



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

**СИНТЕЗ
И ВЫРАЩИВАНИЕ
ОПТИЧЕСКИХ
КРИСТАЛЛОВ
И ЮВЕЛИРНЫХ КАМНЕЙ**

НОВОСИБИРСК-1981

Предисловие

Работы по выращиванию монокристаллов в последние два десятилетия приобрели большую актуальность. Многие успехи физики твердого тела, прогресс ряда отраслей промышленности в последние годы определяются достижениями в области выращивания монокристаллов.

Цель настоящего сборника – дать обзорную информацию о результатах работы сектора экспериментальной минералогии Института геологии и геофизики СО АН СССР в X пятилетке по теме "Синтез важных для промышленности минералов".

В ИГиГ СО АН СССР исследования по разработке методов синтеза и выращивания минералов ведутся преимущественно по двум направлениям. Это – получение оптических кристаллов, которые находят применение в нелинейной акустооптике и лазерной технике (прустит, парателлурит, хризоберилл, бромеллит), и драгоценных камней для ювелирной промышленности (изумруд, благородный опал, хризолит, хризоберилл – александрит).

Большая часть разработанных методик выращивания внедрена или находится в стадии внедрения. Образцы выращенных минералов неоднократно экспонировались на зарубежных и всесоюзных выставках.

Достигнутые успехи явились результатом фундаментальных экспериментальных и теоретических исследований физико-химических условий образования минералов в природе, процессов растворения, переноса и роста кристаллов в сухих и гидротермальных системах. Они создали необходимые предпосылки для постановки целенаправленных исследований по синтезу и выращиванию минералов, нужных для народного хозяйства. Эти исследования, в свою очередь, дают уникальный материал для минералогенеза, теории роста кристаллов.

Так как статьи сборника являются обзорными, детально результаты исследований изложены в работах авторов, список которых приводится в конце каждой статьи. В связи с реферативным характером изложения ссылки на работы других авторов даются в минимальном количестве в виде подстрочных примечаний.

Редколлегия

А.А.Годовиков, В.Э.Дистанов, С.И.Лобанов, Б.Г.Ненашев,
С.П.Попов, В.К.Чимирев, Ю.А.Чульжанов, М.Г.Чульжанова

УСЛОВИЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПРУСТИТА ПОВЫШЕННОГО ОПТИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА

Все эксперименты по выращиванию монокристаллов прустита, описание результатов которых приведено ниже, проводились в соответствии с подробно описанными в литературе требованиями к условиям получения монокристаллов, применяемых в приборах квантовой электроники и в полупроводниковой технике, а именно: работа в особо чистых условиях, при высоком вакууме, специальная подготовка ампул (контейнеров) для синтеза и роста, дополнительная очистка исходных веществ, специальные меры по сохранению их чистоты при хранении и транспортировке. Это так называемые технологические требования. К ним следует также отнести способ эвакуации и отпайки ампул на вакуумном посту, способы борьбы с остаточными (реакционными) газами [1]. Нарушение даже одного из перечисленных требований приводит к отрицательным результатам.

Однако отработка методики выращивания монокристаллов оптического качества, особенно укрупненных размеров, требует, наряду с решением чисто технологических задач, специальных исследований по влиянию геометрии ампулы, скоростей роста, температурных полей, перемешивания расплава [2,3], гидродинамических эффектов в расплаве* на их качество, а также использования диаграмм состояния, учитывающих кинетику процесса роста монокристаллов**[4,6].

При исследовании влияния температурного поля в ростовой печи на оптическое качество монокристаллов прустита (Ag_3AsS_3), выращиваемых по методу Бриджмена-Стокбаргера, найдено, что определяющими являются положение фронта кристаллизации в ростовой печи и возмущения теплового поля вблизи него.

* Полежаев В.И.—В кн.: 4 Международная школа специалистов по росту кристаллов. Конспект лекций. М., 1980, Ч.1, с. 279—298.

** Черепанова Т.А.—В кн.: 6 Междунар. конф. по росту кристаллов. Тезисы докл. М., 1980. Т.11, с. 114—115.

Было исследовано три положения фронта кристаллизации относительно диафрагмы с кольцевым нагревателем (рис.1): выше, на уровне и ниже диафрагмы, которые обозначены А, Б и В соответственно. Опыты проводились при скорости опускания ампул, равной $1,16 \times 10^{-7}$ м/с. Исходное вещество во всех опытах было одинаковым.

Оптическое качество выращенных кристаллов прустита определялось по светопропусканию (образцы подготавливали одинаковой толщины) и оптической однородности (разрешению f/f_0) по методикам, разработанным в ИГиГ СО АН СССР [5]. Оптическое качество кристаллов сопоставлялось со следующими условиями роста: радиальным градиентом температуры на фронте кристаллизации G_R и аксиальным градиентом температуры в расплаве вблизи фронта кристаллизации G_L .

Таблица

Сопоставление условий проведения опытов по выращиванию монокристаллов прустита с их результатами

Режим	G_R , град мм	G_L , град мм	Оптическая однородность f/f_0	Пропускание, % ($\lambda = 0,69$ мкм) о/е
А	0,6	1,67	1,26	34,3 / 35,8
	0,69	1,25	1,2	38,4 / 48,2
	1,06	2,0	1,26	42,3 / 52,1
	0,91	1,85	-	-
Б	1,78	5,0	1,2	26,0 / 28,8
	4,39	4,5	1,41	24,7 / 33,3
	1,47	3,33	1,12	27,8 / 30,7
В	0,09	0,4	1,00	54,6 / 57,5
	0,59	2,25	1,06	46,1 / 52,9
	0,46	1,67	1,00	45,3 / 51,6

В таблице приведены условия проведения опытов и их результаты, причем светопропускание одного из кристаллов, выращенного при режиме А, не измеряли, так как кристалл растрескался и был

