**Министерство общего и профессионального образования РФ**

**СЫКТЫВКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Физический факультет**

**Кафедра физики твердого тела**

**Допустить к защите
зав. кафедрой ФТТ,
д. ф. -м. н., профессор
\_\_\_\_\_\_\_\_\_Пунегов В.И.**

**“ ” \_\_\_\_\_\_\_\_\_1998г.**

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

**Оптическая спектроскопия кристаллов галита с
природной синей окраской**

***Оценка "Отлично" Сдавался 11 июня 1998 года.***

**Научный руководитель:**

**к. г.-м. н., ст.н.с.
ИГ Коми НЦ УрО РАН \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_Лютоев В.П.**

 **“ ” \_\_\_\_\_\_\_\_\_ 1998г.**

**Исполнитель:**

**студент 151 "А" гр. \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_Исаенко С.И.**

 **“ ” \_\_\_\_\_\_\_\_\_ 1998г.**

**Сыктывкар, 1998**

 СТР.

**Введение 3**

**Глава 1 Природа синей окраски каменной соли 4**

1.1. Природа окраски минералов 4

1.2. Структура и свойства каменной соли 5

1.3. Месторождения синей соли 6

1.4. Типизация окраски каменной соли 7

1.5. Образование коллоидных частиц в природном синем галите 9

**Глава 2 Методы исследования 11**

2.1. Спектроскопия оптического поглощения 11

2.1.1. Явления поглощения света кристаллом 11

2.1.2. Параметры спектров поглощения 11

2.2. Люминесценция 13

2.3. Особенности свечения минералов при рентгеновском возбуждении 14

**Глава 3 Экспериментальные результаты 16**

3.1. Образцы для исследования 16

3.2. Данные рентгено-структурного анализа 16

3.3. Примесной состав галита 18

3.4. Спектроскопия оптического поглощения 19

3.4.1. Аппаратура, используемая для получения спектров поглощения 19

3.4.2. Спектры оптического поглощения и центры
окраски в природном галите 20

3.5. Рентгенолюминесценция галита 26

3.5.1. Аппаратура для изучения рентгенолюминесценции 26

3.5.2. Спектры рентгенолюминесценции галита 27

3.6. Кинетика образования F-центров в галите
под действием рентгеновского излучения 28

3.6.1. Влияние рентгеновского излучения на
оптическое поглощение галита 28

3.6.2. Эффекты разгорания рентгенолюминесценции галита 29

3.6.3. Кинетика накопления F-центров 30

3.6.4. Концентрации F-центров в облученных кристалла 33

**ГЛаВА 4 Модель роста окрашенных кристаллов галита 36**

**Заключение 38**

**Литература 39**

**приложение 40**

**ВВЕДЕНИЕ**

Многие основные представления, касающиеся природы окраски минералов, явления люминесценции, оптического поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектрального диапазона, взаимосвязанные процессы, протекающие в диэлектриках и полупроводниках, сформировались при изучении щелочных галоидов. Окраска галита, NaCl, широко распространенного в природе щелочного галоида, является важнейшим типоморфным свойством. Наряду с составом и морфологией этих минералов изучение окраски дает ценную информацию об условиях, существовавших в бассейнах соленакопления и процессах диагенетической перекристаллизации. Окраска является важным диагностическим свойством и может служить в целях корреляции разрезов и при изучении фациальных изменений калийных пластов. Она не утратила своего значения как наиболее экспрессный поисковый признак на калийные соли.

Синий галит распространен в соляных отложениях разного возраста и неоднократно описывался многими исследователями (Пшибрам, 1959; Чирвинский, 1943; Пустыльников, 1973; Апполонов, Кощуг 1986 и др.). В настоящее время проблемами центров окраски в щелочных галоидах занимаются специалисты Международной группы ФТТ и Лазерной физики в Антверпене. Однако для того, чтобы понять механизм природного синего окрашивания и использовать индикаторные свойства синего галита для решения некоторых проблем геологии соляных отложений необходимы систематические исследования комплексом физических методов происхождения окрашивания в каждом конкретном случае.

Целью данного исследования являлось изучение cпектроскопических свойств кристаллов каменной соли Соликамского и Польского месторождений и установление природы синего окрашивания.

Кристаллы галита были исследованы методами спектроскопии оптического поглощения и рентгенолюминесценции. Они охарактеризованы также рентгено-структурным, полуколичественным спектральным эмиссионным анализами и методом атомно-силовой микроскопии. Для обоснования и моделирования синего окрашивания галитов в природе изучено влияние ионизирующего излучения на оптические свойства окрашенных и неокрашенных образцов.

В результате исследований получены спектроскопические характеристики кристаллов галита различного происхождения, кинетические параметры накопления радиационных дефектов и предложена схема формирования синей пятнистой окраски.

**1 Природа синей окраски каменной соли**

**1.1. Природа окраски минералов**

Современное понимание природы окраски минералов вообще и окраски конкретных минеральных видов в частности исходит прежде всего из того положения, что понимание цвета - это интерпретация спектра оптического поглощения или отражения. Установление концентрационных зависимостей, ориентационных, зависимостей от валентности, координации, структуры и состояния химической связи и т.д. находит естественное объяснение в результате интерпретации спектров в рамках теорий кристаллического поля, молекулярных орбиталей и зонной теории.

Выделяют следующие типы окраски минералов [1].

1.Окраска, связанная с собственным поглощением, т.е. с межзонными переходами, когда спектр собственного поглощения перекрывает видимую область (это окраска непрозрачных веществ, окраска зеркального отражения).

2.Окраска, связанная с попаданием края собственного поглощения в видимую область, т.е. окраска веществ с шириной запрещенной зоны, энергии которой соответствуют энергиям оптических переходов видимой области спектра (3 - 1,6эВ).

3.Окраска, связанная с переходами между уровнями d- или f-электронов. Это окраска ионами элементов переходных групп в примесном или в видообразующем содержании (ионов-“хромофоров”). Разные характеристики этого типа окраски свойственны трем ее подтипам:

а). окраска, связанная со спектрами переноса энергии, т.е. с переходами со связывающих молекулярных орбиталей на антисвязывающие незаполненные орбитали, состоящие преимущественно из атомных орбиталей металла.

б). окраска, связанная со спектрами кристаллического поля, т.е. с переходами между уровнями d- или f-электронов, а также их смешанными fd-конфигурациями расщепленными кристаллическим полем. Это наиболее распространенная причина окраски породообразующих минералов.

Наиболее распространенными хромофорами в минералах являются ионы Fe2+ и Fe3+. Минералы V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu составляют более “локализованные” группы. В редких случаях окраска обуславливается редкоземельными ионами, в таких минералах как флюорит, апатит, некоторые полевые шпаты и др. С точки зрения теории кристаллического поля естественно, что каждое валентное состояние переходных металлов в каждой координации дает качественно разные спектры, а с разными лигандами (F-Cl-H2O, O, S, Se, Te) и при разном искажении структурного положения полосы в этих спектрах могут быть смещены и расщеплены. Все это обуславливает различные окраски соединений одного и того же переходного элемента.

в). изменение и усиление окраски, связанные с интервалентными взаимодействиями, наблюдаются при наличии пар ионов Fe2+- Fе3+, Fe2+- Ti4+ и др. в структурных положениях, обуславливающих возможность взаимодействия между ними.

4.Окраска, связанная с электронно-дырочными центрами, молекулярными ионами, свободными радикалами:

а) окраски, связанные с примесными катионами: 1) с d1-конфигурацией (Ti3+, V4+, Nb4+ и др., а также титанил, ванадил, ниобил и др.) с dn- и fn-конфигурациями, 2) с s1-, p1-,p5- конфигурациями (Pb+ в зеленом амазоните, Pb3+ в розовом кальците и др.);

б) окраски, связанные с О- и молекулярными ионами О2-, S2- и др.;

в) окраски, связанные со свободными радикалами SO4-, SO3- и др.;

г) окраски, связанные c F- и V-центрами и F-агрегатными центрами, особенно распространенными во фторидах и щелочных галогенидах.

Именно последний, электронно-дырочный тип окраски будет в дальнейшем представлять особый интерес, т.к. центры окраски этого типа присутствуют в кристаллах галита любого происхождения и могут быть легко получены путем облучения кристаллов ионизирующей радиацией.

**1.2. Структура и свойства каменной соли**

Каменная соль, или галит, имеет химический состав NaCl и его кристаллы принадлежат кубической сингонии с пространственной группой Fm3m, с параметрами элементарной ячейки a0 = 0,5640 нм; координационное число Z = 4. Расстояние Na - Cl составляет 0,2814 нм. Физические свойства кристаллов каменной соли описываются точечной группой симметрии гексоктаэдрического класса Oh - m3m(3L44L36L29PC). Кристаллы образованы главными формами: (100), (111), изредка встречаются формы: (110), (430), (530), (310), (510), (332), (321), (540), (320), (210), (410), (211), (221), (543).

Установлено, что кубические кристаллы NaCl образуются из нейтральных растворов, октаэдрические - из активных, кислых или щелочных растворов [2]. Очень характерны скелетные образования [3, 4] - хрупкие мутно-белые полые пирамидки - "лодочки”, плавающие на поверхности рапы вершинкой вниз; стенки лодочек обычно ступенчаты, часто несут рубец или “шов”, образующийся вследствие роста от ребер по стенкам навстречу друг другу. Известны кубические кристаллы с воронкообразно-вогнутими гранями. Иногда кристаллы искривлены или имеют искаженную (ромбоэдровидную или пластинчатую) форму вследствие роста в условиях направленного давления. Грани кристаллов нередко ровные и блестящие, иногда ступенчатые или ямчатые. Фигуры травления, соответствующие гексоктаэдрическому классу, образуются даже при воздействии влажного воздуха. Фигуры травления на искусственных кристаллах, полученные при действии уксусной кислоты, изменяют свою форму в зависимости от примесей, добавляемых в уксусную кислоту [5].

Галит часто содержит обильные включения маточного раствора, иногда со взвешенными в нем иголочками ангидрита; включения имеют неправильную форму или форму отрицательных кристаллов. Нередки включения твердых частиц - зерна сильвина, иголочки ангидрита, кристаллики, шаровидные и мучнистые скопления карбонатов, глинистых частичек, гематита и гетита [4,6]; реже содержит карналлит в виде желвачков и по трещинам спайности [7], изредка - минералы бора, иногда - органические вещества, нефть, газы (углеводороды, сероводород, углекислоту, гелий).

Спайность по (100) совершенная, по (110) несовершенная [8]. Галит довольно хрупок, но при нагревании пластичность значительно возрастает (в горячем насыщенном растворе легко гнется руками); делается пластичным также при продолжительном одностороннем давлении [9]. Твердость 2, несколько различная при царапании вдоль ребра и вдоль диагонали куба. Средняя твердость грани куба меньше, чем на грани октаэдра. Синий галит по сравнению с бесцветным характеризуется большей твердостью и скоростью растворения в воде и несколько меньшим показателем преломления [10]. Микротвердость 18 - 22 кг/мм2. Непроводник электричества. Диэлектрическая постоянная 5,85.

