

SYLWIA ZELEK\*, KATARZYNA STADNICKA\*, JANUSZ SZKLARZEWICZ\*,  
LUCYNA NATKANIEC-NOWAK\*\*, TOMASZ TOBOŁA\*\*

## **Halit z Kłodawy: próba korelacji stopnia deformacji struktury krystalicznej i właściwości spektroskopowych w zakresie UV-VIS**

### **Wprowadzenie**

Chlorek sodu krystalizuje w układzie regularnym w grupie przestrzennej Fm-3m. Parametr  $a$  przyjmuje wartość około  $5,64 \text{ \AA}$ , a na jedną komórkę elementarną przypadają cztery formalne cząsteczki NaCl. Każdy z jonów ma otoczenie oktaedryczne ( $O_h$ ):  $Na^+$  koordynuje sześć jonów  $Cl^-$  w narożach oktaedru, a  $Cl^-$  koordynuje sześć kationów  $Na^+$  także w narożach oktaedru. Odległość jonów  $Na^+$  i  $Cl^-$  wynosi  $2,82 \text{ \AA}$  i jest bliska sumie promieni jonowych ( $Na^+ r = 0,99 \text{ \AA}$ ,  $Cl^- r = 1,81 \text{ \AA}$ ). Gęstość krystalicznego chlorku sodu wynosi  $2,165 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ . W roku 1913 strukturę kryształów chlorku sodu określił po raz pierwszy W.L. Bragg (Bragg 1922).

W ramach realizowanego od 2005 roku w Zakładzie Geologii Złożowej i Górniczej WGGiOŚ AGH grantu KBN (nr projektu 4T12B 073 27) pt. „Sole niebieskie i ich znaczenie dla określenia geologiczno-górnicych warunków eksploatacji w wysadzie kłodawskim” wykonano serię pomiarów rentgenowskich dla monokryształów halitu za pomocą dyfraktometru KappaCCD firmy Nonius. Badane monokryształy, o liniowych rozmiarach rzędu  $0,1\text{--}0,3 \text{ mm}$ , zostały wypreparowane z reprezentatywnych próbek halitu z Kłodawy: granatowych A1 i A2; rekrytalizowanego w warunkach laboratoryjnych granatowego fragmentu próbki A1 oraz próbek: jasnoniebieskiej B, fioletowej C i naturalnie bezbarwnej próbki D. Wymienione próbki halitu zostały zaprezentowane na fotografii 1. Pomiar dyfraktometryczne przeprowadzone dla fragmentów próbek wykonano używając promieniowania

\* Wydział Chemii; Uniwersytet Jagielloński, Kraków

\*\* Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska; Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

MoK $_{\alpha}$  (dublet), o średniej długości fali  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , wydzielonego z widma lampy molibdenowej przy pomocy monochromatora grafitowego.

W celu zdefiniowania obserwowanej wizualnie barwy badanych próbek halitu z Kłodawy wykonano widma absorpcyjne i refleksyjne w zakresie 200–900 nm za pomocą spektrofotometru Shimadzu UV-2101PC wyposażonego w przystawkę ISR 240 do pomiaru widm refleksyjnych. Dodatkowo wykonano widma absorpcyjne na małych powierzchniach (0,16 mm<sup>2</sup>) korzystając ze spektrofotometru “diode array” PC2000 firmy Ocean Optics.

### 1. Wyniki badań strukturalnych na poziomie atomowym

Na podstawie uzyskanych danych dyfraktometrycznych dla wymienionych wyżej typów próbek wyznaczono: parametry i objętość komórki elementarnej, gęstość halitu, grupy przestrzenne, a także swobodne parametry modelu struktury (tj. czynniki przemieszczeń jonów) dopasowane w procesie udokładnienia nieliniową metodą najmniejszych kwadratów. W tabelach 1, 2 i 3 zamieszczono reprezentatywne wyniki pogrupowane oddzielnie dla halitu granatowego (typu A), jasnoniebieskiego (typu B) oraz fioletowego (typu C). Dane przedstawione czcionką pogrubioną są wynikiem wymuszonej transformacji do regularnej struktury NaCl (z narzuconą grupą przestrzenną F m-3m), podczas gdy pozostałe wartości pochodzą bezpośrednio z odpowiednich pomiarów dyfraktometrycznych. Dla lepszego zobrazowania obserwowanych różnic wartości parametrów sieciowych, w porównaniu do bezbarwnego halitu, do każdej tabeli dodano parametry uzyskane dla bezbarwnego fragmentu D1.

Dla badanych fragmentów granatowej próbki typu A stwierdzono odkształcenie symetrii od regularnej do jednoskośnej oraz sporadycznie do symetrii tetragonalnej. Monokryształy pochodzące z próbki typu B, o zabarwieniu jasnoniebieskim lub zimno-niebieskim, wykazują odkształcenie od symetrii regularnej w kierunku romboedrycznej lub rombowej. Analizowane fragmenty próbki typu C na ogół zachowywały symetrię regularną. W jednym tylko przypadku dla monokryształu oznaczonego jako C1 stwierdzono odkształcenie w kierunku symetrii trójskośnej.

Potwierdzeniem omawianych powyżej odkształceń od symetrii regularnej była dwójłomność obserwowana dla kryształów granatowego i błękitnego halitu. Na fotografii 2 przedstawiono zachowanie się niebieskiego kryształu halitu w kolejności: w świetle niespolaryzowanym w ustawieniu 0° (1N: 0°) i 45° (1N: 45°) oraz pomiędzy skrzyżowanymi nikolami w ustawieniu 0° (NX: 0°) i 45° (NX: 45°).