темным. Как видно из таблицы, наилучшие результаты получены на кристаллах, выращенных при режиме В, т.е. когда фронт кристаллизации находится ниже диафрагмы. Сопоставление результатов опытов с условиями роста (G_R и G_L) показывает, что при режиме В кристаллы оптического качества выращены при наименьших G_R . Зависимость оптического качества кристаллов от G_L , вероятно, более сложная. Осевой градиент температуры влияет на качество кристаллов, по-видимому, двояко: с одной стороны, увеличение градиента способствует отеснению примеси, а с другой – при больших градиентах создаются благоприятные условия для образования примесей в виде других фаз системы $Ag - Au - S$, а также дислокаций, которые, накапливаясь, могут развиваться в малоугловые границы; радиальный градиент температуры способствует этому. Как было показано Дж.Раттером и Б.Чалмерсом*, при наличии в расплаве примеси с концентрацией C_0 может образоваться ячеистая субструктура в кристалле, если не будет выполняться условие:

$$\frac{G_L}{V} \geq \frac{m \cdot C_0}{D} \cdot \frac{1 - k_0}{k_0}, \quad (I)$$

где v – скорость роста кристалла, m – тангенс угла наклона линии ликвидуса, D – коэффициент диффузии примеси в расплаве, k_0 – равновесный коэффициент распределения примеси.

Однако на фронте кристаллизации действуют и другие факторы. Одним из неуправляемых факторов, влияющим на качество кристаллов, является случайное возмущение теплового поля, из-за чего происходит перемещение фронта кристаллизации и, как следствие этого, изменение V и G_L . В этом случае V уже не равна скорости перемещения кристалла V_k , а равна геометрической сумме V_k и скорости перемещения фронта кристаллизации $V_{ф.к.}$, вызванного возмущением теплового поля. При выращивании совершенных кристаллов V должна быть меньше некоторой критической скорости $V_{крит.}$; превышение которой приводит к образованию ячеистой субструктуры и которую можно определить из уравнения (I). Таким образом,

$$V = V_k + V_{ф.к.} \leq V_{крит.} \quad (2)$$

$V_{ф.к.}$ можно определить из уравнения для скорости изменения температуры dT/dt , вызванного возмущением теплового поля:

* Rutter J.W., Chalmers B. – *Canad. J. Phys.*, 1953, т.31, N 1, p.15-39.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dT}{dz} \cdot \frac{dz}{dt} = G_L \cdot V_{\Phi.к.} \quad (3)$$

Используя уравнения (I-3), получаем условие выращивания кристаллов, свободных от ячеистой субструктуры, учитывающее наличие не только примеси в расплаве, но и колебания температуры вблизи фронта кристаллизации.

$$V_k \leq a \cdot G_L - \frac{b}{G_L}, \quad (4)$$

где $a = D \cdot k_0 / m \cdot C_0 (1 - k_0)$, $b = dT/dt$. При относительно больших G_L , а также при отсутствии возмущений ($b=0$), соотношение (4) переходит в (I). Из уравнения (4) видно, что при выращивании совершенных кристаллов величина G_L не должна быть меньше $G_0 = \sqrt{b/a}$, в то время как согласно Дж.Раттеру и Б.Чалмерсу G_L может быть как угодно мало при выращивании совершенных кристаллов, лишь бы выполнялось соотношение (I) (рис.2).

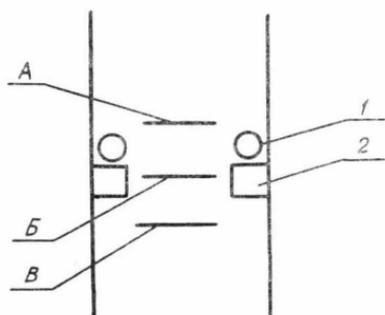


Рис. 1. Схема расположения фронта кристаллизации при режимах А, Б и В. 1 — кольцевой нагреватель, 2 — диффрагма

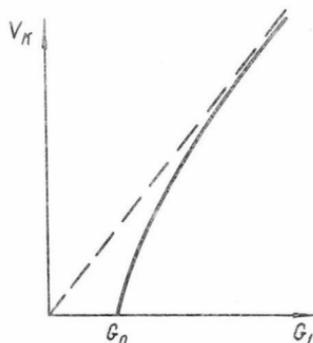


Рис. 2. Графики функций $\frac{G_L \cdot m C_0}{V} \cdot \frac{1 - k_0}{k_0}$ (пунктирная линия) и $V_k = a G_L - \frac{b}{G_L}$ (сплошная линия)

Основными факторами, возмущающими тепловое поле, являются недостаточная точность поддержания температуры и скорости перемещения ампулы, возможные импульсные скачки температуры из-за изменения внешних условий или нестабильности питающего напряже-

ния и др. Для практического выбора условий роста (v_k и G_L) необходимо в каждом конкретном случае определять влияние указанных параметров на dT/dt и $G_L(t)$ вблизи "возмущенного" фронта кристаллизации.

Одной из основных причин снижения оптического качества кристаллов прустита укрупненных размеров является наличие больших радиальных градиентов температуры на фронте кристаллизации. Эффективным способом их устранения является применение принудительного перемешивания расплава. Показано^{*}, что перемешивание расплава вращением с изменяющейся скоростью существенно эффективнее перемешивания свободной конвекцией или вращением с постоянной скоростью.

Основным положительным фактором применения принудительного перемешивания расплава является уменьшение толщины диффузионного слоя на фронте кристаллизации^{**}, что позволяет увеличить скорость роста кристаллов. При этом коэффициент распределения примеси k_0 остается таким же, как и в случае выращивания кристаллов без вращения, но с меньшей скоростью роста, что следует из уравнения Бартона-Прима-Слихтера^{**}:

$$k_{\text{эфф.}} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp[-(V\delta/D)]}, \quad (5)$$

где δ – толщина диффузионного слоя, $k_{\text{эфф.}}$ – эффективный коэффициент распределения примеси. Применение принудительного перемешивания расплава прустита позволило увеличить скорость роста кристаллов в три раза.

Для получения монокристаллов прустита высокого оптического качества необходима определенная интенсивность перемешивания расплава. При слабом перемешивании расплава кристаллы, как правило, характеризуются наличием большого числа малоугловых границ (рис.3). В таких кристаллах обычно наблюдается увеличение содержания примеси в верхней части кристалла. С ростом интенсивности перемешивания уменьшаются число и размеры включений в кристалле (до десятых долей микрона). Распределение включений по объему кристалла становится более равномерным.