Удельный вес 2,173, часто колеблется из-за наличия включений, например, у соли из Калуша от 1,9732 до 2,2100; отмечалось увеличение удельного веса с увеличением интенсивности синей окраски. Галит бывает бесцветным и прозрачным, часто белым, серым до черного, красным, коричневым, желтым, синим (небесно-голубой до темного индиго), фиолетовым, розово-лиловым до темно-пурпурного [11,12]; изредка зеленым.

**1.3. Месторождения синей соли**

Наиболее известными являются месторождения синей соли в Германии, в частности месторождение в Страсфурте. Особенно красивая фиолетовая соль была найдена в руднике Гримберг, расположенным близ Херингена (область Верра). Во всех австрийских соляных рудниках можно найти синюю соль (Cornu, 1908), кроме рудника близ Аусзее, где она встречается крайне редко. Особенно характерна фиолетовая волокнистая или призматическая соль из Халлейна и Хальштатта и соль, окрашенная в виде синих точек из Хальштатта. Среди карпатских месторождений - наиболее важное месторождение в Калузе. Дельтер (Doelter,1929) описывает синюю соль из месторождений Франции и Испании. Фиолетовая соль встречается в Сицилии, а в Англии синяя соль была найдена во время буровых работ в Йоркшире (Stewart, 1949). Апродов описывает русские месторождения синей соли в Соликамске. Образец синей соли из месторождения Илецкая Защита Оренбургской области находится в Британском музее, Южный Кенсистон. Синяя соль в неевропейских странах встречается редко. Она залегает в соляной области Пенджаба, близ Майо (Научно-исследовательский институт радия в Вене имеет небольшой образец с указанием этой местности). В одном докладе о буровых работах в Нью-Мексико упоминается о зернах синей соли, найденной в кернах (Schaller, Henderson, 1932). Чилийская самородная селитра (каличе) обязана своей синей окраске содержанию в ней мелкой распыленной синей каменной соли.

Этот обзор месторождений далеко не полный, однако он показывает, что синяя соль хотя встречается не так уже часто, но все же она очень широко распространена [11].

1. **Типизация окраски каменной соли**

Окраска галита является важнейшим типоморфным свойством. Изучение окраски наряду с изучением состава и морфологии этих минералов дает объемные сведения об условиях, существовавших в бассейнах соленакопления и процессах диагенетической перекристаллизации. Окраска является важным диагностическим свойством и может служить в целях корреляции разрезов и при изучении фациальных изменений калийных пластов. Она не утратила своего значения как наиболее экспрессный поисковый признак на калийные соли [13].

Серая окраска часто обуславливается включениями глины; черная и бурая, исчезающие при нагревании, - примесью органических веществ. Коричневые и желтые тона иногда связаны с примесью соединений железа, в частности мельчайших игл гематита; в последнем случае окраска обычно распределяется неравномерно или струйчато. Зеленая окраска может вызываться включениями дугласита, в этом случае на воздухе галит буреет.

Синяя, фиолетовая и исчезающая на свету желтая окраски вызываются воздействием радиоактивного излучения. Источником -излучения в соляных месторождениях служит 40К и сопровождающий его радиоактивный Rb, что подтверждается неоднократно отмечавшимся фактом окрашивания галита в синий цвет в соседстве с сильвином и другими калийными солями, а также лабораторными исследованиями.

Пространственная связь синего галита только с калийными минералами, макро - и микроморфология окрашенных областей галита позволяют принять в качестве источника радиоактивных излучений распределенный в решетке калийных минералов изотоп 40K. К такому же заключению нас приводит проведенный Ю. А. Борщевским анализ энергии, выделяющейся - и -излучениями этого изотопа в геологическое время. По его расчетам мощность дозы самооблучения для источника, близкого к сферическому, с размерами 0,3 - 1,0 см (что отвечает обычным размерам калийных минералов в соляных отложениях) для -излучения - 2,72\*1014эВ\*год/г, для -излучения - 0,82\*1014эВ\*год/г. Средняя глубина проникновения -излучения в кристаллы составляет 1,5 мм, так что при средних размерах кристаллов сильвина 0,5 - 2 см -излучение почти полностью поглощается самим калийным минералом: доза поглощенного -излучения 2,45\*1014эВ\*год/г, -излучения - 0,02\*1014эВ\*год/г. Отсюда на облучение вмещающего сильвин галита расходуется доза 1,07\*1014эВ\*год/г, и суммарная доза облучения галита сильвином может достигать очень значительной величины (если принять время облучения 450 - 500 млн. лет) - (4,8 - 5,35) \*1022эВ\*год/г. Такого количества энергии более чем достаточно для возникновения синего окрашивания [11].

Фиолетовый галит имеет в видимой части полосу поглощения 17320 см-1 (538 нм), голубой - интенсивную полосу поглощения 16500 см-1 (606 нм), густо-синие галиты поглощают при 15600 см-1 (640 нм), 18720 см-1 (534 нм), 22400-23080 см-1 (450-433 нм), 25800-26900 см-1 (388-372 нм) [13]. Главный максимум на спектрах поглощения синих кристаллов галита находится в интервале 610-650 нм. Этот максимум обусловлен поглощением света коллоидными частицами металлического натрия, размеры которого колеблются от 50 до 80 нм. На коллоидную природу синего окрашивания указывает, кроме того, интенсивность окраски, а также наличие в синих солях плеохроизма [10]. Кроме этих косвенных данных, получено прямое доказательство присутствия в решетке синего галита коллоидных металлических частиц: в спектре ЭПР галита обнаружена линия, принадлежащая металлическому натрию [13].

Важную роль в процессе окрашивания и формирования морфологии окрашенных областей сыграли деформации соляных пород. В соляных породах широко распространены пластичные деформации, которые проявляют себя в виде микроскладок, беспорядочно ориентированных и раздавленных включений, следов скольжения параллельно граням ромбододекаэдра - вдоль них ориентируются вторичные газово-жидкие включения. При деформациях наблюдается трансляционное скольжение, к которому присоединяется вращение обломков кристаллов. Синие кристаллы нередко имеют раковистый излом, в них распространена отдельность (111), которая в недеформированном галите обычно отсутствует. Изучение соотношения деформаций и окраски галита позволяет сделать заключение, что окрашены наиболее деформированные части кристаллов, а морфологии окрашенных и деформированных областей сходны.

Характер и интенсивность окрашивания обусловливаются количеством -радиации, полученной образцом, и его чувствительностью к облучению. Последняя зависит от многих причин, главнейшими из которых являются следующие:1)степень деформированности решетки и наличие в ней тех или иных напряжений; 2)количество и характер элементов-примесей в облучаемом материале, например в голубой соли отмечалось повышенное содержание Ca, в фиолетовой - Cu; общее количество примесей в фиолетовой и голубой соли превышает количество их в желтой; в синей соли из Соликамска установлены нейтральные атомы Na; 3)скорость роста окрашиваемых кристаллов. Очень часто синяя окраска распределяется в кристаллах неравномерно благодаря локальности облучения или восприимчивости к нему кристаллов: в виде зон, параллельных граням куба, неправильных, изолированных друг от друга участков, каемок, пятен, извилистых полос и т.д. Сами окрашенные участки отличаются друг от друга структурой, различимой под лупой сетчатой, точечно-сетчатой, штриховой, пятнистой, зональной, спиральной и т.д. Иногда это явление обусловлено обрастанием окрашенных скелетных кристаллов бесцветной солью [14].

Винингер (Wieninger, 1950) исследовал большое количество различных образцов природной синей соли, которые анализировались следующим образом: по наиболее выделяющимся максимумам кривой определялось положение отдельных полос поглощения; соответствующие резонансные кривые вычислялись теоретически и затем вычитались из наблюдавшейся кривой поглощения. В разностной кривой можно было обнаружить последующие максимумы. Максимумы можно связать частично с центрами, частично с коллоидными частицами. Связь с коллоидными частицами подкрепляется экспериментами, проведенными под ультрамикроскопом. На основании этого исследования Винингер делит синюю соль на три или четыре группы [11]:

1) Окрашивание посредством только центров. Фиолетовая соль из шахты Гримберг (исключая темные полосы) и из Стасфурта с R-центрами при 580 нм. Соль из Сицилии с F-центрами при 460 нм, с R-центрами при 570 нм и с M-центрами при 720 нм. Наличие коллоидных частиц проявляется по слабому конусу Тиндаля, но они мало способствуют окрашиванию.

2) Окрашивание при помощи только коллоидных частиц. По-видимому, редкий случай; синяя соль из Хальштатта с обусловленным коллоидными частицами максимумом при 600 нм.

1. Окрашивание посредством центров и коллоидных частиц. Последние делятся на две подгруппы: окрашивание с преобладанием центров, окрашивание с преобладанием коллоидных частиц. Примером окрашивания с преобладанием центров является синевато-фиолетовая соль из шахты Гримберг и Величка с R-центрами при 580 нм и коллоидным максимумом при 680 нм. Окрашивание с преобладанием коллоидных частиц характерно для синей соли из Стасфурта.

Происхождение центров окраски несомненно связано с облучением галита в природе. Как было отмечено выше, основным источником радиации в соляных пластах является 40К, входящий в состав парагенетичного галиту минерала сильвина - KCl. Формирование коллоидных центров окраски в природе не столь очевидно и требует дополнительного рассмотрения.

**1.5. Образование коллоидных частиц в природном синем галите**

F-центры и R-центры, иногда также и М-центры имеются в большинстве синих солей, и, таким образом, как предпологает К. Пшибрам, в природе произошел переход от F-центров через R- и M-центры к коллоидным частицам. Тот факт, что окрашивание в синий цвет в природе происходит без нагревания или облучения светом, объясняется большой длительностью процесса окрашивания или возрастом образцов - условиями, которые невозможно воспроизвести в лаборатории. Образование центров, окрашивающих в синий и фиолетовый цвета, установлено уже во время облучения при комнатной температуре в темноте (М- и R-центры, последние у спрессованной соли). Если ждать достаточно долго, то устойчивые центры, окрашивающие в синий цвет, могут, вероятно, увеличиться за счет F-центров, как это происходит при нагревании и облучении светом. Наиболее устойчивыми, если они образовываются, остались бы в конце концов коллоидные частицы.

Непосредственно облучение не приводит к возникновению синей окраски. Поэтому очевидно, что в природе должно как будто иметься еще одно условие, способствующее образованию коллоидов; этим условием, возможно, являются примеси. Однако следует заметить, что природная коллоидно-окрашенная каменная соль после обесцвечивания ее путем нагревания при новом облучении не обнаруживает тенденции к образованию коллоидов. По-видимому, большая длительность процессов в природе является необходимой предпосылкой для образования коллоидных частиц.