Zakładając, że zmiany stałej sieciowej (oznaczonej jako  $y$ ) mogą w badanych próbkach zależeć od molowej zawartości potasu ( $x$ ), zastosowano równanie  $y = 0,6513x + 5,6407$  wyprowadzone na podstawie danych literaturowych (zawartych w PDF-2) dla syntetycznych roztworów stałych K $_x$ Na $_{1-x}$ Cl. Jak pokazano w tabeli 4, w niektórych przypadkach obserwowana była znacząca kontrakcja parametru sieciowego w stosunku do czystego halitu (tzn. w stosunku do  $a = 5,6407 \text{ \AA}$ ), zarówno dla fragmentów granatowych (A1<sub>3</sub>) po

TABELA 1

Symetria i parametry sieciowe dla próbek typu A

TABLE 1

Symmetry and lattice parameters for samples of type A

Monokryształ	Grupa przestrzenna	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]	$V_{k,el}$ [Å <sup>3</sup> ]	$D_x$ [g/cm <sup>3</sup> ]
A1 <sub>3</sub> granatowy	I2/m	3,9862(2)	3,9877(2)	5,6373(4)	90,000	90,150(1)	90,000	89,61	2,166
#	<b>Fm <math>\bar{3}m</math></b>	<b>5,6373(4)</b>	<b>5,6384(2)</b>	<b>5,6384(2)</b>	<b>90,022(4)</b>	<b>89,894(4)</b>	<b>89,894(4)</b>	<b>179,22</b>	<b>2,166</b>
A1 <sub>5</sub> granatowy	I4/mmm	3,9896(2)	3,9896(2)	5,6415(3)	90,000	90,000	90,000	89,80	2,161
#	<b>Fm <math>\bar{3}m</math></b>	<b>5,6415(3)</b>	<b>5,6421(2)</b>	<b>5,5421(2)</b>	<b>90,000</b>	<b>90,000</b>	<b>90,000</b>	<b>179,60</b>	<b>2,161</b>
A1 <sub>4</sub> bezbarwny	Fm $\bar{3}m$	5,6384(3)	5,6384(3)	5,6384(3)	90,000	90,000	90,000	179,25	2,165
A1 <sub>1</sub> granatowy	C2/m	13,232(1)	3,9878(3)	9,7707(8)	90,000	119,508(4)	90,000	448,70*	2,163
#	<b>Fm <math>\bar{3}m</math></b>	<b>5,6410(3)</b>	<b>5,6406(6)</b>	<b>5,6410(3)</b>	<b>89,995(5)</b>	<b>90,023(6)</b>	<b>90,005(2)</b>	<b>179,49</b>	<b>2,163</b>
A1 <sub>1</sub> bezbarwny	Fm $\bar{3}m$	5,6408(3)	5,6408(3)	5,6408(3)	90,000	90,000	90,000	179,48	2,163
D1 bezbarwny	Fm $\bar{3}m$	5,6416(2)	5,6416(2)	5,6416(2)	90,000	90,000	90,000	179,56	2,162

# – po wymuszonej transformacji do regularnej struktury NaCl (after forced transformation to the cubic structure of NaCl)

§ – po rekryształizacji granatowego fragmentu próbki A1 z roztworu wodnego (after the recrystallization of the navy blue fragment of sample A1 from aqueous solution)

TABELA 2

Symetria i parametry sieciowe dla próbek typu B

TABLE 2

Symmetry and lattice parameters for samples of type B

Monokryształ	Grupa przestrzenna	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]	$V_{k,el}$ [Å <sup>3</sup> ]	$D_x$ [g/cm <sup>3</sup> ]
B1 niebieski	Fm $\bar{3}m$	5,6382(3)	5,6394(3)	5,6522(3)	90,000	90,000	90,000	179,72	2,160
B1 <sub>5</sub> jasnoniebieski	R $\bar{3}m$	3,9876(3)	3,9876(3)	9,7741(9)	90,000	90,000	120,000	134,60	2,163
#	<b>Fm<math>\bar{3}m</math></b>	<b>5,6406(5)</b>	<b>5,6406(5)</b>	<b>5,6406(5)</b>	<b>90,000</b>	<b>90,000</b>	<b>90,000</b>	<b>179,46</b>	<b>2,163</b>
B2 jasnoniebieski	Immm	3,9904(4)	5,6408(6)	19,9408(1)	90,000	90,000	90,000	449,02*	2,161
#	<b>Fm<math>\bar{3}m</math></b>	<b>5,6427(3)</b>	<b>5,6427(3)</b>	<b>5,6408(6)</b>	<b>90,000</b>	<b>90,000</b>	<b>89,99(1)</b>	<b>179,61</b>	<b>2,161</b>
D1 bezbarwny	Fm $\bar{3}m$	5,6416(2)	5,6416(2)	5,6416(2)	90,000	90,000	90,000	179,56	2,162

# – po wymuszonej transformacji do regularnej struktury NaCl (after forced transformation to the cubic structure of NaCl)

TABELA 3

Symetria i parametry sieciowe dla próbek typu C

TABLE 3

Symmetry and lattice parameters for samples of type C

Monokryształ	Grupa przestrzenna	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]	$V_{k,el}$ [Å <sup>3</sup> ]	$D_x$ [g/cm <sup>3</sup> ]
C1 fioletowy	P $\bar{1}$	3,9879(4)	5,6382(6)	6,9043(8)	114,104(5)	106,779(5)	89,975(5)	134,44	2,165
#	<b>Fm<math>\bar{3}m</math></b>	<b>5,6394(6)</b>	<b>5,6382(6)</b>	<b>5,6371(5)</b>	<b>90,016(5)</b>	<b>89,973(9)</b>	<b>90,020(6)</b>	<b>179,24</b>	<b>2,165</b>
C3 fioletowy	Fm $\bar{3}m$	5,6415(2)	5,6415(2)	5,6415(2)	90,000	90,000	90,000	179,55	2,162
C6 fioletowy	Fm $\bar{3}m$	5,6435(4)	5,6435(4)	5,6435(6)	90,000	90,000	90,000	179,74	2,160
D1 bezbarwny	Fm $\bar{3}m$	5,6416(2)	5,6416(2)	5,6416(2)	90,000	90,000	90,000	179,56	2,162

# – po wymuszonej transformacji do regularnej struktury NaCl (after forced transformation to the cubic structure of NaCl)

