

2.7. ВИЗУАЛИЗАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ В СИНЕМ ГАЛИТЕ

Захваченные кристаллом или сформированные в результате агрегации изоморфных примесей или собственных дефектов мелкодисперсные примесные фазы нередко приводят к окрашиванию минералов и их агрегатов. Например, практически все цветовые разновидности криптокристаллического кремнезема окрашены за счет механических примесей посторонних минеральных и органических фаз. Наряду с выявлением природы окраски минеральных агрегатов морфология и структура дисперсных включений представляет самостоятельный интерес с точки зрения выявления закономерностей зарождения и развития как объемных микро- и нанодфектов в кристаллах, так и минеральных объектов соответствующих размеров.

Изучение аллохроматической окраски минералов сводится к надежной идентификации минералов-включений с помощью методов фазового анализа и микроанализа, прямых наблюдений с применением оптического и электронно-микроскопического оборудования (Платонов, 1976; Барсанов, Яковлева, 1984). Такая процедура относительно просто реализуется в случае окрашивания механическими включениями посторонних минералов, но при поглощении и рассеянии оптического излучения в кристалле коллоидными частицами с характерными размерами, меньшими длины волны света, требуется привлечение комплекса спектроскопических исследований и специальных методов визуальных наблюдений.

Окрашивающие коллоидные частицы в щелочных галогенидах могут образовываться в результате агрегатизации *F*-центров, т. е. одиночных анионных вакансий захвативших электрон. К этому типу окраски относятся некоторые разно-

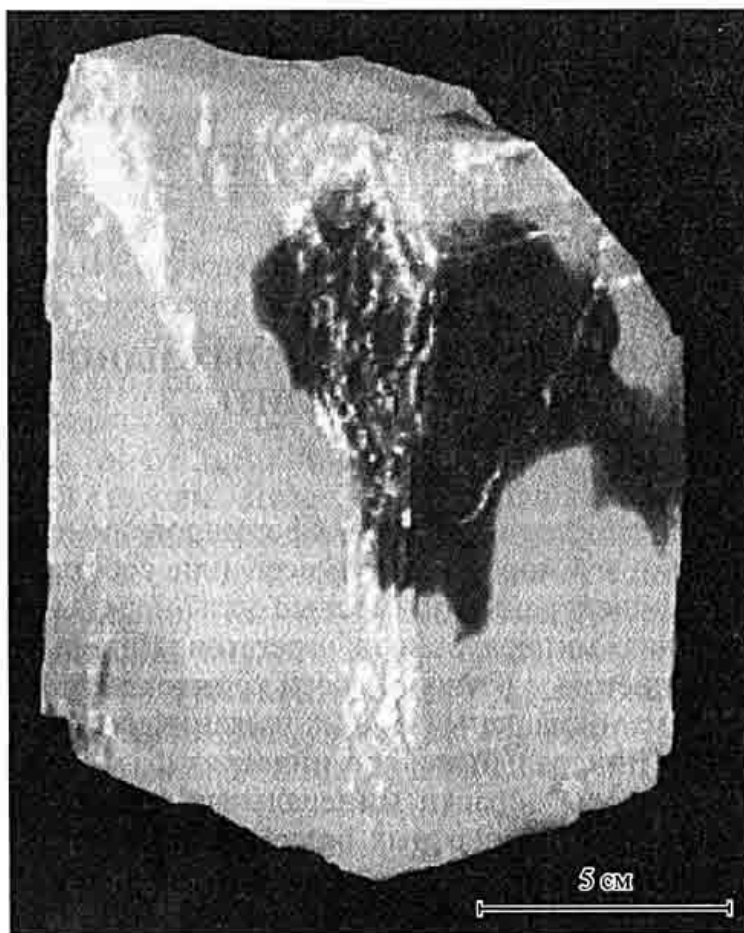


Рис. 2.7.1. Кристалл каменной соли с темно-синим участком.