Таким образом, окраска каменной соли может быть обусловлена как радиационными и примесными точечными дефектами, так и объемными дефектами инициирующими специфическое рассеяние оптического излучения. Вопрос о принадлежности природно-окрашенной соли тому или иному типу может быть решен на основе детальных спектроскопических исследований.

**2 Методы исследования**

1. **Спектроскопия оптического поглощения**
2. *Явление поглощения света кристаллом*

При прохождении монохроматического света через кристалл в тот момент, когда длина его волны (его энергия) будет соответствовать разности энергетических уровней иона в кристалле, происходит поглощение энергии света, сопровождающееся ослаблением его интенсивности, что приводит к появлению полосы поглощения в оптическом спектре кристалла. Эти энергетические уровни - это уровни иона или другого дефектного центра, расщепленные кристаллическим полем. Разность энергий - это разность между уровнем основного состояния, принимаемым за нуль, и одним из возбужденных уровней. Условие поглощения - равенство энергии монохроматического света E=h и разности Евозб - Еосн:

h=Евозб - Еосн (2.1)

Полосы поглощения соответствуют энергиям уровней иона в кристалле, а спектры поглощения дают основной экспериментальный материал об уровнях иона в конкретных кристаллах. Разность энергий между уровнями ионов с заполненными оболочками, не расщепляющимися в кристаллах, в большинстве случаев очень велика и соответствует переходам в дальней ультрафиолетовой области или области ультрамягких рентгеновских лучей. Только уровни ионов с незаполненными d- и f- оболочками расщепляются кристаллическими полями, и сила кристаллического поля такова, что разность энергий расщепленных уровней соответствует энергиям видимой области спектра. Аналогичной системой уровней энергии обладают электронно-дырочные центры, на которых также возможно поглощение света в оптическом диапазоне. Однако т.к. в такие центры окраски вовлекаются несколько ближайших атомов, образующих по сути дела молекулярный ион, для интерпретации их уровней энергии используются модели молекулярных орбиталей.

Положение уровней энергии иона в кристалле рассчитывается по положению полосы поглощения в оптическом спектре, поэтому энергия уровней может быть выражена в частотах полос поглощения, а последние - в единицах энергии. Оптической области спектра отвечают энергии порядка 10-11 - 10-12 эрг, поэтому энергии оптических переходов обычно измеряют в электрон-вольтах (1эВ = 1,602\*10-12 эрг). Видимая часть спектра охватывает значения порядка 1,5 - 3эВ.

1. *Параметры спектров поглощения*

Если положение полосы поглощения связано с разностью энергетических уровней, то ее интенсивность (I) определяется величиной интеграла произведения волновых функций основного и возбужденных состояний и момента перехода между ними:

**** (2.2)

Где - волновая функция основного состояния;  - волновая функция возбужденного состояния; М - электрический дипольный переход между этими состояниями (магнитный дипольный и электрический квадрупольный переходы имеют на несколько порядков меньшую интенсивность).

При равенстве нулю произведения этих состояний и момента перехода интенсивность равна нулю - переход запрещен; при отличии от нуля - переход разрешен. Равенство или неравенство нулю следует уже из простых соображений симметрии, приводящих к правилам отбора. Интенсивность же разрешенных переходов определяется с помощью силы осциллятора f, которая может быть вычислена из следующего выражения:

**** (2.3)

где величина перед интегралом - атомные постоянные (m и e - масса и заряд электрона, с - скорость света), а интеграл - величина, определяемая особенностями основного и возбужденного состояний. Название “сила осциллятора” происходит из классической модели перехода между состояниями, представляемыми как колеблющаяся (осциллирующая) система.

Сила осциллятора обычно измеряется из спектров поглощения:

, (2.4)

где интеграл , равный , представляет экспериментально определяемую площадь под линией поглощения;  - молярный коэффициент поглощения; - частота.

Зависимость интенсивности поглощения от толщины кристалла выражается законом Бугера - Ламберта, который сводится просто к определению, что каждый последующий слой вещества поглощает одинаково, но это соответствует показательной (экспоненциальной) зависимости поглощения от толщины. Эта зависимость получается следующим образом.

Обозначим интенсивность первоначального потока света, входящего в кристалл, через I0, а интенсивность света, прошедшего через первый слой вещества, через I1. Тогда I1/I0 = T, или I1 = I0T, где T - пропускание - положительная дробь, показывающая, во сколько раз I1 меньше I0. При вхождении уже ослабленного потока света I1 в следующий слой ситуация повторяется: I2 = I1T, или I2 = I0T2, что и приводит к общему закону: I = I0Tt, или Ln I/I0 = t LnT, где t - толщина кристалла; Т - натуральный логарифм дроби, поэтому T = e-, где  - коэффициент поглощения. Отсюда и получается закон Бугера - Ламберта:

I = I0e-t, или Ln I/I0 = Ln T = -t, или Ln I/I0 = Ln 1/T = t (2.5).

1. **Люминесценция**

Люминесценция - неравновесное излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением при данной температуре и характеризующееся длительностью, существенно превышающей период световых колебаний (10-10 с и больше) [15]. Большая длительность люминесцентных процессов показывает, что между актами поглощения и излучения протекает определенное время, соответствующее времени переноса энергии от мест поглощения к местам излучения [16].

Для того, чтобы кристалл стал люминесцирующим, необходима достаточная концентрация так называемых центров свечения в его решетке, роль которых выполняют в основном дефекты структуры. К таким дефектам относятся всякие нарушения периодичности в строении кристалла, включая свободные электроны и дырки [17,18]. Это, в первую очередь, точечные дефекты кристалла, имеющие атомные размеры (вакансии, междуузельные атомы и атомы растворенных в кристалле примесей и т.д.). Центры свечения чаще всего связаны с примесными дефектами - активаторные центры [17,19,11]. Собственные дефекты также входят в состав некоторых центров свечения [17,19,20].

В зависимости от вида энергии, используемой для возбуждения, различают фотолюминесценцию (возбуждение световыми фотонами), рентгенолюминесценцию (возбуждение рентгеновскими лучами), катодолюминесценцию (возбуждение потоками электронов), электролюминесценцию (возбуждение электрическим полем) и т.д.

Люминесценция во всех случаях возникает при переходе люминесцирующего вещества из возбужденного состояние в невозбужденное (основное). Возбужденное состояние может быть кратковременным или удерживаться длительный промежуток времени, но во всех случаях оно нестабильно. Обратный переход совершается безызлучательно или с излучением разной длительности. По длительности люминесценции различают флюоресценцию (кратковременное свечение) и фосфоресценцию (длительное свечение).

По характеру кинетики различают следующие виды люминесценции (рис.1)*:*

а) Резонансная люминесценция. Наблюдается в том случае, если атом (ион) возвращается в основное состояние, испуская фотон hv той же частоты, что и поглощенный. В кристаллах резонансная люминесценция практически не отмечается.



Рис.1. Схемы энергетических переходов при различных процессах люминесценции: а - резонансная люминесценция, б - спонтанная люминесценция с одним промежуточным переходом, в - вынужденная люминесценция с одним метастабильным уровнем



Рис.2. Зонная схема рекомбинационного свечения: А - уровни активатора, Л - ловушки. а - возбуждение через центр свечения с непосредственной рекомбинацией после возбуждения; б - возбуждение через центр свечения с рекомбинацией после освобождения электронов из ловушек; в - возбуждение через валентную зону с непосредственной рекомбинацией после возбуждения; г - возбуждение через валентную зону с рекомбинацией после освобождения электронов из ловушек.

б) Спонтанная люминесценция. Включает переходы с высших возбужденных состояний на энергетический уровень, с которого происходит излучение. Этот вид люминесценции характерен для примесных центров в ионных кристаллах и наиболее распространен в природных минералах.

в) Вынужденная, или метастабильная, люминесценция. Связана с пребыванием возбужденных электронов на так называемых метастабильных уровнях, располагающихся несколько ниже обычного излучательного уровня. Последующий переход на уровень излучения осуществляется вследствие поглощения энергии тепловых колебаний или дополнительного кванта света, в результате чего излучение происходит с большим запаздыванием.

г) Рекомбинационная люминесценция (рис.2) наблюдается, если при возбуждении ионизируются центры, в процессе чего образуются две разноименно заряженные и независимые друг от друга компоненты. В кристалле - это неравновесные носители заряда (свободные электроны или дырки), приводящие к появлению электропроводности. Излучение происходит при рекомбинации противоположно заряженных частиц на определенных центрах (активаторах), поэтому механизм такого возбуждения люминесценции называют рекомбинационным.

1. **Особенности свечения минералов при рентгеновском возбуждении**

При первичном акте взаимодействия ионизирующей радиации с кристаллом в нем за время порядка 10-11с возникают электроны большой энергии, создающие в кристалле каскады вторичных электронов [16]. Эти электроны создают нестабильные возбуждения решетки, которые за 10-10~10-14с распадаются на cтабильные элементарные возбуждения - электронно-дырочные пары и экситоны.

В большинстве типичных кристаллофосфоров вероятность прямой рекомбинации электронов и дырок (переход зона - зона) мала. Мигрируя по решетке, они передают свою энергию центру свечения, создавая локализованные возбужденные состояния, которые разрушаются с испусканием квантов света люминесценции или фононов. Различают два основных механизма передачи энергии от основного вещества к центрам свечения: электронно-дырочный и экситонный.

Выделяют четыре разновидности электронно-дырочного механизма передачи энергии, представляемые следующими условными реакциями:

A+e++e- -> Ae++e- -> Ae+e- -> A\* -> A+ hv (2.6)

A+e-+e+ -> Ae-+e+ -> Ae-e+ -> A\* -> A+ hv; (2.7)

A+R+e++e- -> A+Re++e- -> A+Re+e- -> A+R\* -> A\*+R ->A+R+ hv; (2.8)

A+R+e-+e+ -> A+Re-+e+ -> A+Re-e+ -> A+R\* -> A\*+R ->A+R+ hv; (2.9)

Здесь А - центр люминесценции в основном состоянии, R - центр рекомбинации, e+ - дырка, e- - электрон, A\* - центр люминесценции в возбужденном состоянии, hv - квант люминесценции. Механизмы (2.6), (2.7) осуществляются чаще, (2.8), (2.9) - реже.

Процесс экситонной передачи энергии может быть схематически представлен в виде следующей реакции

A+e0 -> Ae0 -> A\* -> A+ hv. (2.10)

Здесь А и А\* - центр люминесценции в основном и возбужденном состояниях, e0 - экситон, hv - квант излучаемого света.