TABELA 4

Zależność wartości parametru sieciowego halitu z Kłodawy od hipotetycznej zawartości potasu w roztworze stałym o składzie  $K_xNa_{1-x}Cl$

TABLE 4

Relationship of lattice parameter value for halite from Kłodawa and hypothetical potassium contents in solid solution of composition  $K_xNa_{1-x}Cl$

Opis próbek	a [Å]	x
A1 <sub>3</sub> – granatowy	5,6373	-0,00522**
C1 – fioletowy	5,6382*	-0,00384**
A1 <sub>4</sub> – bezbarwny	5,6384	-0,00353**
B1 <sub>5</sub> – jasnoniebieski	5,6406*	-0,00015**
A1 <sub>1</sub> – bezbarwny	5,6408	0,00015
C3 – fioletowy	5,6415	0,00123
D1 – bezbarwny	5,6416	0,00138
A1 <sub>5</sub> – granatowy	5,6419*	0,00184
B2 – jasnoniebieski	5,6421*	0,00215
B1 – niebieski	5,6433*	0,00399
C6 – fioletowy	5,6435	0,00430

\* Wartość uśredniona (the averaged value):  $[(a^2 + b^2 + c^2)/3]^{1/2}$

\*\* Ujemna wartość x oznacza kontrakcję parametru sieciowego, czyli brak jonów potasu w próbce (the value of x less than zero denotes lattice parameter contraction which indicates the lack of potassium ions in the sample)

wymuszonej transformacji do grupy przestrzennej F m-3m, dla naturalnie bezbarwnego fragmentu próbki A (A1<sub>4</sub>), jak i dla jasnoniebieskiej próbki B1<sub>5</sub> i fioletowej próbki C1. Kontrakcja taka może świadczyć raczej o obecności wakancji niż o podstawieniu pozycji Na<sup>+</sup> przez K<sup>+</sup> (K<sup>+</sup> r = 1,33 Å). Taki wniosek jest zgodny z wynikami badań nad wzrostem, deformacją i defektami struktury halitu krystalizowanego z solanki, opisanymi wcześniej w literaturze (Shlichta 1968). Z kolei podwyższenie średniej wartości parametru sieciowego próbek A1<sub>5</sub>, B1, B2 oraz C6 w stosunku do czystego, syntetycznego halitu, może sugerować niewielką zawartość jonów potasu, nie przekraczającą jednak x = 0,0043. Ten ostatni wynik jest porównywalny z wartością 3024 ppm uzyskaną metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej dla jasnoniebieskiej próbki B8 halitu z Kłodawy (Reczyński 2005).

## 2. Wyniki badań spektroskopowych w zakresie UV-VIS

Widma absorpcyjne (PC2000) zostały opisane w tabeli 5. Większość preparatów (np. 1, 2, 4, 13, 14, 16) posiadała widma absorpcyjne niemal identyczne, niezależnie od miejsca pomiaru, co wskazywało na jednorodność próbek. Preparaty 3 i 6 wykazywały znaczne

TABELA 5

Położenia pasm w widmach absorpcyjnych UV-VIS dla niebiesko-fioletowych kryształów halitu z Kłodawy rejestrowane z użyciem spektrofotometru Shimadzu UV-2101PC

TABLE 5

Absorption bands in UV-VIS range for blue-violet crystals of halite from Kłodawa registered using Shimadzu UV-2101PC

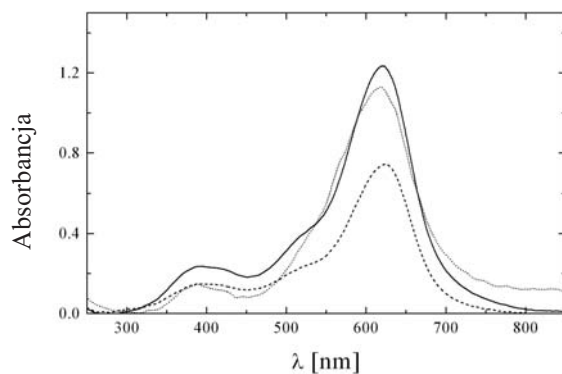
Próbka	Położenie pasm absorpcyjnych [nm] (główne pasma są zaznaczone czcionką pogrubioną)	$A_{\max}$
1 (granatowa)	<b>380</b> , 520, <b>630</b>	1,8
2 (ciemnoniebieska)	<b>380</b> , 420, 520, <b>620</b>	1,3
3 (jasnoniebieska/fioletowa)	<b>375</b> , 420, 520, <b>590 (590–620)</b> , 830	1,0
4 (niebieska/fioletowa)	<b>390</b> , 520, <b>590</b>	0,74
6 (ciemnoniebieska/fioletowa) a b	<b>380</b> , <b>560</b> <b>380</b> , <b>420</b> , 510, <b>620 (600–640)</b>	0,7
8 (jasnoniebieska)	<b>380</b> , 520, <b>610 (do 625)</b> , 710	0,26
9 (niebieska)	<b>380</b> , <b>580 (do 605)</b>	0,7
12 (granatowa/fioletowa)	<b>390</b> , <b>590 (do 605)</b>	1,3
13 (jasnofioletowa)	400, <b>580</b> , 700	0,4
14 (niebieska/fioletowa)	400, <b>570</b>	0,6
16 (jasnoniebieska/fioletowa)	380, <b>580 (570 i 590)</b>	0,7

zróznicowanie widm, podczas gdy dla preparatów 8, 9 i 12 zaobserwowana została zmiana położenia głównego pasma w zależności od miejsca pomiaru.

Widma absorpcyjne uzyskane dla próbek typu A, zarejestrowane dla różnych fragmentów, posiadały charakterystyczne pasma przy około 380 nm i 630 nm oraz przebiegię przy 520 nm (rys. 1). Pasma przy około 380 nm odpowiada za żółtozielone zabarwienie próbki, natomiast pasmo przy około 630 nm – nadaje próbce charakterystyczne zabarwienie niebieskie. W rezultacie nałożenia tych barw próbka sprawiała wrażenie ciemnoniebieskiej.