* Schulz-Du Bois E.O. - J.Crystal Growth., 1972, v.12, p.81-87.

** Burton J.A., Prim R.C., Slichter W.R. - J.Chem.Phys., 1953, v.21, N 11, p.1987-1991.

Получению крупных монокристаллов препятствуют также значительные термоупругие напряжения, возникающие вследствие различия коэффициентов линейного расширения прустита ($\alpha_{\text{пр}}$) и материала контейнера - кварца ($\alpha_{\text{кв}}$), причем $\alpha_{\text{пр}} > \alpha_{\text{кв}}$, поэтому на остывающую часть кристалла прустита действуют растягивающие силы, обусловленные сцеплением кристалла со стенками контейнера. Термоупругие напряжения - одна из причин искажения кристаллической решетки и образования малоугловых границ, резко снижающих оптическое качество монокристаллов прустита. На величину термоупругих напряжений существенное влияние оказывает форма контейнера и состояние его внутренней поверхности. Опыты, поставленные в контейнерах типа I (рис.4), показали, что зарождение малоугловых границ происходит преимущественно в области "А", так как, вероятно, термоупругие напряжения в этой области максимальны. Кристаллы, выращенные в контейнерах типа II (рис.4), были, как правило, свободны от малоугловых границ.

Для уменьшения сцепления кристалла со стенками контейнера внутреннюю поверхность стенки обрабатывали двумя способами. Первый - шлифовка и полировка абразивными материалами, второй - проплавление стенок контейнера в пламени газовой горелки. Оба способа дали положительные результаты, но предпочтительнее оказался второй способ, как менее трудоемкий.

На оптическое качество монокристаллов влияют количество и состав газовой фазы в свободном объеме ампулы, так как пузырьки газа, захваченные растущим кристаллом, могут существенно ухудшить его оптические характеристики. На хроматографе "Цвет-102" и на масс-спектрометрах МИ-1305 и ИЦО-2А проведены исследования газовой фазы в свободном объеме ампул с пруститом, а также газов, выделяемых во время дополнительной очистки серы. При

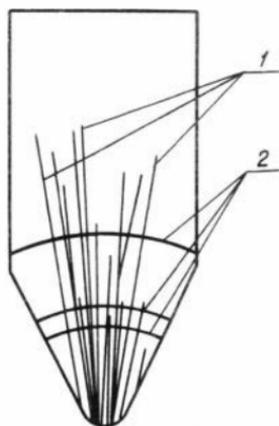


Рис.3. Схема (с фотографии) расположения малоугловых границ (1) в кристалле, выращенном с применением слабого принудительного перемешивания; 2 - сбросы примеси

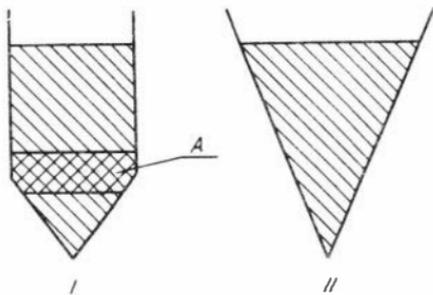


Рис. 4. Типы ростовых контейнеров. А - экспериментально найденная зона максимальных термоупругих напряжений

анализе как исходной серы, так и полученного из нее прустита обнаружено пять газов, четыре из которых идентифицированы - это CO_2 , H_2S , SO_2 и H_2O . На хроматограммах также присутствует пик, соответствующий сумме легких газов: $\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar} + \text{CO}$.

Для борьбы с остаточными газами разработаны методики их удаления на разных этапах технологического цикла выращивания монокристаллов прустита, и изготовлено соответствующее оборудование. В процессе прохождения прустита через все стадии очистки от газообразных примесей количество кислородосодержащих газов существенно уменьшается, и на последней стадии их практически нет. Содержание остальных газов в процессе очистки также значительно снижается (в 100 - 1000 раз).

Проведенные исследования позволили разработать новые методики и приемы проведения ряда основных и вспомогательных технологических операций, позволившие увеличить диаметр выращиваемых кристаллов в 2,5 раза, а скорость роста - в 3 раза, сохранив при этом высокое оптическое качество монокристаллов прустита.

ЛИТЕРАТУРА

Г. Годовиков А.А., Ненашев Б.Г., Чимирев В.К. С ретроградном вскипании пруститового расплава. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1974-1975 год). Новосибирск, 1975,

с. 14-18.

2. Годовиков А.А., Дистанов В.Э., Лобанов С.И., Ненашев Б.Г., Попов С.П., Чульжанов Ю.А., Чульжанова М.Г. О выращивании монокристаллов прустита укрупненных размеров. - В кн.: Тезисы докл. Всесоюзн. конф. "Материалы для оптоэлектроники". Ужгород, 1980, с. 28-29.

3. Годовиков А.А., Кузнецов Г.Н., Ненашев Б.Г., Попов С.П., Сербуленко М.Г. Об условиях выращивания совершенных кристаллов из расплава. - В кн.: 6 Международ. конф. по росту кристаллов. Тезисы докл. М., 1980. Т. II, с. 141-142.

4. Ильяшева Н.А., Ненашев Б.Г. Теплота плавления прустита (Ag_2AsS_3). - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1977, т. 13, № 6, с. 1090-1091.

5. Сербуленко М.Г., Грика В.М. Прецизионная ориентировка кристаллов, визуализация и измерение углов оптических осей блоков при помощи коноскопии с точечным источником. - Докл. АН СССР. 1980, т. 251, № 6, с. 1398-1401.

6. Федорова Ж.Н., Годовиков А.А., Гуров В.В., Ненашев Б.Г., Попов С.П. Учет влияния газовой фазы при выращивании кристаллов. - В кн.: X Всесоюзн. совещ. по эксперим. и техн. минералогии и петрологии. Тезисы докл. Киев; Наукова думка, 1978, с. 117.