**3. Экспериментальные результаты**

**3.1. Образцы для исследования**

Исследовано пять образцов каменной соли из которых было приготовлено около сотни препаратов. Образец из Польши был предоставлен для исследований Н.П.Юшкиным из личной коллекции, а Соликамские образцы - музеем Института геологии. Изучаемые образцы представляют собой бесцветные монокристаллы природного галита, с областями синего окрашивания. Кристаллы крупные, например польский образец имеет размеры приблизительно 5710 см. Области окрашивания имеют четкие очертания бесформенных закругленных облаковидных пятен. Граница между синей и прозрачной разностями отчетливая неразмытая. В окрашенных участках наблюдается четкая неростовая зональность. Линии зональности параллельны плоскостям (100) и (110) кристаллов, пересекаются, образуя рисунок в виде сетки. Фотографии некоторых из исследованных кристаллов и спайных выколок из них помещены в Приложение.

Цвет окрашивания кристаллов в проходящем свете варьирует от светло-синего до темно-фиолетового. В отраженном свете, образцы с наиболее интенсивной окраской, выглядят бурыми, т.е. виден конус Тиндаля, свидетельствующий о рассеянии света на коллоидных частицах.

Для изучения спектроскопическими методами имеющегося в кристаллах окрашивания от образцов были отделены синие и бесцветные участки. Далее по спайности они раскалывались на синие и бесцветные пластинки толщиной примерно 0,5 - 3 мм.

1. **Данные рентгено-структурного анализа**

Рентгено-структурный анализ был применен для определения параметров элементарных ячеек в исследуемых на природу окраски кристаллах галита. Был поставлен вопрос - есть ли разница в параметрах элементарных ячеек соли окрашенной в синий цвет и соли неокрашенной. Для анализа были приготовлены 10 образцов порошков (по пять каждой разности). Образцы галита дробились и измельчались в яшмовой ступке так, как это делалось для приготовления образцов для полуколичественного спектрального анализа. Рентгеновские диффрактограммы получены в лаборатории структурного анализа Г.Каблисом.

При помощи рентгеновского излучения CuK (1,54нм) были получены обзорные рентгенограммы и детальная форма рефлекса (200). На обзорных

рентгенограммах различие наблюдается между синей и бесцветной солью только в интенсивности пиков (у синей соли главный максимум на 3,5 % больше чем у бесцветной при том же положении). На рис.3 приводится обзорная рентгенограмма бесцветного образца галита (у других образцов рентгенограммы сходны с приведенной).

Определение параметра элементарной ячейки произведено по рефлексу (200). Условия при которых наблюдаются дифракционные рефлексы, задается законом Вульфа-Брегга:

 (3.1)

где d - межплоскостное расстояние,  - угол дифракционного максимума,  - длина волны рентгеновского излучения, n - порядок дифракции. Для кристаллов кубической сингонии можно записать следующее соотношение между параметром элементарной ячейки и индексами Мюллера и величиной межплоскостного расстояния между сетками, обуславливающими данный рефлекс:

 (3.2)

Рис.4. Рентгенограмма рефлекса (200) для бесцветного и синего образцов и соответствующие им аппроксимированные функцией Гаусса контуры.

Рис.3.Обзорная рентгенограмма галита

Комбинируя данное выражение с условием возникновения рефлекса при n=1 получаем:

 (3.3)

Для более точного определения угла дифракции контур рефлекса (200) аппроксимировался функцией Гаусса (рис.4):

 (3.4)

где А - площадь под контуром, W - его полуширина, Xc - положение центра, X - текущее значение угла 2. В пределах погрешности измерений синяя и бесцветная разности не различаются по названным параметрам. Положение рефлекса (200) и параметры элементарной ячейки в образцах представлены в таблице 1.

Таблица 1

Значения углов и параметров элементарных ячеек в исследуемых образцах.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | Синий |  |  |  | прозр |  |  |
| образец | 2, гр. | (2)  | a, нм | (а) | 2, гр. | (2)  | а, нм | (а) |
| Польша | 31,697 | 0,003 | 0,564 | 0,003 | 31,700 | 0,003 | 0,564 | 0,003 |
| Сол.1 | 31,675 | 0,006 | 0,564 | 0,004 | 31,794 | 0,006 | 0,562 | 0,004 |
| Сол.2 | 31,713 | 0,006 | 0,564 | 0,004 | 31,694 | 0,006 | 0,564 | 0,004 |
| Сол.3 | 31,688 | 0,006 | 0,564 | 0,004 | 31,713 | 0,006 | 0,564 | 0,004 |
| Сол.4 | 31,694 | 0,006 | 0,564 | 0,004 | 31,813 | 0,006 | 0,562 | 0,004 |

Полученные значения параметров элементарных ячеек во всех образцах совпадают с литературным значением а=0,564 нм. Наличие структурных дефектов в образцах синей соли, являющихся ответственными за окрашивание, не сказывается на параметрах элементарных ячеек.

**3.3. Примесной состав галита**

Для определения примесных химических элементов в образцах (синем и прозрачном) галита из Соликамска и Польши использовался полуколичественный спектральный эмиссионный анализ. Пластинки синей и прозрачной разности после обогащения дробились, а затем измельчались в яшмовой ступке до состояния слипающейся пудры. Слипающаяся пудра растиралась дополнительно около 15 минут для наиболее полного и тщательного измельчения. Полуколичественный спектральный анализ проводился в лаборатории спектрального анализа.

Результаты анализа проиллюстрированы в таблице 2. Соль из Польши имеет значительно меньшее количество примесей в сравнении с солью Соликамска. В синей разности Польского образца примесей в несколько раз меньше чем в прозрачной. Однако в образцах из Соликамска подобное наблюдается не всегда. В основном синяя соль чище, чем прозрачная.

Из примесных химических элементов, обнаруженных в исследуемых образцах, наибольший вклад в суммарную концентрацию несут такие элементы как: Si-0,25 г/т в образце Соликамск1, Mg-0,15 г/т в Соликамске4, Ti-0,025 г/т и La-0,02 г/т в Соликамске2. Других элементов, концентрации которых возможно внесли бы более весомый вклад в сумму концентраций примеси, проведенным методом обнаружено не было. В заметке П.Н.Чирвинского о синей каменной соли Соликамского месторождения [14], можно найти результат анализа синей соли: NaCl - 98.17, KCl+RbCl - 0.54, MgCl2 0.07. Из этого результата можно почерпнуть наличие рубидия и калия, радиоактивные долгоживущие изотопы которых могли быть теми элементами, излучение которых в течение длительного времени, привело к образованию центров окраски - F-агрегатных центров.

Таблица 2

Концентрация примесных химических элементов в г/т в образцах соли из Соликамска и Польши.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **Синяя соль**  | **Бесцветная соль** |
|  | *Польша* | *Сол-ск1* | *Сол-ск2* | *Сол-ск3* | *Сол-ск4* | *Польша* | *Сол-ск1* | *Сол-ск2* | *Сол-ск3* | *Сол-cк4* |
| **Mn**  | ----- | ----- | ----- | <0.0002 | ----- | 0,001 | ----- | <0,0002 | <0.0002 | <0,0002 |
| **Mo**  | ----- | 0,0001 | ----- | ----- | ----- | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | ----- | ----- |
| **Cu**  | ----- | 0,0001 | ----- | ----- | ----- | 0,001 | ----- | 0,0004 | 0,0002 | <0,0001 |
| **Zn** | ----- | 0,025 | 0,008 | 0,009 | 0,008 | ----- | 0,004 | 0,005 | 0,009 | 0,004 |
| **Ti**  | 0,002  | 0,025 | 0,009 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,002 | 0,015 | 0,015 | 0,009 |
| **Zr** | ----- | <0,001 | ----- | ----- | <0,001 | ----- | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| **Mg** | 0,004 | 0,02 | 0,02 | 0,04 | 0,02 | 0,01 | 0,015 | 0,04 | 0,15 | 0,03 |
| **Si** | ----- | 0,25 | 0,009 | 0,04 | 0,02 | ----- | 0,009 | 0,1 | 0,1 | 0,02 |
| **Al**  | 0,001 | 0,015 | 0,001 | 0,004 | 0,004 | 0,01 | 0,004 | 0,015 | 0,009 | 0,004 |
| **Fe** | ----- | 0,0025 | 0,001 | 0,0025 | 0,0009 | ----- | 0,001 | 0,008 | 0,0025 | 0,0025 |
| **Ca** | ----- | <0,008 | <0,008 | <0,008 | <0,008 | ----- | 0,008 | 0,008 | 0,008 | <0,008 |
| **Sr**  | 0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,001 | 0,001 |
| **Ba**  | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,002 |
| **Y** | ----- | <0,002 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| **La**  | <0,004 | 0,02 | 0,004 | 0,008 | 0,004 | 0,004 | <0,004 | 0,009 | 0,009 | 0,004 |
| **** | ***0,01*** | ***0,4*** | ***0,05*** | ***0,12*** | ***0,07*** | ***0,04*** | ***0,05*** | ***0,2*** | ***0,3*** | ***0,08*** |

**3.4. Спектроскопия оптического поглощения**

**3.4.1.** *Аппаратура, используемая для получения спектров поглощения*

Для получения спектров оптического поглощения применяется прибор SPECORD UV VIS - автоматический регистрирующий двухлучевой спектрофотометр для абсорбционных измерений в ультрафиолетовой и видимой зонах спектра. В качестве приемника излучения применяется фотоумножитель, на который попеременно падают световой поток сравнения и световой поток, ослабленный исследуемой пробой. После усиления сигнал в виде спектра отображается на ленте самописца или накапливается на магнитном носителе управляющей ЭВМ.

Для измерения спектров оптического поглощения были использованы синие и прозрачные пластинки образцов галита толщиной от 0,5 до 2,5 мм и площадью около 3 см2. Из одной пробы было приготовлено по несколько пластин. Съемка спектров поглощения производилась с записью на магнитный носитель компьютером ДВК 4, в режиме измерения оптической плотности. Спектральные массивы в дальнейшем обрабатывались на компьютере IBM с применением специальных программ построения спектра и стандартных программ типа Origin и Excel. Они пересчитывались в коэффициенты поглощения k (мм-1). Спектры оптического поглощения всех пластин представлены на рис.1 Приложения.

1. *Спектры оптического поглощения
и центры окраски в природном галите*

Спектры синей и бесцветной соли, полученные на различных пластинках из цветовых разностей одного образца, для дальнейшего анализа были усреднены. Они отдельно представлены на рис.5. В образце Соликамск4 присутствовали две сильно отличные синие разности. Первая имеет светло-голубую окраску, вторая имеет темно-синюю, насыщенную окраску. Основную массу образца слагает первая разность, вторая находится в виде вкраплений. Для данных разностей приведены отдельные спектры. Из спектров видно, что все окрашенные образцы имеет подобные многокомпонентные спектры. Спектры прозрачных образцов максимумов не имеют - коэффициент поглощения в них плавно возрастает в высокоэнергетической области спектра, соответствующей УФ области спектра. Этот подъем обусловлен рэлеевским рассеянием, интенсивность которого растет пропорционально -4.