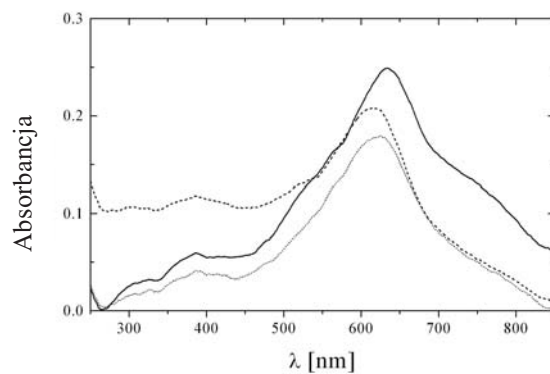
W widmach próbek typu B (rys. 2) obserwowano wyraźne pasmo przy 380 nm, główne pasmo wykazujące przesunięcia w zakresie od 610 do 625 nm oraz przebiegię przy 520 i 710 nm. Widma zarejestrowane dla próbek typu C (rys. 3) posiadały charakterystyczne pasmo przy około 570 nm odpowiedzialne za barwę fioletową.

Uzyskane wyniki zostały potwierdzone pomiarami widm absorpcyjnych i refleksyjnych za pomocą aparatu Shimadzu UV-2101PC (tab. 6). Widma rejestrowane tą metodą w trybie absorpcyjnym wykazywały duże szумы związane z refleksami od płaszczyzn ścian i niejednorodności wewnątrz kryształów poddanych badaniom. Nie wpłynęło to jednak na ogólną charakterystykę pasm, z wyjątkiem zakresu UV, który dla widm absorpcyjnych



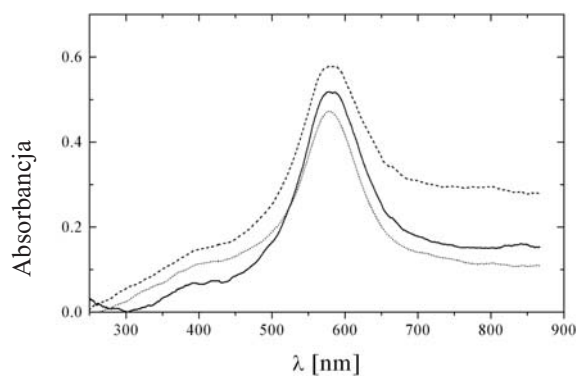
Rys. 1. Widmo UV-VIS dla próbki typu A – wyniki pomiarów w różnych obszarach preparatu 2 (Ocean Optics)

Fig. 1. UV-VIS spectra for the sample of type A – the results of measurements performed at different areas of the specimen no. 2 (Ocean Optics)



Rys. 2. Widmo UV-VIS dla próbki typu B – wyniki pomiarów w różnych obszarach preparatu 8 (Ocean Optics)

Fig. 2. UV-VIS spectra for the sample of type B – the results of measurements performed at different areas of the specimen no. 8 (Ocean Optics)



Rys. 3. Widmo UV-VIS dla próbki typu C – wyniki pomiarów w różnych obszarach preparatu 14 (Ocean Optics)

Fig. 3. UV-VIS spectra for the sample of type C – the results of measurements performed at different areas of the specimen no. 14 (Ocean Optics)

TABELA 6

Położenia pasm w widmach refleksyjnych (Schimadzu) i absorpcyjnych (Ocean Optics)  
dla niebiesko-fioletowych kryształów halitu z Kłodawy

TABLE 6

Reflection (Schimadzu) and absorption band (Ocean Optics) positions for blue-violet crystals of halite from  
Kłodawa

Próbka	Położenie pasm refleksyjnych/absorpcyjnych [nm] (główne pasma są zaznaczone czcionką pogrubioną)	Punkt przegięcia [nm]	Uwagi
1	<b>630</b> , >900	400	
	<b>630</b> , <b>385</b>	ok. 820	
	<b>620</b> , <b>380</b>	820	
	<b>637</b> , <b>390</b>		
	<b>637</b> , >900	490, 400	
	<b>636</b> , >900	400	
	<b>636</b>	400	
	<b>620</b>	400	
	<b>638</b>	400	
	<b>640</b> , >900	400	
2	<b>605</b> <b>597–622</b> , 405–422, 280–305	380 520, 240	abs refl
3	<b>595</b>	740	
4	<b>590</b> <b>580–590</b>		abs refl
8	<b>610</b> <b>610</b> , 425, ~290, 240	740	abs refl
12	<b>582–595</b> , 380 <b>582–595</b> , 425, 360, 310, 240–250	510	abs refl
13	<b>580</b> <b>580</b> , 425, 285, 240		abs refl
16	<b>580</b> <b>580</b>		abs refl

zarejestrowanych w tym trybie nie jest zbyt wiarygodny. Widma refleksyjne jakościowo są bardzo dobre i w zasadzie posiadają identyczne położenia pasm jak widma absorpcyjne, ponadto dobrze odwzorowują zakres UV.

Widma zarejestrowane za pomocą obu typów aparatów różnią się pod względem jakościowym. Aparaty firmy Schimadzu oraz Ocean Optics nie pozwalają na pomiary powyżej 900 nm. W widmach refleksyjnych pomiar ograniczony jest do 850 nm. Aparat firmy Ocean Optics nie pozwala na precyzyjny pomiar widm w zakresie poniżej 240 nm z powodu materiału włókna światłowodowego (topiony optyczny SiO<sub>2</sub>). Obszar pomiaru widm refleksyjnych i absorpcyjnych różni się również dla obu aparatów i wynosi około 9 mm<sup>2</sup>

(Schimadzu) oraz 0,16 mm<sup>2</sup> (OceanOptics), tak więc w tym ostatnim przypadku możliwe było dokładniejsze śledzenie zmian widmowych w obszarze występowania zabarwienia halitu, podczas gdy aparat firmy Schimadzu dawał obraz uśredniony.