В.А.Маслов

УСЛОВИЯ ВЫРАЩИВАНИЯ ОБЪЕМНЫХ КРИСТАЛЛОВ БРОМЕЛЛИТА

Кристаллы BeO обладают многими ценными свойствами, среди которых наиболее важны высокая величина теплопроводности (3,7 Вт/см·К при 273 К)[✳] и большая скорость прохождения звука, достигающая 12 км/сек^{✳✳}, что в сочетании с хорошей термической, механической, радиационной прочностью позволяет использовать

✳ Slack G.A., Austerman S.B.-J.Appl.Phys., 1971, v.42, p.4713.

✳✳ Austerman S.B., Berlincourt D.A., Krueger H.A.-J.Appl. Phys., 1963, v.34, p.339.

их в мощных микроэлектронных и акустооптических приборах.

Вследствие фазового перехода при 2050°C кристаллы BeO не могут быть получены путем кристаллизации из собственного расплава. При выращивании кристаллов бромеллита чаще применяется флюсовый метод, а в качестве растворителей – расплавы щелочных молибдатов, в частности $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 1,25\text{MoO}_3$ с добавкой фосфата лития[§]. Однако высокая летучесть и другие неблагоприятные свойства молибдатных флюсов препятствуют широкому развитию этого метода выращивания кристаллов BeO для практического применения.

В результате экспериментальных исследований растворимости и кристаллизации BeO в фосфатах, фторидах, ванадатах, боратах, вольфраматах и других низкоплавких расплавах было установлено [I], что для получения объемных кристаллов бромеллита наиболее пригодны флюсы $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$. Использование их при кристаллизации BeO в условиях обратного температурного перепада вместо молибдатных растворителей позволяет значительно упростить технологию получения, повысить качество кристаллов бромеллита.

В качестве контейнеров служили платиновые стаканы емкостью 350 и 700 мл, которые устанавливались на керамическом пьедестале в нижней части рабочего пространства печи. Устройство для перемещения по вертикали контейнера с флюсом позволило экспериментально подобрать необходимый перепад температуры между зонами роста и растворения. Температура в расплаве измерялась с помощью платино-платинородиевых (10%) термомпар, защищенных от воздействия расплава чехлом из тонкой платиновой фольги.

При спонтанной кристаллизации в условиях обратного температурного перепада кристаллы BeO образуются на дне платинового стакана, в наиболее холодной его центральной части.

Габитус кристаллов бромеллита, выращенных в вольфраматных флюсах, определяется тем, какое из двух направлений роста – полярное или перпендикулярное ему $[\text{I}\bar{0}\bar{1}0]$ – является преобладающим в данных температурных условиях. Экспериментально установлено, что скорость роста кристаллов BeO в направлении $[\text{I}\bar{0}\bar{1}0]$ увеличивается при повышении величины относительного пересыщения (рис). Скорость роста в полярном направлении сохраняется

[§] Austerman S.B. – J.Cryst.Growth., 1977, v.42, p.284.

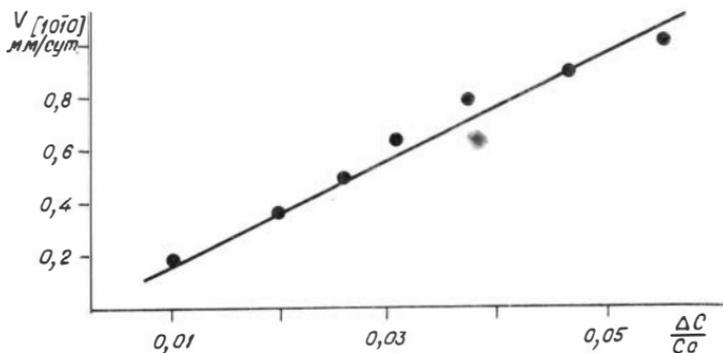


Рис. Зависимость скорости роста бромеллита в направлении $[10\bar{1}0]$ в расплаве $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$ от относительного пересыщения $\left(\frac{\Delta C}{C_0}\right)$

при указанных пересыщениях практически неизменной.

В зависимости от перепада температуры и температуры в зоне кристаллизации в данных флюсах могут быть получены кристаллы пластинчатого, пирамидального либо призматического габитуса. Основными гранями на них являются моноэдр $(000\bar{1})$, призма $\{10\bar{1}0\}$, пирамида $\{10\bar{1}1\}$. Поверхность $(000\bar{1})$ является вицинальной.

Тонкие пластинчатые кристаллы W_6O , образующиеся при наиболее высоком пересыщении, прикрепляются к дну стакана преимущественно плоскостью, близкой к призматической, тогда как пирамидальные и призматические кристаллы прирастают моноэдром.

Стабильный рост в полярном и перпендикулярном ему направлениях сохраняется благодаря тому, что образовавшиеся при спонтанном зародышеобразовании кристаллы бромеллита представляют собой двойники инверсии. Полярные оси сдвойникованных индивидов параллельны, но противоположны по направлению. На поверхность активного роста выходит, таким образом, граница инверсионного двойника, являющаяся местом предпочтительного встраивания кристаллизующего вещества.

Судя по морфологии поверхности активного роста и результатам исследования реальной структуры [3,4], грани кристаллов рас-

тут за счет послойного механизма. Активными центрами зарождения слоев являются выходы на поверхность граней дислокаций или границы двойникования. Моноэдр $(000\bar{1})$ растет за счет образования во входящем углу инверсионного двойника вициналей, распространяющихся в направлении $[1\bar{1}\bar{2}0]$, $[10\bar{1}0]$. Количество и крутизна вицинальных образований увеличивается с повышением пересыщения в расплаве.

При выращивании из вольфраматных флюсов были получены кристаллы с плотностью дислокаций менее 10 см^{-2} . Значительное повышение плотности дислокаций, в первую очередь концентрической формы, связано с наличием в кристаллах макровключений растворителя, которые образуются при нарушении температурного режима экспериментов.