видности синей каменной соли с коллоидными частичками «металлического натрия» размером не более 400 нм, проявляющимися в оптическом ультрамикроскопе в виде дифракционных колец (Пшибрам, 1959). Мы попытались визуализировать коллоидные частицы в синей соли с помощью атомного силового микроскопа.

Для изучения был выбран прозрачный кристалл природного галита (Польша, образец представлен А. И. Кудряшовым) размером $15 \times 10 \times 7$ см, содержащий темно-синее пятно неправильной формы с поперечным размером около 5 см (рис. 2.7.1). В. Н. Аполлонов и Д. Г. Кошуг (1986) отмечали, что существует связь синей окраски с примесными элементами в галите. Высказывались мнения о том, что окраска может быть связана и с коллоидными примесными самородными фазами золота. Имеющиеся у нас данные по элемен-

там-примесям изучаемого образца галита причинную связь синей окраски соли с повышенным содержанием какого-либо элемента не подтвердили (табл. 2.7.1). Рентгеноструктурный анализ также не выявил различий между бесцветной и синей областями образца галита. Параметр элементарной ячейки в разных частях кристалла постоянен и составляет 0.564 нм.

Вместе с тем в синей области кристалла отчетливо проявляется конус Тиндаля, свидетельствующий о наличии в галите рассеивающих и поглощающих свет коллоидных частичек, которые можно отнести к агрегатизированным F -центрам или включениям «металлического натрия» (Пшибрам, 1959). Для определения коэффициента поглощения ими света с длиной волны λ К. Пшибрам приводит выражение, полученное для случая малых металлических частиц ($r \ll \lambda$) в растворе:

$$k = NV \frac{6\pi}{\lambda} \operatorname{Im} \left(\frac{n_0^2 - n_1^2}{2n_0^2 + n_1^2} \right),$$

где N — концентрация коллоидных частиц; V — объем частицы; n_0 — показатель преломления раствора или кристалла; n_1 — комплексный показатель преломления металла. Расчетные кривые поглощения коллоидного натрия в каменной соли приведены на рис. 2.7.2, где видно, что с ростом размера частиц максимум кривой поглощения смещается в длинноволновую область, так что частицы с диаметром более 100 нм на окраску галита не влияют.

В спектрах оптического поглощения синей части галита проявляется пять полос поглощения (рис. 2.7.3). Полосы с максимумами в коротковолновой части спектра ($\lambda < 600$ нм) связаны с собственными точечными дефектами структуры кристалла: F -центрами (443 нм), их парами — R -центрами (522 нм) и автолокализованными дырками — V_k -центрами (384 нм) и (346 нм). Самая интенсивная полоса в красной части спектра (654 нм) обусловлена коллоидными частицами металлического натрия. Сопоставление положения максимума и значения коэффициента поглощения в этой полосе с результатами расчетов (рис. 2.7.2) показывает, что объемная доля металлического натрия составляет более $3 \cdot 10^{-6}$, а размеры коллоидных частиц около 80 нм.

Таблица 2.7.1

**Содержания примесных элементов в разноокрашенных частях кристалла галита
по данным инструментального нейтроно-активационного анализа (г/т)**

Элемент	Окраска		Элемент	Окраска		Элемент	Окраска	
	бесцвет.	синяя		бесцвет.	синяя		бесцвет.	синяя
Na	412000	423000	La	2.7	1.3	Yb	0.18	0.47
Ca	3600	2100	Ce	3.6	2.61	Lu	0.03	0.09
Fe	150	н. о.	Pr	0.13	0.31	Sr	10	н. о.
Sc	0.025	0.024	Nd	0.94	1.21	Zr	5	н. о.
Cr	1.92	5.36	Sm	0.19	0.34	Sb	н.о.	0.85
Co	н. о.	н. о.	Eu	0.1	0.06	Cs	0.6	0.21
Ni	40	н.о.	Gd	0.26	0.53	Ba	56	48
Zn	н. о.	н.о.	Tb	0.04	0.09	Hf	0.41	0.03
As	н. о.	3.39	Dy	0.28	0.6	Ta	н. о.	н. о.
Se	н. о.	4.23	Ho	0.07	0.15	Au	0.03	н. о.
Br	1.05	1.45	Er	0.2	0.46	Th	0.49	0.06
Rb	6.32	5.28	Tm	0.03	0.08	U	2.57	3.65

