

ОБ ОКРАСКЕ КРИСТАЛЛОВ ИСЛАНДСКОГО ШПАТА

А.В.СКРОПЫШЕВ, Е.В.КАСЬЯНЕНКО

Интерес к исландскому шпату — прозрачной разновидности кальцита — обусловлен его широким применением в оптических приборах. Особое внимание привлекает исландский шпат с точки зрения изучения причин, вызывающих окраску кристаллов, и выявления путей направленного воздействия на ее интенсивность. Кристаллы оптического кальцита в естественном состоянии могут обладать самой различной окраской — желтой, розовой, фиолетовой и т.д. Для оптических же целей в большинстве случаев пригодны бесцветные или слабоокрашенные кристаллы, имеющие достаточно высокую прозрачность.

Здесь рассматриваются наиболее важные, на наш взгляд, результаты экспериментов, а также модели окраски кристаллов исландского шпата и ее изменения, причем только желтой разновидности окраски, характерной для кристаллов Сибирской платформы.

Существование кристаллов кальцита с различной интенсивностью желтой окраски позволило выработать для них шкалу [7], отражающую различную степень окрашенности. Визуально кристаллы были разделены на 15 классов. Совершенно бесцветные кристаллы отнесены к нулевому классу. От первого класса к последующим интенсивность окраски повышается. Разделение кристаллов на классы производилось на глаз при естественном освещении. Отмечено, что кристаллы с одинаковой интенсивностью окраски несколько отличаются по цвету: одни из них имеют желтый цвет, а другие — желтый с красноватым оттенком, т.е. были установлены две ветви окраски.

Поскольку видимая окраска является достаточно субъективным критерием, исследователи значительное внимание уделяют характеристикам окраски по соответствующим полосам оптического поглощения. Действительно, многообразие оттенков желтой окраски кристаллов находит свое отражение в оптических спектрах поглощения. На рис.1 приведены зависимости коэффициента поглощения D от длины волны λ для кристаллов двух оттенков желтой окраски. Видно, что кривые характеризуют образцы с различным поглощением во всем диапазоне длин волн; можно также отметить наличие экстремумов на кривых, отражающих наличие избирательного поглощения при определенной длине волны. По мнению Х.К.Сарсембаевой [6], характер поглощения определяется геохимическими условиями образования того или иного месторождения

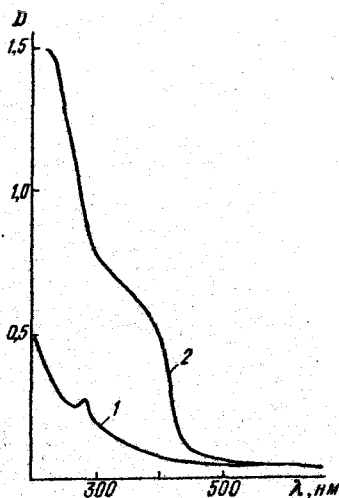


Рис.1. Оптические спектры поглощения кристаллов исландского шпата [8]
1 - бледно-желтого; 2 - лилово-желтого

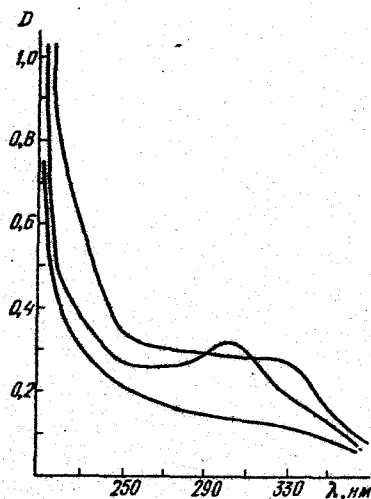


Рис.2. Оптические спектры поглощения образцов, обладающих одинаковой видимой окраской

кальцита. Этот вывод сделан ею на основании обнаруженной тождественности формы кривых $D(\lambda)$ для кристаллов с одного месторождения и различия их для кристаллов с различных месторождений. Таким образом, в данном случае предлагается классифицировать кристаллы по месторождениям. Однако, согласно нашим результатам, у кристаллов, взятых с одного и того же месторождения и практически не отличающихся по видимой окраске, ход кривых $D(\lambda)$ может быть существенно различным (рис.2).