Количество примесей, обнаруженных в кристаллах бромеллита с помощью количественного спектрального анализа, составляет приблизительно $10^{-2} \text{ мас.}\%$, причем главными из них являются компоненты расплава: W и Li (Na). В структуру кристалла, по данным ЭПР, входят лишь ионы бора и лития. Бор присутствует как в октаэдрической позиции, так и в тетраэдрической, замещая Be^{2+} .

При использовании описанной методики выращивания были получены кристаллы BeO , пригодные для физических исследований.

Изучение люминесцентных свойств кристаллов BeO показало возможность их применения в качестве термолюминесцентных дозиметров рентгеновского излучения [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Маслов В.А., Букин Г.В. Исследование растворимости и кристаллизации бромеллита в растворах-расплавах окислов. - В кн.: Тезисы докл. III Всесоюз. симпоз. по люминесцент. приемникам и преобразователям рентген. излучения. Ставрополь, 1979, с.112-113.

2. Гиниятулин К.Н., Кружалов А.В., Маслов В.А. Рентгено- и термолюминесценция монокристаллов BeO . - В кн.: Спектроскопия щелочно-галлоид. и окис. кристаллов. Свердловск, 1980, с. 35-37.

3. Маслов В.А., Кружалов А.В., Гиниятулин К.Н., Мазуренко В.Г., Палванов В.П. Выращивание монокристаллов оксида бериллия и их физико-химические свойства. - В кн.: Химия твердого тела.

Свердловск, 1980, Вып. 4, с. 99-105.

4. Маслов В.А., Рылов Г.М., Мазуренко В.Г., Кружалов А.В., Шульгин Б.В. Условия выращивания, строение и спектрально-люминесцент. свойства кристаллов VeO . - В кн.: Расшир. тез. докл. 6-ой Международ. конф. по росту кристаллов. М., 1980, т. 3, с. 268-269.

В.А.Винокуров, Н.В.Алексеева, Е.Г.Ягофарова, А.Е.Кох,
В.С.Геталов

ПАРАТЕЛЛУРИТ: СИНТЕЗ, ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ И ИХ МОРФОЛОГИЯ

В последние годы все более широкое применение в новых областях техники находят кристаллы парателлурита. На их основе изготавливаются акустооптические фильтры, одно- и двухкоординатные дефлекторы, модуляторы, нелинейные устройства и другие элементы квантовой электроники.

Широкая область использования кристаллов парателлурита возможна вследствие их уникальных акустооптических характеристик: в кристаллографическом направлении $[110]$ скорость поперечной акустической волны $v_{110} = 0.616 \cdot 10^3$ м/с, фотоупругая константа $P_{110} = (P_{11} - P_{12})/2 = 0,18$, затухание ультразвука $\alpha_{110} = 1,1$ дБ/см ($f = 60$ МГц), акустооптическая добротность $M_2 = 1200^*$.

Высокие эксплуатационные характеристики акустооптических устройств удается получить только при использовании совершенных кристаллов парателлурита с размерами по $[001]$ 15 ± 30 мм, плотностью дислокаций в рабочей апертуре $10^2 + 10^4 \text{ см}^{-2}$, суммарной разориентацией смежных участков при наличии дислокационных стенок не более 3-5 угловых минут $[1]$.

1. Синтез диоксида теллура

Диоксид теллура, предназначенный для выращивания кристаллов парателлурита, получен синтезом из водного раствора азотной

* Ushida N., Ohashi Y.-J. Appl. Phys., 1969, v.40, N12, p.4692.

кислоты. Исходным сырьем является металлический теллур марки Т-ВЧ с содержанием постоянных примесей не больше 0,001%.

Синтез диоксида теллура включает в себя следующие стадии:

- а) растворение металлического теллура в водном растворе азотной кислоты;
- б) нейтрализация раствора и осаждение диоксида теллура аммиаком;
- в) фильтрация, промывка и высушивание диоксида теллура;
- г) прокаливание диоксида теллура при температуре 650°C в течение 48 часов. Полученный реактив содержит диоксида теллура 99,999 – 99,9999 вес.%. Основные примеси – катионы железа, марганца, кремния.

2. Рост кристаллов парателлурита методом Чохральского

Исследованы условия выращивания кристаллов парателлурита из контейнеров диаметром 60, 80, 100 мм. Переход с одного типа контейнера на другой приводит к качественному изменению условий роста из-за усложняющейся гидродинамической структуры расплава, перераспределения тепловых потоков между расплавом, кристаллом и окружающим его пространством.

Тепломассоперенос в расплаве диоксида теллура. Влияние конвекционных течений в расплаве диоксида теллура на форму фронта кристаллизации и ее эволюция во время роста кристалла имеет первостепенное значение. В настоящее время определение структуры течений в расплаве, учет радиационного теплообмена между кристаллом, расплавом и окружающей средой имеют принципиальные трудности из-за нелинейности задачи и нарушения ее двумерности. Наличие примесей в расплаве и связанные с ними концентрационные потоки существенно усложняют задачу.

Гидродинамические потоки для осесимметричного движения расплава в переменных u_r , u_z и u_y (безразмерные радиальная, осевая и тангенциальная составляющие скорости) описываются уравнениями Навье – Стокса для вязкой несжимаемой жидкости в квазистационарном состоянии*.

* Kabayashi N. – J.Cryst. Growth, 1980, v. 49, p. 419.

$$u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} + u_z \cdot \frac{\partial u_z}{\partial z} - \frac{\partial u_z^2}{\partial r} = \frac{1}{Re} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) \right) \right) + \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} \quad (1)$$

$$u_r \frac{\partial u_z}{\partial r} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} = \frac{1}{Re} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial u_z}{\partial r}) \right) + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} + \frac{Gr}{Re^2} (T-1) \quad (2)$$

$$u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} + u_z \frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{u_r u_r}{r} = \frac{1}{Re} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) \right) \right) + \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} \quad (3)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_z) + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0 \quad (4)$$

где $Gr = g \beta l^3 \Delta T / \nu^2$ - число Грасгофа, определяющее интенсивность тепловой конвекции;

g - ускорение силы тяжести;

β - коэффициент объемного расширения;

l - характерный размер;

ΔT - перепад температуры;

T - температура;

ν - кинематическая вязкость;

$Re = \omega R / \nu$ - число Рейнольдса, определяющее вынужденную конвекцию;

ω - скорость вращения кристалла;

R - радиус кристалла;

r, z, φ - цилиндрические координаты.