Przeprowadzone rozdzielanie uzyskanych widm elektronowych na krzywe Gaussa wskazuje, że na ogół położenia pasm głównych jak i przegięć podanych w tabelach 5 i 6 są zgodne z położeniem krzywych gaussowskich. W widmach elektronowych zaobserwowano obecność od 2 do 5 pasm w zależności od typu preparatu (tab. 5, 6). Wydaje się, że wśród maksimów w zakresie 560–640 nm występowało tylko jedno pasmo o płynnie zmieniającym się położeniu, decydujące o fluktuacji barwy od fioletowej (absorpcja w zakresie 580–610 nm) do niebieskiej (absorpcja w zakresie 610–650 nm), co może świadczyć o silnej zależności położenia tego pasma od deformacji sieci krystalicznej w badanym fragmencie. Taką interpretację potwierdzają wyniki podane w tabelach 5 i 6 dla preparatu 1, a mianowicie zmniejszenie obszaru, w którym mierzona była absorpcja (tab. 6) powoduje, że pasmo (obserwowane w spektrometrze Schimadzu przy 630 nm) było lepiej wykształcone i zmieniało swoje położenie w zakresie 620–640 nm w zależności od obszaru preparatu objętego pomiarem (im mniejszy obszar obserwacji tym bardziej jednorodna barwa halitu).

Obok pasma 560–640 nm, najbardziej typowego i jednocześnie najintensywniejszego w obszarze widzialnym, w zakresie wyższych energii pojawiały się przejścia przy około 380–400 nm (preparaty 1, 2, 12) oraz poniżej 300 nm (preparaty 2, 8, 12, 13). Preparat 1 (o zabarwieniu granatowym) posiadał – obok typowego dla innych preparatów pasma przy 630 nm (odpowiedzialnego za barwę niebieską) jak i wysokoenergetycznego przy około 380 nm (odpowiedzialnego za barwę żółtozieloną) – również pasmo o najniższej obserwowanej energii przy 900 nm.

Należałoby więc w podsumowaniu stwierdzić, że badane preparaty posiadają zestaw pasm absorpcyjnych, z których każde wskazuje na pewien zakres energii przejścia elektronowego. Za dominującą barwę fioletową lub niebieską badanych próbek odpowiada najintensywniejsze pasmo z przedziału 560–640 nm. Szeroki zakres występowania pasm absorpcyjnych jest w głównej mierze odpowiedzialny za widoczne różnice w zabarwieniu preparatów i może wynikać z kondensacji centrów barwnych (Georgiev 1988) oraz ich stabilizacji na mechanicznych defektach sieci o niejednorodnej dystrybucji w przestrzeni kryształu. Wielkość i struktura agregatów oraz typ stabilizującego defektu sieci będą decydowały o położeniu pasma wynikającego z energii całego układu. Przyczyną powstania rozproszonych centrów barwnych jest absorpcja promieniowania X lub  $\gamma$  (Farge, Fontana 1979). Reakcja rozpadu izotopu <sup>40</sup>K wydaje się być zasadniczym źródłem takiego promieniowania, ponieważ zawartość izotopu <sup>40</sup>K w żyłach sylwinu towarzyszących błękitnemu halitowi jest szczególnie wysoka (Kozak 2007).

### 3. Obserwacje dodatkowe

Przy kontrolowanym ogrzewaniu ciemnoniebieskiego halitu z Kłodawy w powietrzu, stwierdzono zanik barwy niebieskiej w temperaturze około 293°C, podczas gdy barwa fioletowa utrzymywała się do znacznie wyższych temperatur (rzędu 400°C). Można zatem wnioskować, że zabarwienie halitu jest wypadkową co najmniej dwóch zasadniczych składowych: niżej energetycznej, odpowiadającej zabarwieniu niebieskiemu oraz wyżej energetycznej odpowiedzialnej za zabarwienie fioletowe.

Z drugiej strony sproszkowane próbki bezbarwnego halitu i sylwinu pochodzące z kopalni w Kłodawie poddane naświetlaniu linią  $\text{CuK}_\alpha$  (dublet), o średniej długości fali  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ , ulegały następującemu zabarwieniu: próbka sylwinu (Fot. 2: KCl) zabarwiła się na fioletowo, a próbka bezbarwnego halitu (Fot. 2: NaCl) zabarwiła się na kolor miodowo-żółty. Za fioletowe zabarwienie KCl jest odpowiedzialna absorpcja w zakresie 550–580 nm (2,03–2,14 eV) na rozproszonych centrach (Farge, Fontana 1979). Za miodowo-żółty kolor naświetlonej próbki bezbarwnego halitu odpowiedzialna jest absorpcja na rozproszonych centrach w zakresie 380–415 nm (2,99–3,27 eV). W powietrzu, w temperaturze pokojowej i przy normalnym ciśnieniu żółta barwa halitu wywołana sztucznie zanika znacznie szybciej niż fioletowa barwa sylwinu. Nie można wykluczyć, że następuje zmiana barwy żółtej na – trudną do uchwycenia wzrokowego z powodu rozdrobnienia materiału – barwę bładoniebieską, co byłoby zgodne z obserwacją dokonaną dla kryształów halitu z kopalni Kłodawa przez Zelek (2007).

### Wnioski

Dla powstania niebieskiego zabarwienia halitu muszą być spełnione równocześnie co najmniej dwa warunki: istnienie źródła promieniowania z zakresu X lub  $\gamma$ , które generuje rozproszone pojedyncze centra barwne, oraz deformacja struktury krystalicznej soli NaCl na poziomie atomowym.

W naturalnych złożach solnych w kopalni Kłodawa źródłem promieniowania wydaje się być reakcja rozpadu izotopu  $^{40}\text{K}$ . Jak stwierdzono, zawartość izotopu  $^{40}\text{K}$  w żyłach sylwinu towarzyszących błękitnemu halitowi jest szczególnie wysoka (Kozak 2007).