Для изучения природы окраски и использования кристаллов немаловажное значение имеет разделение желтого кальцита по реакции на прогрев и УФ-облучение. Одни индивиды могут быть обесцвечены в результате ультрафиолетового облучения или отжига при температуре до 400°C , другие УФ-облучением не обесцвечиваются, а при отжиге темнеют. Считается, что по исходным характеристикам кристаллов можно определить влияние отжига на интенсивность окраски [1, 7]. Кристаллы, окрашенные в желтый цвет, но с красноватым оттенком при температуре 200°C приобретают слегка буроватый оттенок, а при 300°C становятся бурными [7]. При дальнейшем повышении температуры бурая окраска переходит почти в черную, а при 600°C кристаллы становятся совершенно черными. Для установления признаков, указывающих на реакцию окраски кристалла на прогрев, сравнивались [1] спектры поглощения обесцвечивающихся и темнеющих кристаллов (рис.3). У обесцвечивающихся кристаллов коэффициент поглощения сохранял постоянное значение до 450 нм, затем он увеличивался до 350 нм, далее зависимость $D(\lambda)$ переходила в плоскую ступеньку, продолжающуюся до 300 нм. С приближением к 220 нм коэффициент поглощения резко возрастал. Спектр поглощения темнеющего кристалла характеризовался более монотонным нарастанием коэффициента поглощения с уменьшением длины волны.

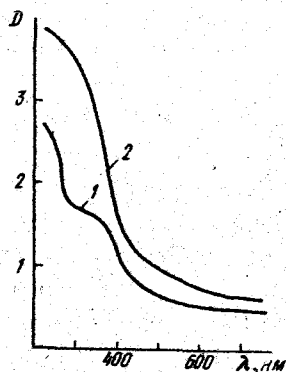


Рис.3. Оптические спектры поглощения образцов [1]
1 - обесцвечивающихся при прогреве; 2 - темнеющих при прогреве

Согласно нашим исследованиям, аналогичной характеристикой (см. рис.3, кривая 2) обладают кристаллы с интенсивной желтой окраской. Такие кристаллы темнеют при нагревании лишь при условии, если окраска имеет красноватый оттенок, в противном случае они обесцвечиваются. Возможно также потемнение кристаллов с менее интенсивной желтой окраской в исходном состоянии, что отражается иной $D(\lambda)$ характеристикой. По-видимому, для выработки объективных критериев предварительной оценки поведения окраски при прогреве следует подвергнуть более детальному анализу спектральные характеристики кристаллов.

Основные результаты изучения природы желтой окраски кальцита, полученные различными исследователями часто довольно противоречивы. Это привело к существованию различных точек зрения

на причины, вызывающие желтую окраску кристаллов кальцита.

По данным Г.Р.Комовского и Я.П.Снопко [2], желтая окраска кальцита тунгусских месторождений связана с присутствием коллоидного железа и обязана переходу $Fe^{+3} \rightleftharpoons Fe^{+2}$ при нагревании и облучении. Они заметили, что растворы кристаллов в соляной кислоте обесцвечиваются под действием УФ-облучения, на основании чего сделали вывод, что обесцвечивание представляет собой фотохимический процесс, не зависящий от кристаллического строения и расположения энергетических зон в кристалле. Отсутствие связи между содержанием железа и интенсивностью окраски кристалла они объясняют тем, что железо находится в двух состояниях: двухвалентном, ион которого в карбонатах бесцветен, и трехвалентном, вызывающем желтую окраску.

Существует также модель органической природы желтой окраски исландского шпата [4, 7].

Отмечается возможная связь сложных органических включений, например водорослей, с окраской кристалла [1]. Это предположение было сделано при изучении осадков растворов кристаллов, темнеющих при отжиге. Однако в дальнейшем при более детальном изучении наличие посторонних компонентов в растворах не подтвердилось.