Теплокапиллярная конвекция Марангони вводится в уравнения (I-4) через граничные условия на свободной поверхности.

$$\psi = 0; \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{Ma}{Re \cdot Pr} \theta, \quad (5)$$

где ψ - изолинии тока расплава;

Pr - число Прандтля;

α - температуропроводность;

$Ma = (\partial \sigma / \partial T) g r \Delta T l^2 / 2$ - число Марангони, определяющее термокапиллярную конвекцию;

$\sigma, \partial \sigma / \partial T$ - поверхностное натяжение и его градиент;

ρ - плотность расплава.

Для полного описания тепломассопереноса к уравнениям (I-4) добавим уравнения теплопроводности и потери энергии на излучение:

$$\frac{\lambda(T)}{c\rho} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - (u_z \frac{\partial T}{\partial z} + u_r \frac{\partial T}{\partial r}) = 0 \quad (6)$$

$$\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial n} = \epsilon \sigma (T^4 - T_0^4),$$

где: λ - теплопроводность расплава;

c - удельная теплоемкость;

ε - степень черноты расплава;

T_0 - температура окружающей среды.

Кроме того, к уравнениям (1-6) следует добавить уравнение поверхности жидкого столбика, появляющегося при вытягивании кристалла со скоростью ρ .

Предложить аналитические методы решения задачи не представляется реальным, возможен лишь их численный расчет в квазистационарном приближении.

Другим способом изучения тепломассопереноса в расплаве диоксида теллура является наблюдение конвекционных течений в жидкости подобной реальному расплаву (критерий Прандтля). При этом должно выполняться как геометрическое подобие реального процесса, так и подобие тепловых и динамических параметров (критерии Грасгофа и Рейнольдса) обеих систем.

Этот метод позволяет наблюдать и регистрировать конвекционные потоки в объеме и вблизи фронта кристаллизации, а также их динамику при изменении Gr , Re , Pr .

Метод численного решения уравнений и физическое моделирование процесса имеют свои преимущества и недостатки. Первый метод позволяет получить большое количество информации: линии тока в расплаве, три компоненты скорости, изолинии концентраций примеси, изотермы в расплаве и кристалле, термоупругие напряжения в кристалле. Но при этом математическая модель не полностью описывает реальную систему. Задача решается только осесимметричная (или плоская). Решение трехмерной задачи в настоящее время не представляется возможным как из-за неточного представления реального процесса, ограниченной мощности ЭВМ, так и из-за недостаточно корректных физических констант расплава, граничных и начальных условий расчетной ячейки.

Второй метод нагляден, позволяет изучать трехмерные течения (три компоненты скорости, линии тока в расплаве). Но получить картину, близкую к реальному процессу, трудно вследствие некорректности физических констант расплава, неточности граничных и начальных условий эксперимента. Затруднено точное наблюдение подобных условий при моделировании особенно по числу Pr . Если независимое изучение гидродинамики изотермической жид-

кости и тепловая задача не вызывает особенных трудностей, то их точное совместное решение практически не представляется возможным из-за сложности подбора жидкости по таким, зависящим от температуры параметрам, как числа Re , Gr , Ma и Pr .

На первых этапах изучения тепломассопереноса оба метода имеют огромное методологическое значение, так как для их реализации необходимо четко сформулировать задачи, отражающие реальные условия, физические и физико-химические процессы, происходящие в расплаве, на межфазной границе, в кристалле.

Используя приближенную физическую и математическую модель метода Чохральского, теплофизические характеристики расплава диоксида теллура, экспериментальные данные по условиям выращивания кристалла и эволюции фронта кристаллизации и боковой поверхности були в течение роста можно получить некоторые критические параметры системы и законы их изменения.

На границе раздела фаз справедливо уравнение:

$$LpV = \lambda_{ТВ} \frac{\partial T}{\partial n} - \lambda_{ж} \frac{\partial T}{\partial n}, \quad (7)$$

где: L - скрытая теплота кристаллизации;
 V - скорость роста;

$\lambda_{ТВ}, \lambda_{ж}$ - теплопроводность кристалла и расплава;
 $\frac{\partial T}{\partial n}$ - градиенты температуры на границе раздела.

Эта формула справедлива для нормального механизма роста, т.е. при выращивании кристаллов парателлурида в направлении $[001]$. Критическая скорость роста $v_k = (\lambda_{ТВ} \frac{\partial T}{\partial n} - \lambda_{ж} \frac{\partial T}{\partial n}) / Lp$. При $\partial T / \partial n_{ТВ} = 5 \text{ к/мм}$, $\partial T / \partial n_{ж} = 1 \text{ к/мм}$ и физических констант расплава из [2] получим $v_k = 0,4 \text{ мм/час}$.

Полученное значение $v_k = 0,4 \text{ мм/час}$ говорит о том, что при выращивании кристаллов парателлурида в низкоградиентных тепловых полях (предельный случай - отсутствие конвекций в расплаве) скорость вытягивания кристалла необходимо существенно уменьшить. Наоборот, выращивание кристаллов при значительных градиентах позволяет их вытягивать с большими скоростями.

Более сложна аналитическая зависимость скорости роста от градиентов температуры на границе раздела фаз при выращивании кристаллов по $[110]$ (послойный механизм роста), но общие закономерности остаются прежними.

Гидродинамическая структура при заданных начальных и гра-

ничных условиях определяется числами Gr, Re^2 , Ma . Их соотношение между собой говорит о преобладании той или иной конвекции в расплаве диоксида теллура и описывается функцией

$$F(t) = \frac{Gr + AMa}{Re^2}, \quad (8)$$

где A – аппаратурный и материальный параметр, зависит от граничных условий расчетной ячейки и определяется опытным путем.