Nietrwale, rozproszone w halicie centra barwne mogą ulegać kondensacji na defektach sieciowych z obniżeniem energii układu (Georgiev 1988), co powoduje przesunięcie pasm absorpcyjnych z 380–415 nm (2,99–3,27 eV) do zakresu 610–650 nm (1,91–2,03 eV), odpowiadającego barwie niebieskiej lub do zakresu 580–610 nm (2,03–2,14 eV) odpowiadającego barwie fioletowej. Wielkość agregatów centrów barwnych i zdolność ich stabilizacji przez różnorodne defekty sieci powoduje obserwowaną zmienność położenia pasm absorpcyjnych w zakresie UV-VIS.

Przeprowadzone badania strukturalne potwierdziły głęboką deformację złożeń halitu przejawiającą się zróżnicowaniem parametrów sieci i obniżeniem symetrii.

Sformułowane w niniejszej pracy wnioski dotyczące absorpcji promieniowania  $\gamma$  przez zdeformowane mechanicznie pokłady halitu pozostają w sprzeczności z poglądami prezentowanymi wcześniej (Howard, Kerr 1960) ale są zbieżne z wynikami obserwacji opublikowanymi ostatnio (Schleder i in. 2007).

Badania wykonano w ramach projektu Komitetu Badań Naukowych nr 4T12B 073 27.

Autorzy dziękują Pani Marzenie Suder za pomoc w obróbce graficznej fotografii i rysunków.

#### LITERATURA

- Bragg W.L., 1922 – The diffraction of X-rays by crystals. Nobel Lecture, September 6, 1922 (Professor William Lawrence Bragg was awarded the Nobel Prize in Physics On November 12, 1915).
- Farge Y., Fontana M.P., 1979 – Electronic and vibrational properties of point defects in ionic crystals. North-Holland Publishing Company, Amsterdam New York Oxford.
- Georgiev M., 1988 – F<sup>+</sup> Centers in Alkali Halides. Lecture Notes in Physics, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo.
- Howard C.L.H., Kerr P.F., 1960. – Blue Halite. Science 132(3443), pp. 1886–1887.
- Kozak K., 2007 – Natural Radioactivity Laboratory, The Henryk Niewodniczański Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences: “Radioactivity found for the sylvine from Kłodawa Salt Mine was 13930(630)Bq/kg and that for halite 1582(72) Bq/kg.” (private information).
- PDF2 – Powder data File 2 – Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S), Circ. 539, 2, 42 (1953); Natl. Bur. Stand. (U.S), Monogr. 25, 12, 63 (1974); Welton, McCarthy, North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1989).
- Reczyński W., 2005 – Department of Analytical Chemistry, Faculty of Materials Science and Ceramics, AGH University of Science and Technology (private information).
- Schleder Z., Burliga S., Urai J.L., 2007 – Dynamic and static recrystallization-related microstructures in halite samples from the Kłodawa salt wall (central Poland) as revealed by gamma-irradiation. Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen, 184 (1), pp. 17–28.
- Shlichta P.J., 1968 – Growth, Deformation, and Defect Structure of Salt Crystals. The Geological Society of America, INC. Special Paper 88, [In:] Mattox R.B. (Ed.) – Saline Deposits, New York.
- Zelek S., 2007 – Faculty of Chemistry, Jagiellonian University: “Yellow halite crystals, rarely met in Kłodawa Salt Mine, after mining look like colourless at first and then, stored at ambient conditions in the period of several months, receive bluish-violet hue” (private information).

HALIT Z KŁODAWY: PRÓBA KORELACJI STOPNIA DEFORMACJI STRUKTURY KRystalicznej  
I WŁAŚCIWOŚCI SPEKTROSKOPOWYCH W ZAKRESIE UV-VIS

## Słowa kluczowe

Kłodawa, halit niebieski, spektroskopia UV-VIS, parametry sieciowe, deformacja struktury krystalicznej, centra barwne

## Streszczenie

Dla monokryształów pochodzących z próbek barwnego halitu pobranych w Kopalni Soli w Kłodawie oraz dla rekrytalizowanej próbki granatowego halitu wykonano, za pomocą dyfraktometru Nonius KappaCCD, pomiary natężeń wiązek ugiętych promieniowania  $\text{MoK}\alpha$ , na podstawie których przeprowadzono pełną analizę strukturalną. Próbki A, B, C stanowiły fragmenty skały o zabarwieniu odpowiednio: granatowym lub ciemnoniebieskim (A), jasnoniebieskim (B) i fioletowym (C). Próbka D stanowiła fragment naturalnego, bezbarwnego halitu. Bezbarwna była również próbka wykrytalizowana w temperaturze pokojowej z roztworu wodnego uzyskanego po rozpuszczeniu granatowego fragmentu próbki A.

Jako miarę stopnia deformacji struktury wzięto pod uwagę obniżenie symetrii względem regularnej grupy przestrzennej  $Fm\bar{3}m$  typowej dla chlorku sodu. Dla monokryształów pochodzących z próbki A stwierdzono głównie symetrię jednoskośną, monokryształy wypreparowane z próbki B były romboedryczne lub rombowe; analizowane fragmenty próbki C miały symetrię trójskośną albo regularną, podczas gdy monokryształy z próbki D i rekrytalizowanego w warunkach laboratoryjnych fragmentu próbki A należały do regularnej grupy przestrzennej  $Fm\bar{3}m$ . Niemal we wszystkich przypadkach obniżonej symetrii można było dokonać transformacji do grupy przestrzennej  $Fm\bar{3}m$ , a uzyskane parametry strukturalne, takie jak czynniki przemieszczeń jonów  $\text{Na}^+$  oraz  $\text{Cl}^-$ , były w przybliżeniu zgodne z otrzymanymi dla czystego  $\text{NaCl}$ . Jednakże taka wymuszona transformacja powodowała zwykle odrzucenie kilku lub kilkunastu obserwowanych refleksów, które nie spełniały kryterium wysoko-symetrycznej grupy przestrzennej.