Примечание. Анализы выполнены в ГЕОХИ Г. М. Колесовым и Д. Ю. Сапожниковым. н. о. — не обнаружен.

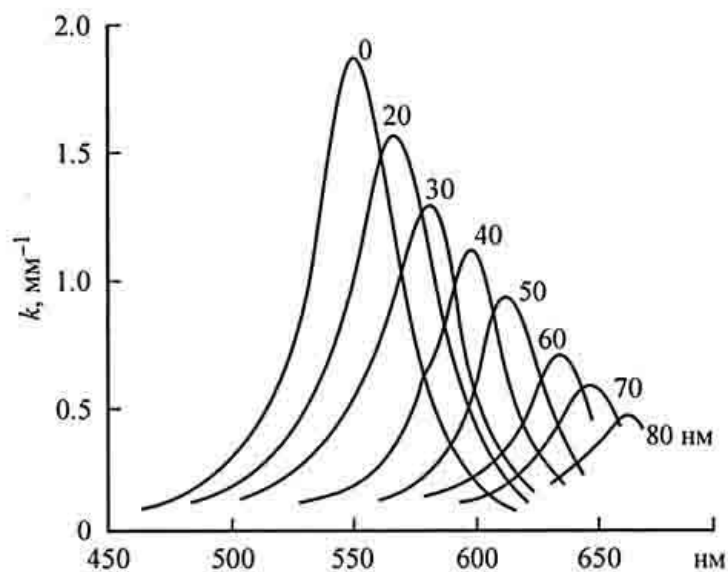


Рис. 2.7.2. Кривые поглощения системы Na—NaCl для объемной доли натрия по отношению к хлористому натрию, равной 10^{-6} (Пшибрам, 1959).

Изучение поверхностей свежих сколов бесцветных и синих частей кристалла методом атомной силовой микроскопии проведено на аппарате ARIS-3500 в присутствии атмосферы. Судя по оценке концентрации коллоидных частичек и в предположении их равномерного распределения по объ-

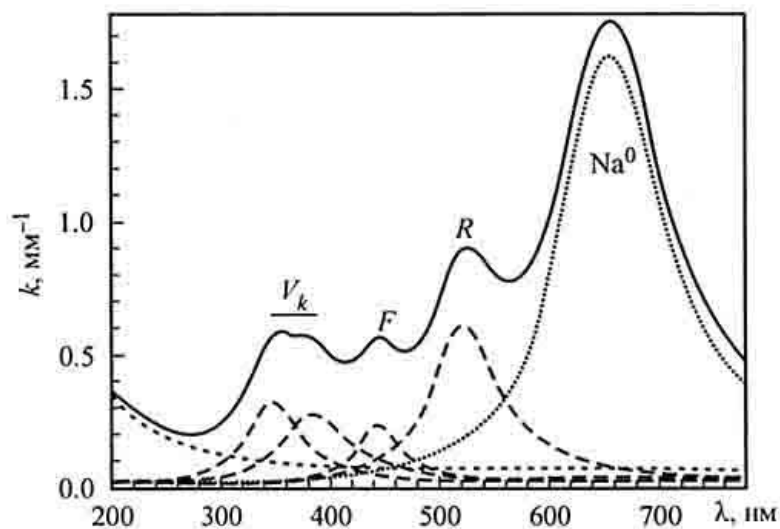


Рис. 2.7.3. Спектр оптического поглощения синего галита и его декомпозиция на лоренцевы компоненты. Съемка спектров оптического поглощения производилась на двухлучевом абсорбционном спектрофотометре Specord UV VIS.