Используя формульные значения критериев подобия, эту функцию можно представить в виде:

$$F(t) = \frac{\beta g}{\omega^2 r^4} \text{grad}_z T \left(1 - \frac{r^2 \nu t}{R^2 k - r^2}\right)^4 + A \frac{(\partial \sigma / \partial T) \text{grad}_r T (R-r)^2 \nu}{2 \alpha \rho \omega^2 r^4} \quad (9)$$

Здесь $\text{grad}_z T$ и $\text{grad}_r T$ – осевой и радиальный, градиенты температуры;

$\beta = 2,1 \cdot 10^{-4}$ 1/К – коэффициент объемного расширения;

$\nu = 4,6 \cdot 10^{-6}$ м²/с – кинетическая вязкость;

$a = 1,1 \cdot 10^{-9}$ м²/с – температуропроводность расплава;

$k = 1,2$ – отношение плотностей расплава и кристалла;

$R = 80$ мм – радиус контейнера;

$r = r(t)$ – радиус кристалла;

$l_0 = 40$ мм – начальная высота расплава;

$\rho = 1,7$ мм/час – скорость вытягивания;

$\omega = 2,1$ рад/с – скорость вращения кристалла;

g = ускорение свободного падения.

Рассмотрим поведение функции $F(t)$ при выращивании кристалла постоянного диаметра. При разрачивании кристалла происходит увеличение числа Рейнольдса. После "выхода" були на диаметр – $Re = \text{const}$, Gr – функция, монотонно убывающая за счет уменьшения высоты расплава. Число Ma убывает при разрачивании кристалла вследствие уменьшения свободной поверхности расплава. Если не учитывать температурную зависимость физических свойств расплава и градиенты температуры считать постоянными, то с течением времени функция $F(t)$ стремится к нулю по параболическому закону. В некоторый момент времени t_1 функция принимает значение $F(t_1) = 1$, выше которого в расплаве преобладает термогравитационная и термокапиллярная конвекции, а ниже – вынужденная конвекция. В соответствии с этим при $F(t) > 1$ форма фронта кристаллизации будет выпуклой, при $F(t) < 1$ – вогнутой, а при $F(t) = 1$ –

плоской или волнистой. Последний случай представляет наибольший интерес, так как при его реализации возможно получение наиболее совершенных кристаллов.

При учете температурной зависимости физических характеристик расплава и изменения градиентов температуры со временем $F(t)$ уменьшается до своего минимального значения $0 < F < 1$, а затем возрастает и может снова перейти в область $F(t) > 1$. Этот же эффект достигается как путем уменьшения скорости вращения кристалла, так и уменьшения его диаметра.

Таким образом, выращивание кристалла в области близкой к $F(t) = 1$ может вызвать неоднократное изменение знака кривизны границы раздела при вариации таких технологических параметров, как T , $\text{grad } T$, ω , ρ . Это приведет к разному изменению характера распределения термоупругих напряжений и оптического качества кристалла.

Устойчивость форм роста кристаллов. На кристаллах парателлурита проявляется морфологическая неустойчивость двух типов. По-видимому, первый тип вызван возникновением неустойчивости гидродинамических течений в расплаве при изменении параметров системы в процессе выращивания кристалла, т.е. когда Gr/Re^2 становится равным единице. Так как разрачивание кристалла происходит при медленном охлаждении расплава, картина конвекционных течений из двухмерной эволюционирует в трехмерную. Расплав становится температурно неоднородным - в нем появляются переохлажденные области. Вследствие проявления анизотропии скоростей роста в направлении $[101]$, $[110]$ и $[001]$, причем $V_{101} > V_{110} > V_{001}$, кристалл приобретает "скелетные" формы роста. Форма кристалла в этом случае подчиняется принципу Неймана и зависит от симметрии теплового поля. Наиболее простые формы роста имеют кристаллы, полученные в высокосимметричном тепловом поле. На рис. 1 представлена фотография кристалла, который рос в условиях преобладания вынужденной конвекции в симметричном тепловом поле. Видно, что скорости роста $V_{101} > V_{110} > V_{001}$. При выращивании кристаллов в тепловом поле с низкой симметрией их форма существенно искажается [3].

Второй тип морфологической неустойчивости вызван периодическим изменением диаметра кристалла по его длине при сохране-

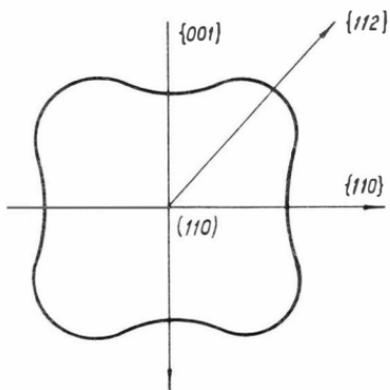


Рис. 1. Форма поперечного сечения кристалла парателлури́та, полученного в направлении [110] в симметричном тепловом поле. Скорости роста

нии точности регулирования температуры не хуже $0,2^{\circ}\text{C}$.

Амплитуда и частота колебаний зависят от условий "выхода" кристалла на диаметр. Анализ колебаний показал, что их возникновение и существование связано с эволюцией и неустойчивостью формы мениска при разращивании кристалла и "выхода" его на диаметр (рис. 2).

Критерием устойчивости формы кристалла являются $\partial \mathcal{F} / \partial r < 0$. В случае $\partial \mathcal{F} / \partial r > 0$ процесс неустойчив. С учетом тепловой задачи устойчивое решение имеет место при условии $\partial v / \partial t > 0$ и $\partial v / \partial r < 0$, что достигается изменением температуры

расплава (где h – высота мениска, $h \sim \sqrt{2\sigma / \rho g}$).

Морфология кристаллов. На цилиндрической поверхности кристаллов парателлури́та, выращенных в направлении [110], имеются выходы граней тетрагональной бипирамиды (101) в виде "рубчиков" роста, плоские грани тетрагональной призмы (110) и грани тетрагональной бипирамиды (111). Угол, измеренный между нормальными граней (111) и (110), составляет около 22° .