Рис.5. Все разновидности спектров оптического поглощения образцов из Соликамска и Польши.

Для получения спектрального состава поглощения в синей соли и нахождения точного положения полос спектры поглощения были разложены на отдельные Лоренцевы составляющие:

 (3.5),

где Аi - площадь под i-той полосой , Wi - ее полуширина, Eimax - положение максимума данной полосы, n - количество лоренцевых составляющих. Пример такого разложения показан на рис.6., разложенные спектры всех образцов даны на рис.2 Приложения.

Спектры оптического поглощения синих образцов, после разложения на отдельные Лоренцевы составляющие, имеют пять общих максимумов с примерными положениями 1.9, 2.4, 2.8, 3.4, 3.6эВ. В спектре оптического поглощения образца синей разности Соликамск1 выделены полосы 1.95, 2.43, 2.88, 3.37, 3.70эВ, что соответствует 634, 509, 429, 367, 334нм. В спектре синего образца Соликамск2 выделяются максимумы при 2.00, 2.42, 3.39 и 3.67эВ. Соответствующие им значения в нм - 618, 511, 365, 337. Максимум в полосе 2.8эВ данным разложением выделить не удалось. Разложение на отдельные Лоренцевы составляющие спектра оптического поглощения синего образца Соликамск3 показало наличие максимумов в полосе 2.03, 2.44, 3.42эВ, соответственно 609, 507, 361нм. В спектре этого образца отсутствуют полосы поглощения 2.8 и 3.4эВ. Спектр поглощения образца Соликамск4 темно-синего цвета отличается от спектра образца Соликамск4 и от всех других образцов. Форма первой полосы отличается от других образцов своей закругленностью. что, вероятно, связано с ее неэлементарностью. В этом образце выделены следующие полосы: 1.99, 2.42, 2.84, 3.20, 3.49эВ, что соответствует 621, 511, 435, 386, 354нм. В спектре оптического поглощения синего образца Соликамск4 выделены полосы: 2.04, 2.48, 2.90, 3.39, 3.64эВ и соответственно им 606, 498, 426, 365, 340нм. Спектр оптического поглощения синего образца из Польши содержит полосы поглощения :1.89, 2.37, 2.79, 3.22, 3.57эВ, что соответствует 654, 522, 443, 384, 346нм.



Рис.6. Декомпозиция спектров оптического поглощения Польской синей каменной соли.

Анализ полученных спектров поглощения позволяет сделать следующие выводы:

1. Спектры оптического поглощения прозрачных бесцветных образцов не имеют максимумов поглощения, но наблюдается его общий рост в УФ полосе, что очевидно связано с рассеянием света на включениях. Коэффициенты поглощения варьируют в диапазоне 0,07 - 0,25 мм-1 - 0,1 - 0,6 мм-1.
2. В спектрах оптического поглощения окрашенных образцов присутствуют полосы с положением максимумов:
3. 1.84-2.04эВ (654-606нм)
4. 2.37-2.48эВ (522-498нм)
5. 2.79-2.90эВ (443-426нм)
6. 3.20-3.42эВ (386-361нм)
7. 3.49-3.70эВ (354-334нм)

К. Пшибрамом [11] производится следующая интерпретация в обозначении максимумов - диапазон 1.84-2.04эВ приписывается к коллоидным частицам, 2.37-2.48эВ к R-центрам, 2.79-2.90эВ к F-центрам, 3.20-3.42эВ к V1-центрам, 3.49-3.70эВ к V2-центрам. Центры R, M, N, являются F-агрегатными центрами, схематическое изображение их структуры представлено на рис.7.

Для описания F-центра можно использовать простейшую водородоподобную модель. В этой модели F-центр рассматривается как электрон с эффективной массой m0, который захвачен кулоновским потенциалом, экранированным средой с оптической диэлектрической проницаемостью [21]. Модель F-центра нашла прямое подтверждение с помощью электронного парамагнитного резонанса и двойного резонанса, показавших, что захваченный анионной вакансией электрон F-центра одинаково взаимодействует с шестью ближайшими окружающими его катионами.

Таким образом, уровни энергии и волновые функции можно легко получить с помощью их значений для атома водорода. Постоянная Ридберга (R) уменьшается в -2 раз, а боровский радиус увеличивается в  раз. Доминирующим оптическим переходом будет аналог перехода 2S2P обладающий энергией Е 3/4-2 Ry, где Ry=Rch=13,6 эВ. Оценим энергию перехода F-центра, оптическая диэлектрическая проницаемость для NaCl =2,34 [22]: Е 3/4\*(2,34)2\*13,62,5эВ. Определенное нами значение энергии перехода в F-центрах составляет около 2,8эВ. Отсюда следует, что даже такая простая модель F-центра хорошо описывает наблюдаемое оптическое поглощение.

М-центр образован двумя электронами, захваченными на смежных анионных вакансиях. Он может рассматриваться как два смежных F-центра и как таковой является простейшим из F-агрегатных центров. Осью М-центра в галогенидах щелочных металлов является направление (110).

R-центр состоит из трех соседних F-центров в кристалле галогенида щелочного металла. F-центры расположены в вершинах равностороннего треугольника; дефект имеет ось [111].

Vk-центр - автолокализованная дырка. Он не является дефектом в обычном смысле: это не вакансия, не примесь внедрения и не какая-либо другая примесь. Это просто отсутствие электрона в валентной зоне, вызывающая значительное локальное искажение решетки. Искажение уменьшает подвижность дырки, создавая возможность наблюдать ее оптически как и в случае обычного дефекта. По своим характеристикам этот дефект близок к молекулярному иону Cl2-.

Рис.7**.** Схематическое изображение центров в щелочногалоидных кристаллах.

Из разложения на отдельные Лоренцевы составляющие были определены положения, значения, ширина полос максимумов оптического поглощения с учетом данной интерпретации полос поглощения (таблица 1 Приложения). Для выяснения типа синей окраски галита проведено сравнение площадей под кривой поглощения коллоидных частиц и суммарной площади полос поглощения F-агрегатных центров. Полученные значения приведены в таблице3.

Таблица 3

Сопоставление вкладов коллоидных частиц и F-агрегатных центров в окраску синих галитов.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Образец | Суммарное поглощение F-агрегатных центров, у.е.  | Поглощение колл. частиц, у.е. |
| Соликамск1 | 0.143 | 0.142 |
| Соликамск2 | 0.170 | 0.206 |
| Соликамск3 | 0.081 | 0.111 |
| Соликамск4т | 0.681 | 0.583 |
| Соликамск4с | 0.113 | 0.205 |
| Польша | 0.955 | 0.828 |

Исходя из этих данных окрашивание в исследуемых образцах происходит как за счет центров, так и коллоидных частиц. Незначительное преобладание F-агрегатных центров характерно для образцов Соликамск4т и Польском. В образце Соликамск1 вклады тех и других окрашивающих центров равные, в остальных образцах преобладает поглощение на коллоидных частицах.

Оценить размер коллоидных частиц в образцах помогут расчеты Савостьяновой [11], основанной на теории Ми поглощения и рассеяния света небольшими металлическими шариками. Согласно Ми, для очень малых по сравнению с длиной волны света, коэффициент поглощения k определяется по формуле:

 (3.6)

Рис.8. Кривые поглощения системы Na - NaCl для объемной доли натрия по отношению к хлористому натрию равной 10-6 (по Савостьяновой)

где N - число коллоидных частиц в единице объема, V - объем одной частицы, l - длина волны в растворителе, n0 - показатель преломления растворителя, n1 - комплексный показатель преломления металла. Символ Im обозначает, что в скобках берется мнимая часть комплексного выражения. Савостьянова применила теорию Ми к случаю коллоидного натрия в каменной соли и получила кривые для поглощения и рассеяния (рис.8).

Рис.9. Зависимость положения максимума поглощения коллоидных частиц от их размера.

Из зависимости поглощения частиц от длины волны поглощаемого света из рис.8. была получен рис.9. Между размером коллоидной частицы и положением максимума поглощения существует линейная зависимость: r = 0.7max-370. Исходя из этой зависимости получается, что в образцах из Польши и Соликамска присутствуют коллоидные частицы размерами от 45 до 80 нм. Из рис.8 по размерам коллоидных частиц можно оценить высоту максимума поглощения коллоидных частиц, при объемной доле натрия по отношению к хлористому натрию равной 10-6. Путем сравнения получившейся высоты максимума поглощения с экспериментальной, можно оценить объемную долю Na по отношению к NaCl. В таблице 4 приводятся результаты оценки.

Из таблицы 4 можно сделать заключение об объемной доли Na по отношению к NaCl: в синем образце из Польши она принимает максимальное значение 3.3\*10-6, в то время как в образце Соликамск3 - 0.2\*10-6, т.е. коллоидных частиц в Польском образце по объему примерно в 16 раз больше. В темно-синем образце, в котором вместе с синей окраской встречаются области густой окраски, объемная доля составила 0.9\*10-6. Если сравнить значения объемных долей с интенсивностью окраски образцов, то визуально можно заметить, что чем темнее образец, тем больше в нем коллоидных частиц.

Таблица 4

Оценка объемной доли натрия по отношению к хлористому натрию по положению и высоте максимума поглощения коллоидных частиц в синих образцах.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Образец | Положение максимума колл. частиц, нм | Высота максимума поглощения, мм-1 | Размер колл. частиц, нм | Объемн. доля натрия по отношению к хлористому натрию \*10-6  |
| Соликамск1 | 634 | 0.27 | 65 | 0.4 |
| Соликамск2 | 617 | 0.37 | 50 | 0.5 |
| Соликамск3 | 608 | 0.15 | 50 | 0.2 |
| Соликамск4т | 620 | 0.66 | 55 | 0.9 |
| Соликамск4с | 606 | 0.31 | 45 | 0.3 |
| Польша | 655 | 1.60 | 80 | 3.3 |

Рис.10. Снимки атомно-силовой микроскопии пластинок каменной соли из Польши: а - бесцветная, б, в, синяя. Кругами на выделены отдельные эллипсоидальные включения.

С помощью атомно-силовой микроскопии были получены снимки поверхности образцов каменной соли из Польши. В прозрачной соли обнаружено одна неоднородность эллипсоидальной формы (рис.10а). Ее размер - 60-65 нм. В синей соли такие одиночные включения встречаются часто. Наблюдаются также выделения сложной формы размером до 400 нм, по-видимому состоящие из скоплений мелких эллипсоидальных включений (рис.10 б,в). Размер одиночных включений соответствует размерам коллоидных частиц, определенным методом оптической спектроскопии. Вместе с тем, наблюдаемые с помощью атомно-силовой микроскопии неоднородности вряд ли представляют собой именно коллоидные выделения натрия. Скорее всего на свежем сколе вещество коллоидных частиц быстро реагирует с молекулами воздуха, формируя новые фазы на поверхности скола, декорируя таким образом коллоидные частицы. Исходя из этого можно заключить, что факт наличия коллоидных выделений в синей соли и их размеры, полученные методом оптической спектроскопии, подтверждены прямым наблюдением поверхности сколов в атомно-силовом микроскопе.