ему, вероятность найти одно включение на сколе площадью в 8×8 мкм составляет около 3 %. Регистрация одной частицы на указанной площади вполне соответствует разрешающей способности прибора.

Поверхность бесцветных кусочков кристалла плоская, без дефектов, отмечаются отдельные прямолинейные ступеньки скола. При просмотре таких образцов был обнаружен только один дефект. Он имеет форму эллипсоидального холма с плавным переходом в плоскую поверхность. По большой оси длина включения составляет 80 нм, по малой — 50 нм (рис. 2.7.4, *а*). На поверхности сколов из синей части кристалла аналогичные по форме и размерам одиночные включения встречены в большем количестве (рис. 2.7.4, *б*). Близко расположенные частички имеют почти параллельную ориентацию осей.

Размеры этих одиночных включений близки к прогнозируемым размерам коллоидных частиц по данным оптической спектроскопии. Наблюдаемые с помощью атомно-силового микроскопа неоднородности на свежих сколах галита вряд ли представляют собой именно коллоидные выделения натрия. Вероятно, при вскрытии сколом вещество коллоидных частиц быстро реагирует с молекулами воздуха, формируя новые фазы, декорирующие исходные образования.

В кристаллической матрице кубической симметрии при свободной диффузии анионных вакансий следовало ожидать образования шарообразных коллоидных частичек. Наблюдаемая эллипсоидальная форма и скоррелированность в ориентации осей соседних частиц указывают на понижение симметрии матрицы непосредственно в процессе агрегации *F*-центров или в ходе дальнейшей эволюции коллоидных образований. Понижение симметрии скорее всего происходило при одноосной деформации локальных областей кристалла.

На поверхностях кристаллов синей соли наблюдалось также довольно много крупных выделений сложной формы размером до 1 мкм, иногда с явными кристаллографическими очертаниями (рис. 2.7.4, *б*, *в*). Похожие выделения в синей соли ранее под электронным микроскопом наблюдал А. М. Пустыльников (1975), который предположил, что центральные области выделений могут быть сложены слипшимися коллоидными частицами. На ряде полученных нами с помощью атомно-силового микроскопа изображений явно прослеживается глобулярная структура поверхности крупных

