metaalelektronen. Onmiddellijk nadat een elektron een foton heeft geabsorbeerd en naar een hoger energieniveau is gesprongen, keert het, zonder tussenstapjes, weer terug naar zijn oorspronkelijke niveau. Daarbij wordt een foton uitgezonden met dezelfde energie als aanvankelijk was geabsorbeerd. Door deze snelle en efficiënte heruitzending van straling is een metaaloppervlak eerder spiegelend dan absorberend: de karakteristieke metaalglans.
De variaties in metaalkleuren, waardoor we bijv. goud van zilver kunnen onderscheiden, zijn het gevolg van dichtheidsverschillen in de energieniveaus boven het Fermi-niveau. Als



Afb. 8a. De energieladder van een metaal. Vanaf de grondtoestand tot aan het Fermi-niveau is de band gevuld. Daarboven zijn alle niveaus beschikbaar, waardoor een metaal alle golflengten kan absorberen; vanaf het infrarood tot voorbij ultraviolet.

8b. Verschillen in de dichtheid van de energieniveaus boven het Fermi-niveau geven sommige metalen (goud, koper) hun specifieke kleur.



Afb. 9. De energieladder van een halfgeleider.
a.: de valentieband en de geleidingsband zijn gescheiden door een energiekloof.
b.: de kleinste hoeveelheid energie die geabsorbeerd kan worden moet voldoende zijn om een elektron naar de geleidingsband te laten springen.
c.: door verontreiniging kan een extra opstapje in de kloof ontstaan.

deze dichtheid niet uniform is, worden sommige golflengten meer efficiënt geabsorbeerd en uitgezonden dan andere (afb. 8b).
Continubanden van energietoestanden zijn ook een kenmerk van de z.g. halfgeleiders. Daartoe behoren elementen als silicium, germanium, zwavel en de diamantvorm van koolstof, maar ook sommige verbindingen zoals galeniet, sfaleriet, cinnaber, proustiet, pyrargyriet, realgar, auripigment etc.
Wat de halfgeleiders van de metalen onderscheidt is een splitsing van de band van energieniveaus in twee delen (afb. 9a).

De onderste band tot aan het Fermi-niveau, heet de valentieband. Net als bij de metalen is deze in de grondtoestand geheel gevuld. De mogelijke hogere energietoestanden liggen in een tweede band, de geleidingsband, die in de grondtoestand geheel leeg is. Beide banden zijn gescheiden door een energiekloof of 'band-gap'.
Deze kloof bepaalt de kleur van de halfgeleiders. De elektronen kunnen niet meer, zoals bij de metalen, straling met een relatief lage energie absorberen. De minimale energie die nu geabsorbeerd kan worden moet voldoende zijn om een elektron van de top van de valentieband, over de kloof heen, naar de voet van de geleidingsband te laten springen (afb. 9b). Daarboven kan weer, net als bij de metalen, elke stralingsenergie worden geabsorbeerd en uitgezonden.
De breedte van de energiekloof loopt voor de verschillende halfgeleiders sterk uiteen. Een paar voorbeelden, waarbij de minimale energie die geabsorbeerd kan worden in elektronvolts is aangegeven, zijn:

galeniet	0,37 eV	cinnaber	2,10 eV
germanium	0,72 eV	sfaleriet	3,60 eV
silicium	1,10 eV	diamant	5,30 eV