Таким образом в результате изучения оптического поглощения галитов можно сделать следующие выводы.

1. В бесцветных образцах какие-либо центры окраски отсутствуют.
2. В синих окрашенных образцах обнаружены центры связанные с вакансией хлора (F-центры), их агрегаты (R- центры), разновидности Vk -центров, а также включения коллоидного натрия. Оценены размеры и концентрация коллоидного натрия. Наличие коллоидных включений и их размеры подтверждены исследованиями с помощью атомно-силовой микроскопии.
3. Разработана методика оценки вкладов коллоидных частиц и электронно-дырочных центров окраски в оптическое поглощение галита. Польская синяя соль относится типу с преобладанием коллоидного окрашивания. В соликамских синих солях реализуются коллоидный, электронно-дырочный и смешанный типы окрашивания.

**3.5. Рентгенолюминесценция галита**

**3.5.1.** *Аппаратура для изучения рентгенолюминесценции*



Рис.12. Оптическая схема рентгенолюминесцентной установки.



Рис.11. Функциональная схема рентгенолюминесцентной установки. МХ - монохроматор, БП - блок питания, УПТ - усилитель постоянного тока, ШД - шаговый двигатель, М - устройство метки длины волны, СТС2М - сетевой стабилизатор, С - светофильтр.

Основу установки для получения спектров рентгенолюминесценции составляет атомно - адсорбционный спектрометр AAS-1, производства Carl Zeiss Jena. Монохроматор позволяет анализировать излучение в области 190-860 нм с дисперсией 15 нм/мм и имеет относительное отверстие 0.1. Функциональная схема установки дана на рис.11, оптическая схема - на рис.12. В качестве источника рентгеновского излучения использован УРС-1.0, излучение направлено вертикально вверх, образец помещается в рентгеновский пучок под углом 300. Приемником оптического излучения служит ФЭУ-106. Динамический диапазон усилителя 10-11-2\*10-6 A. Регистрация спектра осуществляется прибором КСПП-4 и встроенным миллиамперметром. Блок сканирования выполнен на основе шагового двигателя ДШИ-200, соединенного с синусным механизмом монохроматора и цифровым счетчиком длин волн. За 1 шаг спектр смещается на 0.0625 нм.

Установка позволяет получать спектры порошков и пластинок кристаллов. Порошковые препараты готовятся осаждением на металлическую подложку из спиртовой или ацетоновой суспензии пробы, измельченной до крупности зерен 0.01-0.001мм. Оптическая схема установки исключает влияние геометрических размеров и глубины слоя образца на интенсивность регистрируемого сигнала.

**3.5.2.** *Спектры рентгенолюминесценции галита*



Рис.13. Типичный спектр РЛ галита. Коррекция на фоточувствительность установки не проводилась.

Съемка всех спектров рентгенолюминесценции производилась при щели 3нм, скорости сканирования 1нм в секунду, постоянной времени 0,5 секунд, скорости записи самописца на ленту 720 мм/час, при разных, коэффициентах усиления сигнала. Полученные спектры РЛ образцов (рис.13) во всех случаях содержат интенсивную полосу рекомбинационной люминесценции на F-центрах с максимумом при 390 нм, осложненную на длинноволновом крыле менее интенсивной полосой рекомбинации электрона на Vk - центрах и узкой полосой на ее коротковолновом крыле. Предположительно узкая полоса может быть отнесена к примесным центрам Ag+ [23].

Рис.14. Изменение интенсивности полос рентгенолюминесценции в синей соли. Сверху - полоса 390 нм, в центре - 460 нм, внизу - 250 нм.

Для данных полос РЛ обнаружены весьма ощутимые эффекты разгорания и тушения, поэтому были проведены эксперименты по изучению кинетики РЛ. Для этого образец помещался на кристаллодержатель РЛ-установки и без промежуточного выключения рентгеновского источника производилась повторная запись спектра до времени экспозиции 4-5 часов. Примеры изменения интенсивности излучения на разных длинах волн приведены на рис.14 и в полном объеме даны в Приложении (рис.5)

Полоса излучения 390 нм почти во всех случаях постепенно возрастала в интенсивности и достигала стационарного значения. Интенсивности излучения при 250 и 460нм быстро достигали максимума в первые минуты облучения и в дальнейшем медленно спадали. Т.е. в ходе облучения происходит изменение спектрального состава излучения. Кроме того было обнаружено, что характер изменения интенсивности полос излучения в ходе рентгеновской экспозиции зависит от процедуры подготовки препарата. Если для съемки спектра используется кристалл, растертый в порошок, то наблюдается начальный скачек интенсивности излучения, а затем дальнейший спад к стационарному значению того же уровня, что и монокристалле. В следующем разделе подробно рассмотрим процессы накопления центров окраски под действием рентгеновского излучения.

**3.6. Кинетика образования F-центров в галите
под действием рентгеновского излучения**

1. *Влияние рентгеновского излучения на оптическое поглощение галита*

Для моделирования процесса природного окрашивания соли были произведены эксперименты по изучению накопления дефектов под действием рентгеновского излучения. Эксперимент по облучению одной пластины, как правило, занимал один день, в течение которого суммарное время облучения достигало 5-6 часов. В случае же с синим Польским образцом эксперимент продолжался три дня и суммарное время облучения составило 18,1 часа. Перерывы между съемками составили в сумме 74 часа. Их приходилось делать из-за невозможности производить облучение образца безостановочно. Для того, чтобы перерывы не влияли на проведение эксперимента образец хранился в морозильной камере, в герметичной емкости с силиконовыми шариками, при температуре приблизительно минус 10С0. Образцы во время облучения находились на расстоянии примерно 15см от выходного окна. В процессе облучения, через различные промежутки времени, производилась съемка спектров поглощения на спектрофотометре SPECORD UV VIS.

На рис.15, 16 приведены спектры поглощения синего и прозрачного образца Соликамск3 в ходе пошагового облучения. Спектры поглощения всех образцов представлены на рис.3 Приложения.

Рис.15.Эволюция спектров оптического поглощения синего образца каменной соли при облучении рентгеновским излучением.

Рис.16. Эволюция спектров оптического поглощения прозрачного образца каменной соли при облучении рентгеном.

В спектрах оптического поглощения синих образцов происходит интенсивное увеличение поглощения в полосе F-центра, а также небольшое, но ощутимое прибавление в полосе U-центра. Коллоидный максимум незначительно возрастает и сдвигается примерно на 0,1 эВ в сторону коротких волн. В образцах Соликамск1,2 можно наблюдать очень слабое, но заметное приращение оптического поглощения в полосе 1.8эВ, т.е. М-центров. На спектрах поглощения исходно прозрачного хорошо виден рост оптического поглощения в полосе 2,7 эВ, что соответствует энергии поглощения F-центра, а также в полосе 5,6 эВ, что соответствует U-центрам. Также можно наблюдать у прозрачных образцов рост поглощения в полосе 1,8 эВ, что соответствует M-центрам. Таким образом в ходе рентгеновского облучения происходит образование главным образом F-центров и частичная их агрегатизация в M- центры. Благодаря интенсивному образованию F-центров к концу процесса облучения прозрачные образцы приобретают насыщенную желто-коричневую, а синие - сине-зеленую окраску.

1. *Эффекты разгорания рентгенолюминесценции галита*

Для того, чтобы получить детальную картину разгорания рекомбинационной люминесценции F-центров в кристаллах галита, были проведены следующие эксперименты. Рентгенолюминесцентная установка регистрировала изменение интенсивности излучения в полосе 390 нм по мере экспозиции образца рентгеновским излучением. При этом на ленте самописца регистрировалась кривая разгорания РЛ. В результате зарегистрированы монотонные кривые разгорания, аналогичные показанным на рис. 17.

Рис. 17. Кривые разгорания РЛ в монокристаллах польской соли (слева) и сопоставление кривых разгорания в монокристаллическом и порошковом препаратах прозрачной польской соли (справа). Маркеры - значения, снятые с экспериментальных кривых разгорания, кривые - аппроксимация теоретическими зависимостями.

Как уже отмечалось, кривые разгорания РЛ в порошке и монокристалле сильно различаются (рис.17). В начальный момент времени для порошков характерна более высокая интенсивность рекомбинационной люминесценции нежели, чем в монокристалле. Но в дальнейшем их интенсивности свечения выравниваются.

1. *Кинетика накопления F-центров*

Кинетика накопления F-центров в кристаллах щелочных галоидов рассматривается во многих работах. Например, в [24] рассматривается кинетика разгорания люминесценции различных электронно-дырочных центров с учетом процессов перезахвата свободных носителей заряда конкурирующими ловушками электронов и дырок. Наличие в кристалле предцентров постулируется. В монографии К. Пшибрама [11] рассматриваются различные модели накопления F-центров в щелочных галоидах, в которых учитываются электронно-дырочные процессы, происходящие в кристаллах под действием - и -радиации и возможность радиационного отжига потенциальных центров. При рентгеновском облучение в галите возможно как образование, так и рекомбинация предцентров. Кроме того, в изучаемых кристаллах некоторые следы агрегатных F-центров начинают появляться только после больших времен рентгеновской экспозиции кристаллов, поэтому такими каналами уменьшения концентрации F-центров можно пренебречь, что значительно упростит вид теоретических зависимостей.

Кинетику образования F-центров рассмотрим в рамках следующей простой модели. Процесс образования F-центров должен учитывать образование вакансий Cl, их рекомбинацию, захват вакансией электронов зоны проводимости с образованием F-центров и их рекомбинацию с дырками валентной зоны в поле рентгеновского излучения. Опишем сначала процесс образования вакансий Cl - потенциальных F-центров. Допустим, что скорость образования вакансий Cl -пропорциональна мощности потока рентгеновского излучения - D. Скорость их рекомбинации пропорциональна числу имеющихся вакансий N, умноженному на вероятность рекомбинации R. Тогда скорость накопления вакансий запишется в виде дифференциального уравнения:

. (3.8)

Если принять, что до облучения в кристалле присутствовало N(t=0)=N0 вакансий, а в стационарном состоянии N(t)=N=D/R, то получим следующее решение (3.8):

. (3.9)



Рис.18. Энергетическая схема кристалла NaCl с примесными уровнями F-центров.