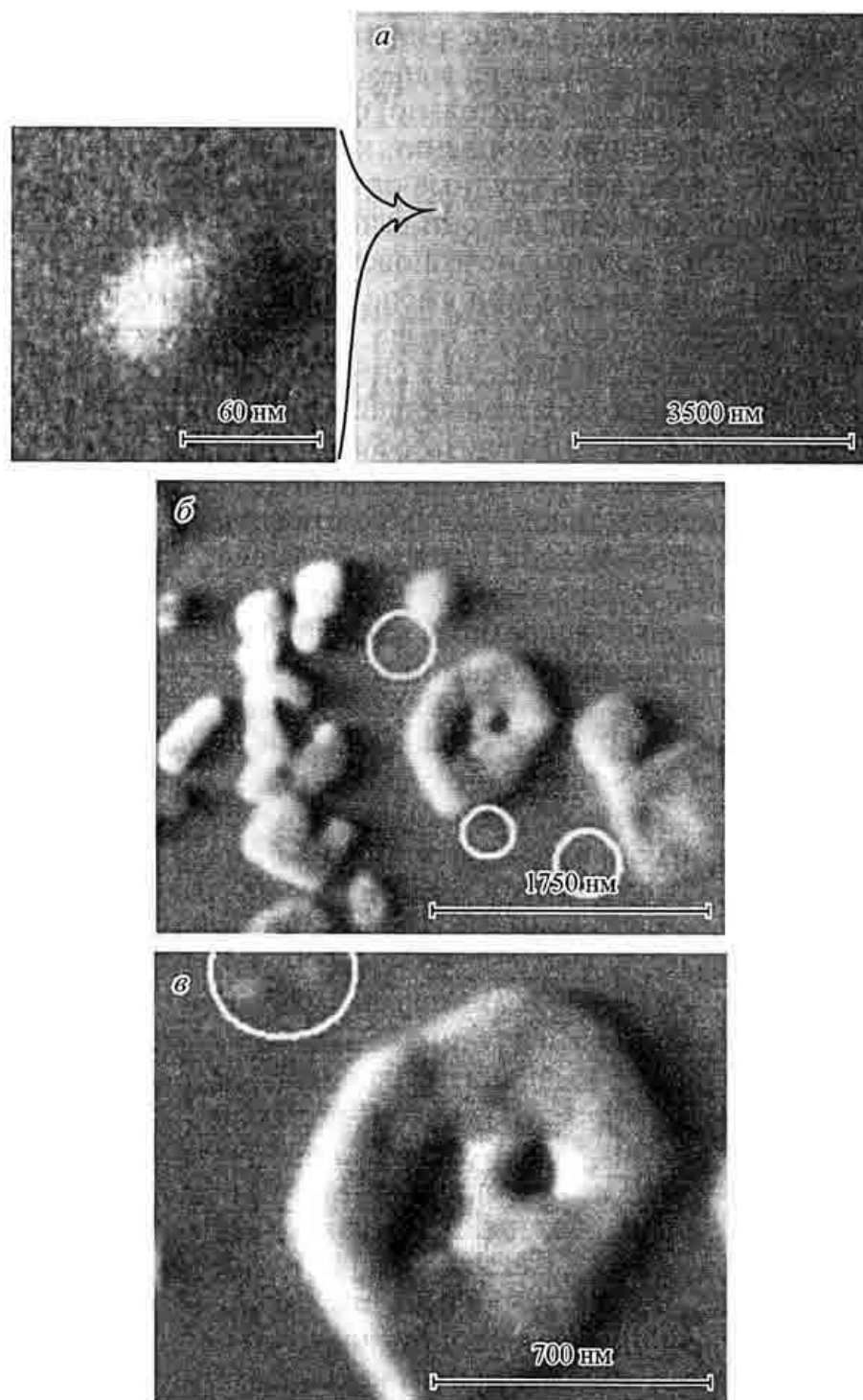


Рис. 2.7.4. Увеличенное изображение пластинок каменной соли, полученное на атомно-силовом микроскопе.
a — бесцветной; *б, в* — синей. Мелкое включение «окрашивающей» частицы эллипсоидальной формы показано на врезке снимка *a*; на снимках *б* и *в* подобные частицы выделены кругами.

частиц, причем размеры и форма глобул аналогичны одиночным рассеянными эллипсоидальными включениями. Возможно, крупные частицы действительно формируются в процессе дальнейшей агрегации скоплений коллоидных частичек натрия в более сложные и крупные структуры. При достижении ими размеров более 100 нм они выпадают из класса окрашивающих частиц, поэтому исчезновение синей окраски может происходить не только при распаде коллоидных частичек, но и при объединении их в более крупные структуры.

Таким образом, применение спектроскопических методов в комплексе с высокоразрешающей атомно-силовой микроскопией позволяет проследить особенности строения, формирования и эволюции объемных нанодфектов в кристаллах. Чувствительность коллоидных металлических выделений в щелочных галогенидах к различным физическим воздействиям с низкими *РТ*-параметрами, возможно, позволит визуализировать динамическое поведение нанометрических объектов в кристаллической матрице.

Лютоев В.П., Глухов Ю.В., Исаенко С.И., Голубев Е.А. **Визуализация коллоидных наночастиц в синем галите** / Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / отв. ред. Н.П. Юшкин, А.М. Асхабов, В.И. Ракин. СПб.: Наука, 2005. С. 253-260.