De kleur van een zuivere halfgeleider is alleen afhankelijk van de breedte van de energiekloof. Als deze kloof smaller is dan de laagste energie van het zichtbare licht (ca. 1,65 eV), dan worden alle zichtbare golflengten geabsorbeerd. De halfgeleiders met zo'n smalle kloof en waarbij bovendien de heruitzending van de energie snel en efficiënt plaatsvindt, vertonen een metaalglans (galeniet); andere zijn zwart.
Cinnaber, met een kloof van 2,1 eV, absorbeert alle fotonen met energieën die hoger liggen dan dit niveau, dus groen, blauw en violet. Doordat deze golflengten uit het witte licht worden verwijderd blijft alleen het rood over.
De energiekloof kan ook groter zijn dan de hoogste energie van het zichtbare licht, zoals bij zuivere sfaleriet (3,6 eV) of diamant (5,3 eV). Voor die mineralen is geen enkele straling uit het zichtbare spectrum energierijk genoeg om een elektron over de kloof te tillen en daardoor geabsorbeerd te worden. Deze stoffen laten het witte licht ongehinderd passeren, waardoor ze kleurloos zijn.
De reeks mogelijke kleuren loopt bij de halfgeleiders daardoor van zwart via rood, oranje en geel tot kleurloos.
'Maar blauwe diamant dan?'
Inderdaad, hoewel de brede-kloof-halfgeleiders kleurloos zijn, kunnen ze toch een kleur vertonen als zij verontreinigd zijn met sporen van een ander element. Zo'n verontreiniger kan zowel een leverancier (donor) als een consument (acceptor) van elektronen zijn. In beide gevallen levert dit een extra reeks van mogelijke energieniveaus in de kloof tussen de valentieband en de geleidingsband, waardoor een soort extra opstapje ontstaat (afb. 9c). Sprongen naar of via deze nieuwe niveaus eisen minder energie dan sprongen over de gehele kloof.
In diamant kunnen enkele koolstofatomen vervangen zijn door borium, dat per atoom één elektron minder bevat (zie tabel 4). Dat is aanleiding tot de vorming van acceptor- of 'gat'-niveaus in de energiekloof van diamant. Een elektron kan worden gestimuleerd om vanuit de valentieband naar een van deze 'gaten' te springen. Dat is slechts een wipje van 0,4 eV, maar de energieband van de verontreiniging strekt zich net ver genoeg uit om ook iets van het zichtbare rood te absorberen, waardoor met borium verontreinigde diamant blauw wordt.
Gele diamant is het gevolg van verontreiniging met sporen stikstof. Stikstof heeft een elektron meer dan koolstof, waardoor een donorband van ca. 1,4 eV boven de valentieband ontstaat. De stap die nu nog nodig is om een elektron vandaar naar de geleidingsband te tillen is nominaal 3,9 eV,

nog steeds in het ultraviolette gebied, maar het opstapje is net breed genoeg om ook nog enig violet licht te absorberen. Het doorgelaten licht is daardoor enigszins geel gekleurd. Een concentratie van slechts 1 stikstofatoom op 100.000 koolstofatomen maakt diamant al geel.

Tenslotte

Op een laatste groep van kleurveroorzakende verschijnselen wordt hier niet verder ingegaan. Deze vinden hun ontstaan niet in de selectieve absorptie van licht door elektronen, maar in fysisch-optische effecten als lichtbreking, buiging, strooiing en interferentie van het licht.
Deze effecten worden in elk behoorlijk mineralenboek beschreven, zodat daarnaar kan worden verwezen.

Geraadpleegde literatuur

Nassau, K., oktober 1980, The Causes of Color, Scientific American.
Verder:
Burke, E.A.J., 1982, Handleiding bij het propedeutisch practicum mineralen, Vrije Universiteit, Amsterdam.
Jansen, drs. A.I. e.a., 1977, BINAS Informatieboek VWO-havo, Uitg. Wolters-Noordhoff, Groningen.
Middelhoek, prof. dr. ir. S., en ir. A. Oosenbrug, 1976, Elektrotechnische materialen, Uitg. Het Spectrum.

Illustraties van de auteur.