W celu dokonania korelacji barwy i deformacji struktury halitu poddano analizie widma UV-VIS zarejestrowane dla szeregu preparatów halitu o barwach: granatowej, niebieskiej i fioletowej. Były to zarówno widma refleksyjne jak i widma absorpcyjne w zakresie 200–900 nm otrzymane za pomocą spektrofotometru Shimadzu UV-2101PC wyposażonego w przystawkę ISR 240 do pomiaru widm refleksyjnych. Dodatkowo wykonano widma absorpcyjne na małych powierzchniach (0,16 mm<sup>2</sup>) korzystając ze spektrofotometru „diode array” PC2000 firmy Ocean Optics. Ogólnie widma refleksyjne i absorpcyjne były podobne pod względem położenia i liczby obserwowanych pasm.

Widma UV-VIS zarejestrowane dla granatowych fragmentów próbki typu A posiadały dwa wyraźne maksima absorpcyjne przy 380 oraz 630 nm odpowiadające nakładającym się barwom dopełniającym: odpowiednio żółtozielonej i niebieskiej. Widmo otrzymane dla próbki halitu typu B posiadało charakterystyczny pik absorpcyjny przy długości fali 610 nm, który jest odpowiedzialny za czysto niebieskie zabarwienie próbki. Natomiast pik absorpcyjny obserwowany przy 570 nm był charakterystyczny dla fioletowej próbki typu C.

Na podstawie przeprowadzonych badań i doniesień literaturowych można wysnuć wstępny wniosek, że dla powstania pojedynczych centrów barwnych, a następnie ich trwałych agregatów będących przyczyną niebieskiej lub fioletowej barwy halitu, równocześnie muszą być spełnione co najmniej dwa warunki: istnienie źródła promieniowania X lub  $\gamma$ , którym może być np. reakcja rozpadu izotopu <sup>40</sup>K (zawartość <sup>40</sup>K w żyłach sylwinu towarzyszących halitowi jest szczególnie wysoka) oraz zdeformowanie pokładów halitu (agregaty centrów barwnych wydają się być stabilizowane na defektach struktury krystalicznej obserwowanych w halicie na poziomie atomowym).

**HALITE FROM KŁODAWA: AN ATTEMPT AT CORRELATION BETWEEN THE DEGREE OF CRYSTAL STRUCTURE DEFORMATION AND THE SPECTROSCOPIC PROPERTIES IN UV-VIS RANGE**

Key words

Kłodawa, blue halite, UV-VIS spectroscopy, lattice parameters, crystal structure deformation, colour centres

Abstract

X-Ray structure analysis was performed for single crystals from halite samples: A, B, C and D, taken in Kłodawa Salt Mine and for the recrystallized fragment of navy blue sample A (Photo 1). The intensity measurements of diffracted beams were carried out on Nonius KappaCCD diffractometer using MoK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). The sample A displayed navy blue or dark blue hue, the sample B was pale blue and C sample was violet. The sample D was taken from natural colourless part of the halite. Also the recrystallized sample A, grown from the aqueous solution of navy blue fragment, was colourless.

As the measure of the structure deformation degree the deviation from cubic symmetry, which is typical for NaCl, was considered. The single crystals of A were found to be mainly monoclinic (Table 1), those of B – either rhombohedral or orthorhombic (Table 2), those of C – cubic or triclinic (Table 3), whereas the single crystals from D sample and those from recrystallized sample A belonged to cubic space group Fm-3m. In the cases of lower symmetry it was usually possible to find a transformation matrix to Fm-3m (despite of several rejected reflections which did not fulfil the space group conditions) and to obtain the refined structural parameters, such as displacement parameters of Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup>, in agreement with those of pure NaCl. The birefringence observed for single crystals of blue halite (Photo 2) confirmed the decreasing of space group symmetry: (1N: 0°, 1N: 45°, NX: 0° and NX: 45°).

Assuming that the lattice parameter of the halite could be influenced by some contents of potassium ions (x), a relationship of lattice parameter and hypothetical potassium contents was derived from the PDF-2 data for solid solutions of K<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>Cl composition. As can be seen in Table 4 the negative values of x denote lattice parameter contraction which indicates the lack of potassium ions in the sample. In the remaining samples the hypothetical contents of potassium ions did not exceed x = 0.0043 found for B8 sample by AAS method (Reczyński 2005).

To find relationship between the observed hue and halite structure deformation, the analysis of UV-VIS spectra was performed. Using Shimadzu UV-2101PC spectrophotometer equipped with ISR 240 device, both reflection and absorption spectra were registered in the range of 200–900 nm. Additionally, absorption spectra on small areas (0.16 mm<sup>2</sup>) were registered using Ocean Optics “diode array” PC2000 spectrometer. In general, the reflection and absorption spectra gave similar results in terms of position and number of observed bands (Table 5, 6).

UV-VIS spectra registered for sample A indicated two distinct absorption bands, at 380 and 630 nm, responsible for superimposed complementary colours: yellowish green and blue, respectively (Fig. 1). The spectra for halite samples B, beside the band at 380 nm, had the main absorption band, responsible for the clear blue colour, at position in the range of 610–625 nm depending on the measured area of the sample (Fig. 2). The band at 570 nm was typical for the violet C samples (Fig. 3). The detailed analysis of the obtained UV-VIS spectra confirms rather the presence of several ambiguous types of colour centres instead of one or two types well defined.

According to our hypothesis at least two requirements seem to be important for the single colour centres generation and following formation of their stable aggregates responsible for the blue or violet hue of halite. The first one is the presence of X-ray or  $\gamma$  radiation source, such as radioisotope <sup>40</sup>K decay and the contents of <sup>40</sup>K in the sylvine veins accompanying the halite is particularly high (Kozak 2007). <sup>40</sup>K irradiation could produce single colour centres, with random distribution in the halite, followed by the condensation of the centres at already existing lattice defects providing an energy decreasing of the whole system (Georgiev 1988).