Теперь рассмотрим собственно процесс образования F-центров (рис.18). Под действием радиации в кристалле с вероятностью  образуются пары свободных электронов и дырок. В кристалле имеется N потенциальных F-центров. С вероятностью  электрон захватывается предцентром с образованием F-центра, их текущая концентрации - n. Скорость их образования будет пропорциональна  С вероятностью  происходит рекомбинация захваченного электрона с дыркой, скорость этого процесса \*n. Возможностью агрегатизации F-центров пренебрегаем. Изменение количества F-центров запишется в виде дифференциального уравнения:

. (3.10)

После подстановки (3.9) имеем:

. (3.11)

В исходных кристаллах независимо от их окраски концентрация F-центров близка к нулю, т. к. их полоса поглощения в оптических спектрах практически отсутствует. С учетом этого решение уравнения (3.11) запишется в виде:

. (3.12)

В стационарном состоянии (t) n=n=N. Рассмотрим частные случаи решения.

1. Качественные кристаллы без вакансий, N0=0. Если принять, что скорость рекомбинации потенциальных центров гораздо ниже скорости рекомбинации F-центров (R<<), то ур-е (3.12) сводится к простой зависимости

n = n(1-e-Rt) (3.13).

Такое уравнение используется многими авторами для описания накопления F-центров (например [11]). Оно плохо описывает начальный этап накопления центров и дает ассимптотически приближающуюся к n кривую. Именно такие кривые характерны для разгорания РЛ наших монокристаллов галита.

1. Дефектные кристаллы, N0/N >>1, (R<<).

. (3.14).

Исключая область вблизи t=0 такая функция описывает монотонно убывающую к значению n кривую накопления F-центров.

Зависимость (3.12) должна описывать процесс роста интенсивности поглощения в полосе F-центра в ходе облучения кристалла. Концентрация F-центров пропорциональна площади под их полосой поглощения, или коэффициенту поглощения в максимуме полосы при неизменной ее полуширине. Поэтому для описания эволюции поглощения в выражении (3.12) нужно заменить n на k(t), а n на k. С другой стороны процесс рекомбинации дырок на F-центрах идет с выделением энергии в виде квантов света оптического диапазона. Т.е. в ходе облучения наблюдается свечение с интенсивностью пропорциональной: I~n. Для описания ее изменения в ходе облучения в выражении (3.12) n заменяется на I(t), а n на I.

Рис.19. Зависимость коэффициента поглощения от времени облучения рентгеновским излучением в полосе F-центра на примере образцов из Польши. Маркеры - экспериментальные значения, линии - аппроксимированные значения ур-ем (3.12).

На рис.19 и на рис.6 Приложения показаны экспериментальные зависимости изменения коэффициента поглощения в полосе F-центра и их аппроксимация уравнением (3.12). Видно, что выбранная функция хорошо описывает эксперимент. Аналогичные результаты получены и на других образцах. Полученные значения N0/N составляю 0.1 - 0.2, величина R по крайней мере на порядок меньше . Отсюда следует, что процесс накопления F-центров в монокристаллах соответствует случаю бездефектных кристаллов и может быть приближенно описан уравнением (3.13).

Кривые разгорания РЛ в монокристаллах, как видно из рис.17 также хорошо описываются ур-ем (3.12). Как и в случае поглощения отношения N0/Nоказывается меньшим единицы, а R на 1-2 порядка меньше чем . Т. е. качественно кинетика накопления центров по данным как поглощения так и люминесценции монокристаллов одинакова. Однако следует заметить, что кинетические параметры, полученные из люминесцентного эксперимента значительно выше тех, которые получены при изучения кинетики роста коэффициента поглощения. Такое отличие, в частности, можно связать с особенностями геометрии проведения экспериментов. При съемки спектров РЛ плотность рентгеновского излучения, падающего на образец была значительно выше, чем в экспериментах по изучению кинетики нарастания поглощения.

Исходя из полученной модели объяснение различий в характере кривых разгорания РЛ монокристалла и порошка сводятся к предположению о различиях в отношениях N0/N Так, если в монокристалле эта величина близка к нулю, то в порошке, как это следует из анализа кривых рис.17, она больше 1, например для прозрачной польской соли она равна 3,3. Отсюда следует, что кинетика разгорания РЛ в порошках соответствует случаю дефектных кристаллов (ур-е 3.14). По-видимому, при растирке кристаллов создается большое количество потенциальных центров, которые и обеспечивают превышение интенсивности РЛ над монокристаллами. Можно предположить, что изучение кинетики разгорания РЛ позволяет оценивать степень дефектности структуры соли. Отметим, что начальный участок кривой изменения РЛ не описывается теми же параметрами, что и вся остальная кривая. Очевидно, что на начальном этапе облучения порошка кинетика РЛ сильно модифицируется вследствие наличия в структуре конкурирующих с F-центрами по захвату носителей заряда других дефектов. Под действием рентгеновского излучения, вследствие рекомбинации, происходит быстрое залечивание механически созданных дефектов до уровня исходного монокристалла.

1. *Концентрации F-центров в облученных кристаллах*

По всем образцам с помощью ур-я (3.13) мы определили параметр скорости нарастания R и предельный коэффициент поглощения k. Последние были пересчитаны в концентрации F-центров, образующихся под действием рентгеновского излучения (табл.5). Расчет произведен с использованием формулы, приведенной К. Пшибрамом в работе [11]:

N=1,6\*1016 \* kmax \* Hэв / f (3.15)

где kmax- максимальный коэффициент поглощения для света выраженный в см-1,Нэв - полуширина полосы поглощения в электрон-вольтах, f = 0,7 - сила осциллятора. В таблице 5 также приводятся полученные значения параметра R, суммарная концентрация примесей полученная из табл.2**,** и объемная доля коллоидного натрия из табл.4.

Согласно полученным данным, концентрация F-центров, образованных в образцах под действием рентгеновского излучения, зависит от первоначальной окраски. В синем польском образце концентрация примерно в три раза больше, чем в прозрачном. Значения концентраций в бесконечности для соликамских образцов достигают (4-7)\*1016 см-3. Для синего польского образца концентрация достигает значения порядка 1,5\*1017 см-3. Для синего галита отмечается рост предельной концентрации F-центров с уменьшением суммарной концентрации примесей в образцах. В прозрачных образцах такой зависимости нет. Кроме того, повышенные предельные концентрации F-центров характерны для образцов с более высоким содержанием коллоидных частиц. Связи между суммарной концентрацией примесных элементов и скоростью роста окраски, характеризуемой R, не обнаруживается.

Таблица 5

Характеристики цветовых разностей каменной соли

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Прозрачный | Синий |
| Образец | k, мм-1 | R, ч-1 | N1016 см-3 |  прим.‰ | k, мм-1 | R, ч-1 | N1016 см-3 |  прим‰. | Na/Nacl \*10-6  |
| Соликамск1 | 0.69 | 0.48 | 4,26 | 0,05 | 0.84 | 0.29 | 4,22 | 0,4 | 0.4 |
| Соликамск2 | 0.73 | 0.60 | 4,50 | 0,2 | 0.92 | 0.53 | 4,63 | 0,05 | 0.5 |
| Соликамск3 | 0.94 | 0.54 | 5,80 | 0,3 | 0.85 | 0.76 | 4,27 | 0,12 | 0.2 |
| Соликамск4 | 1.25 | 0.96 | 7,71 | 0,08 | 1.27 | 0.73 | 6,39 | 0,07 | 0.3 |
| Польша | 0.75 | 0.58 | 4,63 | 0,04 | 2.88 | 0.10 | 14,48 | 0,01 | 3.3 |

k - теоретический коэффициент поглощения при бесконечно длительном облучении рентгеном, рассчитанный путем аппроксимации экспериментальных данных, R - кинетический параметр роста F-центров, N - концентрация F-центров в образце при бесконечно длительном времени облучения,  прим - суммарное содержание примесных химических элементов в образцах, Na/NaСl - объемная доля натрия по отношению к хлористому натрию в синих необлученных.

Таким образом в результате исследования влияния рентгеновского излучения на оптические характеристики галита показано следующее.

1. При облучении галита рентгеном происходит значительное и быстрое приращение оптического поглощения в полосе F-центров, а также относительно небольшого приращения в U- и M-центрах что, очевидно, может служить предпосылкой к образованию коллоидных частиц в природе, по гипотезе выдвинутой К. Пшибрамом.
2. Скорость роста и результирующая интенсивность радиационной окраски, полученной при облучении рентгеновским излучением образцов каменной соли, увеличиваются с ростом величины исходной окрашенности. Явной связи между примесным составом галита и кинетикой накопления в нем радиационных центров не обнаружено, хотя отмечаются широкие вариации в скорости накопления дефектов.
3. Предложены кинетические уравнения, описывающие процессы накопления F-центров в галите под действием рентгеновского излучения. Установлено, что характер изменения РЛ и оптического поглощения хорошо описывается в рамках данной модели. Анализ особенностей кинетики накопления F-центров позволяет оценивать степень дефектности кристаллов: для дефектных кристаллов характерен спад интенсивности РЛ по мере рентгеновской экспозиции.

**4. Модель роста окрашенных кристаллов галита**

На основе проведенных экспериментов и соответствующих выводов предлагается следующая модель образования прозрачных бесцветных галитов с областями синего окрашивания. В спектрах оптического поглощения прозрачных образцов каких-либо четких полос поглощения не обнаружено. В синем галите присутствуют полосы поглощения агрегатных F-центров и интенсивная полоса, отождествляемая с коллоидными частицами. Наличие коллоидных частиц следует также из наблюдений конуса рассеяния Тиндаля и регистрации атомно-силовым микроскопом неоднородностей характерных размеров в синей соли.



Рис.20. Спектры поглощения прозрачного образца Соликамск3 (1 - до облучения, 2 - после облучения рентгеном, 3 - через 3 месяца после облучения).



Рис.21. Спектры поглощения синего образца Солиамск3 (1- до облучения, 2 - после облучения рентгеном, 3 - через 3 месяца после облучения).

Таблица 6

Изменение интегральной интенсивности полос поглощения
в оптических спектрах Соликамского галита

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Центры | Бесцветный | Синий |
| окраски, рассеяния | Исходный | После облучения | Спустя 3 месяца | Исходный | После облучения | Спустя 3 месяца |
| F-центр | 0 | 0.481 | 0.113 | 0.042 | 0.443 | 0.374 |
| М-центр | 0 | 0.009 | 0.050 | 0 | 0.019 | 0.039 |
| Колл. частицы | 0 | 0 | 0 | 0.118 | 0.094 | 0.276 |

В результате рентгеновского облучения бесцветные кристаллы приобретают желто-коричневую окраску, в них появляются высокие концентрации F-центров и сравнительно небольшие содержания М-центров. После 3-х месячной выдержки кристаллов в комнатных условиях происходит сильное снижение оптического поглощения в F-центрах и одновременное возрастание поглощения М-центров - агрегатизированной пары F-центров (рис.20.). Аналогичные эффекты наблюдаются и в синей соли. Кроме того в них растет и полоса поглощения коллоидных частиц (рис.21). Численные значения интенсивностей основных полос поглощения в исходных, облученных и выдержанных в течение трех месяцев образцов бесцветной и синей соли приведены в таблице 6. На основе этих данных можно предположить, что наблюдаемая синяя окраска в исследуемых образцах возникла в результате природного облучения. Четкая некристаллографическая граница между синей и прозрачной разностями галита свидетельствует о процессах растворения, так же как и анализ прозрачной соли, которая на порядок богаче содержанием примесей (рис. 22).