На основании результатов анализов, установивших корреляцию между интенсивностью окраски и содержанием битумов, причина окраски кристаллов объясняется [4, 7] присутствием битумов - либо близких к входящим в состав нефти, либо кислых, близких к битумам угля и почв. Предполагается, что под действием радиоактивного излучения битумы могут терять водород и полимеризоваться; при нагревании они тоже теряют водород и полимеризуются. Этим объясняется возникновение желтой окраски в бесцветном кальците при радиоактивном облучении, а также почернение образцов при нагревании. Для обесцвечивающихся кристаллов предлагается другая модель, согласно которой высокомолекулярные составные части битумов распадается на более простые, т.е. процесс обесцвечивания связан не с уничтожением битума, а

с переходом его в новую форму — бесцветную. Однако в работе М.Е.Раменской [4] не содержится указаний на причины столь разного поведения битумов в кальците при повышенной температуре.

Ряд исследователей [1] не соглашается с битумной гипотезой, так как, во-первых, по их результатам связь между содержанием битума и способностью кристалла обесцвечиваться или темнеть отсутствует и, во-вторых, присутствие битума в кристалле и в растворе соляной кислоты проявляется по-разному. По их мнению, действие битума и его продуктов должно проявляться одинаково как в кристалле, так и в растворе соляной кислоты. Между тем при опытах действие окрашивающего субстрата в растворе заметно ослаблялось, что выражалось, например, в уменьшении способности к поглощению в УФ-части спектра. В ряде случаев битум все же был обнаружен в кристаллах кальцита, это вызвало предположение, что легкие фракции битума могут улетучиваться при повышении температуры, не влияя на окраску.

Следует отметить, что закономерность между содержанием и сортом битума, с одной стороны, и интенсивностью и оттенком окраски — с другой, была установлена [7] в результате многочисленных битуминологических анализов, которым подвергалось большое количество кальцита разной окраски (по несколько килограммов). Возможно, условия битуминологического анализа, проведенного В.Х.Козловским, Н.Н.Кузнецовым и Я.П.Снопко [1], были отличными. Известно также [8], что характер проявления битумов зависит от свойств матрицы, в которой они находятся, так что проявление одного и того же битума в кристалле кальцита и в растворе соляной кислоты может быть различным.

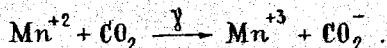
На основании полученных результатов В.Х.Козловский и др. [1] предлагают радиоактивную гипотезу природы желтой окраски и потемнения при повышенной температуре. Причина желтой окраски, согласно этой гипотезе, заключается в естественном радиоактивном облучении, приводящем к ионизации атомов металла, сосредоточенных в нарушенных областях кристаллической решетки. При достаточно большой дозе радиоактивного облучения становится значительной остаточная ионизация примесных атомов (Mn, Fe, N, Cu, Cr), расположенных в основной решетке в положении замещения или внедрения. Изменение валентности этих атомов может привести к химическим реакциям в твердой фазе, скорость протекания которых возрастает при нагревании. Предполагается, что в результате этих реакций может произойти разрушение молекул кальцита и образование молекул углеродистых металлов и свободного углерода.

Согласно предлагаемой модели, для желтых обесцвечивающихся кристаллов характерна небольшая доза радиоактивного облучения и центрами окраски в них являются активированные ионы металлов, в частности марганца, локализованные в дефектах структуры. Для желтых темнеющих кристаллов характерна более значительная доза облучения и центрами потемнения в них, по-видимому, являются активированные ионы металлов переменной валентности, входящие в основную структуру.

Итак, предлагается [1] еще одна модель желтой окраски кристалла. Следует отметить, что в данной модели остается неясной природа окрашивающего

субстрата, выделяющегося при нагревании. Непонятно также, что имеется в виду, когда говорится о небольшой и значительной дозах радиоактивного облучения и достижимы ли эти дозы в условиях эксперимента.

Другие исследователи, ограничив свою задачу изучением обеспечивающихся при нагревании кристаллов, предприняли попытку конкретизировать модель радиационного пожелтения кристаллов [5]. По сделанным предположениям при облучении происходит дополнительная ионизация ионов Mn^{+2} с образованием центров CO_2^- , приуроченных к местам замещения ионами Mn^{+2} ионов Ca^{+2} , т.е. имеет место реакция



По-видимому, лишь к незначительной части ионов марганца приурочены группы CO_2^- и относительная доля таких ионов Mn^{+2} уменьшается с увеличением общей концентрации ионов марганца в образце.