BIOTURBATIE

door drs. E.G. van Diggelen

Dieren die op de zeebodem leven onderhouden nauwe relaties met het sediment. Het zand of slik is voor veel van die zeebodembewoners een veilige plaats om zich in te verstoppen. Ook is het sediment een voedselbron voor verschillende zeedieren.
In dit artikel zal nader worden ingegaan op de ruimtelijke relaties die tussen de zeedieren en het sediment bestaan en die men kan terugvinden in de vorm van sedimentaire structuurveranderingen.
Zowel de binnen het sediment levende dieren als de over de zeebodem kruipende verstoren de oorspronkelijke gelaagdheid, die tijdens de afzetting van de zandkorrels of de slikdeeltjes is ontstaan. Deze omwerking van het sediment door een organisme noemt men **bioturbatie**; een biologisch-sedimentologisch proces dus, waarbij het gedrag van het dier een belangrijke rol speelt. Dit gedrag is in veel gevallen een reactie op erosie- of sedimentatieprocessen in het milieu.

Woelstructuren

De door bioturbatie ontstane structuren worden gekenmerkt door de afwezigheid van goed-ontwikkelde gelaagdheid. Lagen worden verstoord: gebogen, gebroken, verschoven.
De primaire sedimentaire structuren die oorspronkelijk ontstonden door de werking van water of wind verdwijnen of herformeren zich tot **bioturbate structuren,** met of zonder duidelijke vorm.
Het grootste deel van de verstoringen vindt binnen het sediment plaats door woelende organismen. Zulke organismen zullen meestal sedimentbewoners zijn, zoals wormen en schelpdieren, maar kunnen ook door sedimentval bedolven dieren zijn die over de zeebodem kropen. Deze levend begraven dieren zullen zo snel mogelijk naar het nieuwe sedimentoppervlak vluchten en laten daarbij vluchtbanen achter.
Bioturbate structuren die door organismen binnen het sediment worden gevormd, door graven of woelen, noemt men **woelstructuren.** Hiertoe behoren bijvoorbeeld de woelbouwsels (woon- en vraatbouwsels).
Woelbouwsels bezitten een duidelijke eigen vorm. Men noemt ze daarom **vormingswoelstructuren.** Uit die vorm kan men in veel gevallen het dier dat in het bouwsel heeft geleefd herkennen. Woelstructuren die bestaan uit een vervorming van de oorspronkelijke gelaagdheid, zonder dat er nieuwe vormen met een eigen omtrek voor in de plaats komen, noemt men **vervormingswoelstructuren.** Ze kunnen tot uiting komen in lokale laagombuigingen of een totale laagverstoring.

De mate van bioturbatie

Afhankelijk van de mate of graad van bioturbatie ontstaan er uit regelmatige lagen met een parallelle gelaagdheid respektievelijk onregelmatige lagen en lenzen, vlekkerige structuren of structuurloze homogene sedimenten. Moore en Scruton (1957) ontwierpen hiertoe een kwalitatieve schaal (afb. 1).
Men kan de mate waarin een sediment door organismen wordt omgewoeld ook kwantitatief aangeven. Zo heeft men voor het Noordduitse waddengebied een kwantitatieve schaal opgesteld, waarin de graad van bioturbatie in een vertikaal profiel in percentages wordt uitgedrukt.
Van geringe bioturbatie spreekt men bijvoorbeeld als 5 tot 30% van het sediment is omgewerkt, terwijl dat bij zeer sterke bioturbatie 91 tot 99% is.
Het voordeel van zo'n kwantitatieve schaal is, dat de mate waarin een sediment onderhevig is aan bioturbatie exact kan worden vastgelegd. Op deze wijze heeft men wel kaartjes gemaakt, waarin de graad van bioturbatie voor een bepaald milieu is aangegeven.
De mate waarin het sediment door zeedieren wordt omgewerkt hangt in hoofdzaak af van de snelheid van erosie- of sedimentatieprocessen in het milieu en van het voorkomen van bodembewonende organismen. Beide faktoren zijn bovendien onlosmakelijk met elkaar verbonden. Wanneer er immers voortdurend een snelle sedimentatie in het milieu plaatsvindt dan zullen zeebodembewoners schaars of