Рис.22. Фрагмент кристалла синей соли со следами выполнения трещин галитом новой генерации.



Рис.23. Схема формирования бесцветного галита с областями синего окрашивания: а - исходный галит-сильвинитовый сросток: б - сильвинит растворен, галит раздроблен: в - залечивание синего разрушенного кристалла прозрачным галитом новой генерации.

Можно предложить следующую модель образования галита с пятнистой синей окраской. Прозрачный бесцветный галит на контактe с калийным минералов сильвином (KCl) (рис.23) подвергался воздействию в течении длительного геологического времени ионизирующего излучения, источником которого был изотоп калия радиоактивный 40К. В результате облучения произошло образование F-центров. Последние, в свою очередь группируясь образовывали F-агрегатные центры (M, R, N), а затем и коллоидные частицы металлического натрия - происходило окрашивание в синий цвет. Затем в результате природных процессов, таких как разрядка тектонических напряжений и выщелачивание, произошло растворение сильвинитовой компоненты агрегата и растрескивание оставшейся синей соли. В дальнейшем произошло залечивание образовавшихся пустот более поздним галитом. В результате образовался прозрачный галит с реликтовыми включениями синего галита.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Целью проведенного исследования являлось комплексное спектроскопическое исследование каменной соли Соликамского и Польского месторождений и разработка модели природного синего окрашивания.

Кристаллы галита были исследованы методами спектроскопии оптического поглощения и рентгенолюминесценции. Они охарактеризованы также рентгено-структурным, полуколичественным спектральным эмиссионным анализами и методом атомно-силовой микроскопии.

В результате исследований получены спектроскопические характеристики кристаллов галита различного происхождения. В спектрах оптического поглощения окрашенных образцов обнаружены и идентифицированы следующие полосы поглощения: 1.84-2.04эВ (654-606нм) - коллоидных частиц; 2.37-2.48эВ (522-498нм) - R-центров; 2.79-2.90эВ (443-426нм). - F-центров; 3.20-3.42эВ (386-361нм) и 3.49-3.70эВ (354-334нм) - Vk-центров. Оценены размеры и концентрация коллоидного натрия. Размеры коллоидных частиц варьируют в диапазоне 45-80 нм, концентрация -(0.2 - 3.3)\*10-4%. Разработана методика оценки вкладов коллоидных частиц и электронно-дырочных центров в оптическое поглощение галита, позволяющая разделить в образцах каменной соли коллоидный, электронно-дырочный и смешанный типы окрашивания.

Для обоснования и моделирования синего окрашивания бесцветных галитов в природе изучено влияние ионизирующего излучения на оптические характеристики окрашенных и неокрашенных образцов. Показано, что при облучении галита рентгеном происходит преимущественное приращение оптического поглощения в полосе F-центров. Получены кинетические уравнения, описывающие процессы накопления F-центров в галите под действием рентгеновского излучения. Предложена методика оценки структурной дефектности кристаллов каменной соли по анализу особенностей кинетики РЛ F-центров.

Разработана модель образования в природе монокристаллов бесцветного галита с пятнистой синей окраской. В рамках этой модели выделены следующие основные этапы:

1. Окрашивание кристаллов галита на контактe с сильвином
2. Физическое и химическое разрушение сильвинитовой компоненты агрегата и растрескивание синей соли.
3. Залечивание образовавшихся пустот более поздним галитом т.е. образование прозрачного монокристалла галита с областями синего окрашивания.

**Литература**

1. Марфунин А.С. Введение в физику минералов. М.,“Недра”, 1974, 328 с.

2. Шафрановский И.И. Зап. Всес. мин. об-ва, 1960, 89, вып.1,5.

3. Валяшко М.Г. Тр. Н.-и. ин-та галургии, 1952, вып.23,25.

4. Дубинина В.И. Тр. Н.-и ин-та галургии, 1954, вып. 29, 3.

5. Рожанский В.Н., Парвова Е.В., Степанова В.М., Предводителев А.А. Кристаллография, 1961, 6, вып.5, 737.

6. Дубинина В.Н. ДАН СССР, 1951, 79, N5, 859.

7. Яржемский Я.Я. Зап. Всес. мин. об-ва, 1958, 87 вып.5, 607.

8. Кузьмин А.М. Геология и геофизика, 1960, N6, 60.

9. Гарбер Р.И., Кириллов В.С. Кристаллография, 1962, 7, вып.1, 142.

10*.* Пустыльников А.М. О происхождении синей окраски галита кембрийских соляных отложений Сибирской платформы. Литология и полезные ископаемые, 1975-3. С 152-157.

11.Пшибрам К. Окраска и люминесценция минералов. М., “Иностранная литература”, 1959.

1. Враский С.Б. Гогоберидзе Д.Б., Флерова М.Н. Сб.: “Кристаллография” Мргиздат, 1951, вып.1, 171.
2. Апполонов В.Н., Кощуг Д.Г., Исследование окраски галита и сильвина калийных месторождений//Физико-химические закономерности осадконакопления в солеродных бассейнах. М., Наука, 1986. С.44-52.

14. Чирвинский П.Н. Зап. Мин. об-ва,Заметка о синей каменной соли Соликамского месторождения// 1943, 72, вып. 1, 51.

1. Вавилов С.И. Микроструктура света. М., Изд-во АНСССР, 1950. 198 с.
2. Таращан А.Н. Люминесценция минералов. К., “Наукова .думка”, 1978. 296 с.
3. Гурвич А.М. Развитие представлений о химической природе центров свечения цинк-сульфидных люминофоров.- Успехи химии, 1966, 35, вып.8, с.1495-1526.

18. Кюри Д. Люминесценция кристаллов. М., Изд-во иностр. лит., 1961. 199 с.

19. Левшин В.Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М., Гостехиздат.

1. Раух Р. Фотолюминесценция центров окраски в кристаллах щелочноземельных фторидов.- Изв. АН СССР, 1973, 37. Сер. физ., N3, с.394-395.
2. Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. Т. 2. М., издательство “Мир”, 1978
3. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т. 2, М.,"Мир".

23. Рогожин А.А, Горобец Б.С., Рябенко С.В. “О природе люминесценции галоидных и галоидосодержащих минералов”.Мин. Журнал 1982 г. 3-2, стр. 48

24. Порфианович И.А., Саломатов В.Н. Люминесценция кристаллических веществ (Учебное пособие). ИГУ имени Жданова А.А. Иркутск, 1977.**Приложение**

**Рис.1. Спектры оптического поглощения образцов синей и прозрачной соли из Соликамска и Польши.**



**Рис.2. Декомпозиция спектров оптического поглощения каменной соли.**

**Рис.2. Продолжение...**

**Таблица 1**

**Параметры лоренцевых составляющих в спектрах поглощения исследуемых образцов.**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Образец | Площадь  | Положение эВ нм | Ширина, эВ | Высота, мм-1 |
|  | Соликамск1 | 0,142 | 1,95 | 634 | 0,33 | 0,27 |
|  | Соликамск2 | 0,206 | 2,00 | 618 | 0,35 | 0,37 |
| Коллоидные | Соликамск3 | 0,111 | 2,03 | 609 | 0,46 | 0,15 |
| частицы | Соликамск4т | 0,583 | 1,99 | 621 | 0,56 | 0,66 |
|  | Соликамск4с | 0,205 | 2,04 | 606 | 0,42 | 0,31 |
|  | Польша | 0,828 | 1,89 | 654 | 0,33 | 1,60 |
|  | Соликамск1 | 0,048 | 2,43 | 509 | 0,31 | 0,10 |
|  | Соликамск2 | 0,050 | 2,42 | 511 | 0,28 | 0,11 |
| R - центр | Соликамск3 | 0,024 | 2,44 | 507 | 0,45 | 0,03 |
|  | Соликамск4т | 0,150 | 2,42 | 511 | 0,33 | 0,29 |
|  | Соликамск4с | 0,021 | 2,48 | 498 | 0,21 | 0,06 |
|  | Польша | 0,315 | 2,37 | 522 | 0,34 | 0,59 |
|  | Соликамск1 | 0,020 | 2,88 | 429 | 0,39 | 0,03 |
|  | Соликамск2 | - | - | - | - | - |
| F - центр | Соликамск3 | - | - | - | - | - |
|  | Соликамск4т | 0,123 | 2,84 | 435 | 0,37 | 0,21 |
|  | Соликамск4с | 0,017 | 2,90 | 426 | 0,40 | 0,03 |
|  | Польша | 0,101 | 2,79 | 443 | 0,29 | 0,22 |
|  | Соликамск1 | 0,043 | 3,37 | 367 | 0,49 | 0,06 |
|  | Соликамск2 | 0,076 | 3,39 | 365 | 0,64 | 0,08 |
| V1 - центр | Соликамск3 | 0,056 | 3,42 | 361 | 0,85 | 0,04 |
|  | Соликамск4т | 0,109 | 3,20 | 386 | 0,43 | 0,16 |
|  | Соликамск4с | 0,047 | 3,39 | 365 | 0,51 | 0,06 |
|  | Польша | 0,256 | 3,22 | 384 | 0,62 | 0,26 |
|  | Соликамск1 | 0,031 | 3,70 | 334 | 0,33 | 0,06 |
|  | Соликамск2 | 0,043 | 3,67 | 337 | 0,32 | 0,09 |
| V2 - центр | Соликамск3 | - | - | - | - | - |
|  | Соликамск4т | 0,299 | 3,49 | 354 | 0,61 | 0,31 |
|  | Соликамск4с | 0,027 | 3,64 | 340 | 0,31 | 0,06 |
|  | Польша | 0,283 | 3,57 | 346 | 0,59 | 0,30 |

**Рис.3. Эволюция спектров оптического поглощения каменной соли при облучении рентгеновским излучением.**

**Рис.3. Продолжение...**

**Рис.3. Продолжение...**

**Рис.4. Спектры поглощения образца Соликамск3 после облучения рентгеновским излучением в течение 4,5часа (синего) и 5,6часа (прозрачного), разложенные на отдельные.**





**Рис.5. Разгорание рентгенолюминесценции в образцах синей и прозрачной разности галита в полосах (сверху - вниз): 390 - 460 - 250 нм.**

 







**Рис.6. Зависимость коэффициента поглощения от времени облучения рентгеновским излучением в полосе F-центра.**