The second one is the presence of the deformed halite bed containing faults and imperfections in the crystal structure which stabilize the colour centre aggregates at lattice defects. Although the hypothesis still remains to be verified, the performed studies indicate that structural deformations precede the <sup>40</sup>K irradiation, contrary to Howard and Kerr (1960). Our results are consistent with the observations made by Schleider et al. (2007).





**A1**



**B**



**A2**



**C**



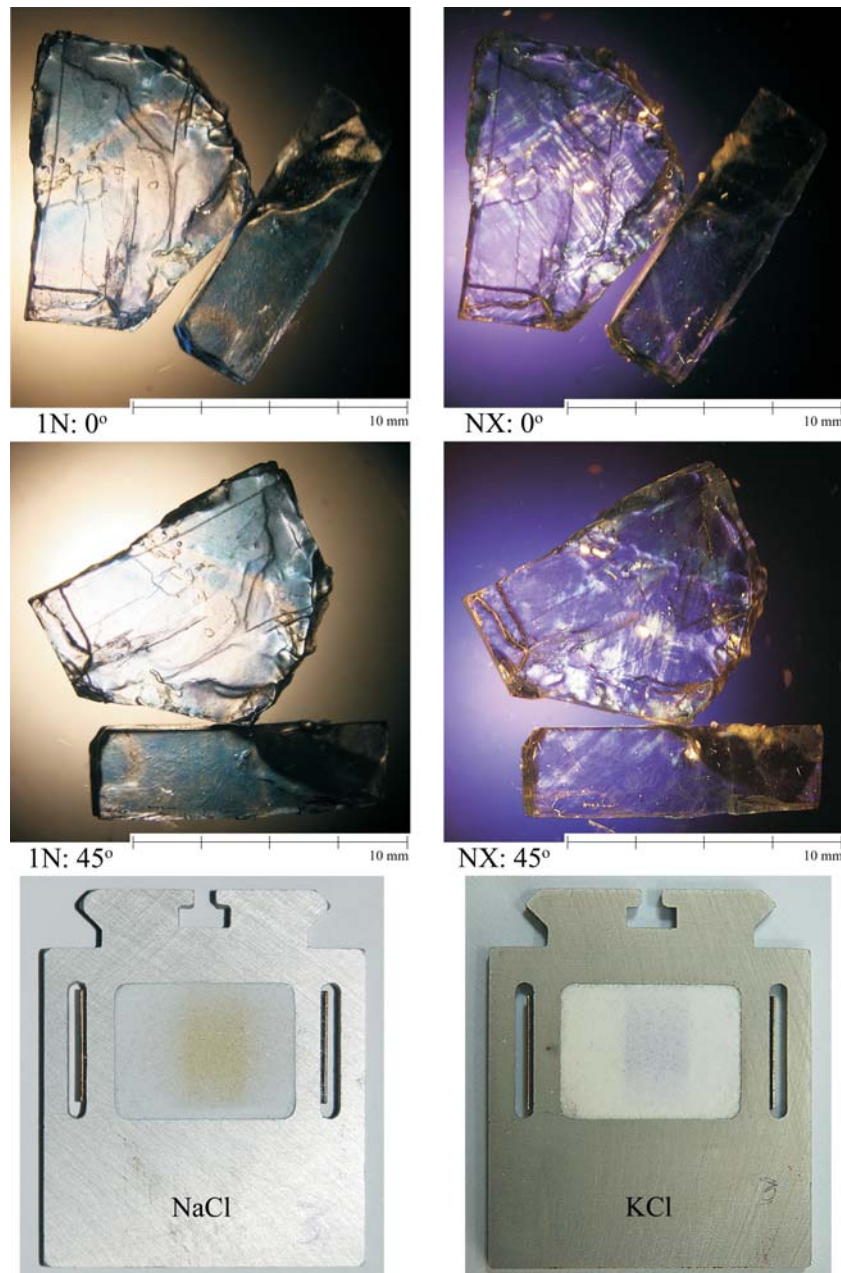
**A1 Po rekryształizacji**



**D**

Fot. 1. Próbkę halitu z Kłodawy: granatowego A1 i A2, niebieskiego B oraz fioletowego C, w porównaniu do próbki A1 rekryształizowanej w warunkach laboratoryjnych z roztworu wodnego oraz naturalnego bezbarwnego halitu D występującego w Kopalni Soli w Kłodawie

Phot. 1. The blue halite samples from Kłodawa: navy blue A1 and A2, blue B and violet C, as compared to the A1 sample after recrystallization from aqueous solution in laboratory conditions and to the natural, colourless halite sample D from Kłodawa Salt Mine



Fot. 2. Kryształ niebieskiego halitu z Kłodawy w świetle niespolaryzowanym w ustawieniu  $0^\circ$  (1N:  $0^\circ$ ) i  $45^\circ$  (1N:  $45^\circ$ ) oraz pomiędzy skrzyżowanymi nikolami w ustawieniu  $0^\circ$  (NX:  $0^\circ$ ) i  $45^\circ$  (NX:  $45^\circ$ ) – wykazujący liniową dwójłomność. W drugiej części – sproszkowane próbki bezbarwnego halitu i sylwinu pochodzące z kopalni soli w Kłodawie po naświetleniu linią  $\text{CuK}_\alpha$  (doublet) uległy zabarwieniu na kolor miodowo-żółty (halit, NaCl) oraz na kolor fioletowy (sylwin, KCl)

Phot. 2. Single crystal of blue halite from Kłodawa in unpolarized light at  $0^\circ$  (1N:  $0^\circ$ ) and  $45^\circ$  (1N:  $45^\circ$ ) and between crossed polars at  $0^\circ$  (NX:  $0^\circ$ ) i  $45^\circ$  (NX:  $45^\circ$ ) showing linear birefringence. In the second part – powdered samples of colourless halite and sylvite from Kłodawa Salt Mine after irradiation by  $\text{CuK}_\alpha$  line (doublet) received yellow-amber (halite, NaCl) and violet (sylvite, KCl) hue, respectively