Таким образом, согласно данной гипотезе, желтая окраска обусловлена CO_2^- -центрами, локализованными вблизи ионов марганца, изоморфно замещающих ионы кальция в решетке кальцита.

Итак, существует несколько моделей желтой окраски исландского шпата, по которым она: 1) зависит от присутствия органических веществ — битумов, изменяющихся при нагревании; 2) связана с коллоидным железом и переходом $Fe^{+3} \rightleftharpoons Fe^{+2}$ при нагревании и облучении; 3) вызвана ионизацией ионов металлов (Mn^{+2} , Fe^{+3} и др.), сосредоточенных в нарушениях кристаллической решетки и имеет радиационное происхождение; 4) обусловлена CO_2^- -центрами, локализованными вблизи ионов марганца.

В изучении природы окраски исландского шпата накоплено значительное количество материала. Имеются многочисленные данные по спектральному химическому анализу, проведены обширные битуминологические исследования, подвергались изучению оптические спектры поглощения кристаллов, в ряде случаев для выяснения природы центров окраски привлекался метод ЭПР. Достигнуты определенные успехи в обеспечивании окрашенного кальцита с целью повышения его прозрачности.

Однако имеющийся достаточно обширный материал, на наш взгляд, нуждается в дополнении. Отсутствие единства мнений, несомненно, связано с плохой воспроизводимостью и в ряде случаев противоречивостью результатов, полученных различными исследователями.

Для повышения воспроизводимости результатов необходимо обратить внимание на отбор материала для исследований, отдавая предпочтение однородно окрашенным образцам без включений и свищей, которые могут оказывать влияние в первую очередь на спектральные характеристики и результаты химических анализов.

Окончательно не выяснены признаки, указывающие на характер изменения окраски кристалла при последующей термической обработке. Изучение этого вопроса тесно связано с установлением природы красящего вещества, выделяющегося в кристалле при прогреве в случае его почернения. Пока не ясен ни механизм выделения красящего вещества, ни условия его присутствия в

кристалле в конечном и исходном состояниях. Решение этих задач позволит указать пути обесцвечивания темнеющих при прогреве кристаллов, в частности, окрашенных в желтый цвет с красноватым оттенком.

Еще одной задачей является поиск новых направленных воздействий на окраску исландского шпата и расширение диапазона существующих воздействий с целью выявления новых путей обесцвечивания кристаллов и дальнейшего изучения природы окраски. В качестве примеров можно привести расширение диапазона температурных воздействий, применение различных видов ионизирующих облучений. Следует также отметить возможность изучения окраски кальцита в условиях направленного изменения их оптических свойств [3] при изменении условий роста искусственных кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козловский В.Х., Кузнецова Н.Н., Снопко Я.П. Исследование природы желтой окраски кристаллов исландского шпата и механизма их обесцвечивания. - Тр. ВНИИСИМС, 1969, т. 10, с. 118-129.
2. Комовский Г.Р., Снопко Я.П. Желтая окраска исландского шпата и способы ее обесцвечивания. - Тр. ВНИИП, 1957, т. 1, вып. 1, с. 141-150.
3. Погодин Ю.В., Сергеев В.М. Некоторые вопросы морфологии и оптические свойства монокристаллов искусственного кальцита. - В кн.: Рост кристаллов. М., Наука, 1967, с. 190-196.
4. Раменская М.Е. О битуме в исландском шпате. - Тр. ВНИИП, 1960, т. 3, вып. 2, с. 72-79.
5. Самойлович М.И., Лушников В.Г. О природе желтой окраски кальцита. - Зап. ВМО, 1969, ч. 38, вып. 4, с. 492-495.
6. Сарсембаева Х.К. Исследование природы окраски кристаллов оптического кальцита по спектрам поглощения. - Вестник АН КазССР, 1962, № 11, с. 83-87.
7. Скропышев А.В. Природа окраски исландского шпата месторождений Сибирской платформы. - Тр. ВНИИП, 1960, т. 3, вып. 2, с. 61-72.
8. Флоровская В.Н. Люминесцентная битуминология. М., Изд-во МГУ, 1975, 490 с.