Ограничение поверхности отрыва кристалла зависит от ее кривизны. Разнообразные формы роста наблюдаются на кристаллах с большим положительным радиусом кривизны. В этом случае скульптура границы раздела сформирована в основном гранями призмы (110) и тетрагональной бипирамиды (101). При плоской границе раздела данная часть образована гранью (110) размером нескольких см^2 .

Изучение морфологии граней кристаллов позволяет судить о механизме роста кристаллов, а в некоторых случаях определить вид дислокаций.

Грани (111) зеркально-гладкие, их тонкая структура названными выше методами не обнаружена.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

**СИНТЕЗ И ВЫРАЩИВАНИЕ
ОПТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ
И ЮВЕЛИРНЫХ КАМНЕЙ**

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

НОВОСИБИРСК-1981

Синтез и выращивание оптических кристаллов и ювелирных камней. Сборник научных трудов.-Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1981. - 76 с.

В сборнике представлены результаты экспериментальных исследований по синтезу и выращиванию оптических кристаллов и драгоценных камней методами Чохральского (хризоберилл, парателлуриит), Бриджмена-Стокбаргера (прустит), флюсовым (бромеллит), газотранспортным (берилл, хризоберилл), гидротермальным (берилл, оливин) и растворным (благородный опал). Приводятся результаты изучения морфологии и физических свойств полученных кристаллов.

Материалы сборника представляют интерес для широкого круга специалистов в области выращивания кристаллов и минералогии.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

А.А.Годовиков (отв. редактор), В.А.Кляхин, А.С.Лебедев

Рецензенты: И.Т.Бакуменко, Б.И.Кидяров

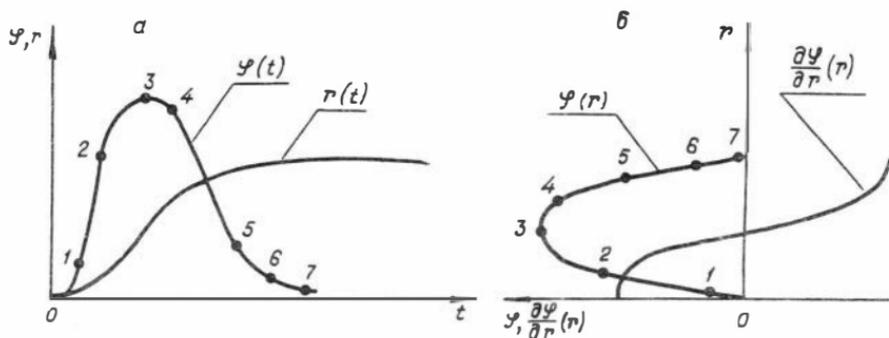


Рис. 2. а - зависимость радиуса кристалла и угла $\psi(t)$ от времени (ψ - угол между направлением роста и касательной к боковой поверхности кристалла); б - зависимость ψ и $\partial\psi/\partial r$ от радиуса кристалла. Область $\partial\psi/\partial r < 0$ - область устойчивого роста

Грани (II0). В зависимости от условий выращивания кристаллов грани (II0) могут иметь размеры от нескольких квадратных миллиметров на боковой поверхности, до нескольких квадратных сантиметров на донной части. Морфология граней (II0) на донной части и на боковой поверхности кристалла несколько отлична. Их общие формы роста: плоские участки овальной формы и пирамиды роста со слоистой структурой. Плоские участки со слоями роста свидетельствуют о послойном механизме роста граней (II0). На боковой поверхности тангенциальное направление распространения слоев совпадает с осью роста [II0].

На грани (II0) имеются пирамиды роста двух типов: восьмигранные плосковершинные и четырехгранные островершинные. На последних хорошо выражено послойное строение.

На донной части кроме слоев роста обнаружена спираль роста, свидетельствующая о слоистоспиральном механизме роста кристаллов парателлуриата в направлении [II0]. По-видимому, слои роста эллипсоидальной формы на гранях (II0) образованы двумя винтовыми дислокациями различного знака, находящимися на расстояниях меньше критического размера зародыша. Большая полуось эллипса

направлена по [112]. Отношение осей эллипса, равное 1,5, говорит об анизотропии скоростей роста на гранях (110). Толщина слоев роста, измеренная интерференционным методом на микроскопе "Epi-val" лежит в пределах 50+200 нм.

Выращивание кристаллов парателлуриата методом Чохральского с автоматическим контролем диаметра. Для выращивания кристаллов парателлуриата методом Чохральского применена система автоматического контроля массы закристаллизовавшегося расплава, обеспечивающая постоянство диаметра кристалла. В системе использован автокомпенсационный датчик массы расплава с верхним расположением грузоприемного штока. Сигнал рассогласования между заданным программным весом кристалла и показаниями весов суммируется с э.д.с. термопары и подается на вход регулятора температуры ПИТ-3. Коэффициент передачи составляет $2+3^0$ К/Г. Благодаря высокой разрешающей способности датчика (10 мГ при нагрузке 4+5 кг) система позволяет автоматически поддерживать геометрию кристалла фактически сразу после затравления, начиная от сечения примерно $0,1 \text{ см}^2$.

Программа выхода кристалла на диаметр определялась из уравнения

$$\Delta I = \Lambda \pi r \frac{d}{dt} \int_0^{r_0} r^2(t) dt \quad (I0)$$

Для линейного закона разрачивания кристалла до диаметра $2r_0$ с углом разрачивания 2γ из (I0) получим:

$$\Delta I = \Lambda \pi r_0^2 \gamma^2 t^2. \quad (II)$$

Здесь Λ - const, I - сила тока.

Этот закон "выхода" кристалла на диаметр наиболее простой, так как наиболее просто реализовать изменения тока ΔI по квадратичному закону.

С целью исключения потери диоксида теллура вследствие его испарения с поверхности расплава разработана эффективная система защитных и тепловых экранов, обеспечивающая высокую точность поддержания заданного диаметра.

Этим методом получены кристаллы парателлуриата в направлении [110] диаметром 35-40 мм и длиной 50-80 мм. Точность поддержания диаметра порядка 1 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Винокуров В.А., Букин Г.В., Годовиков А.А., Дроздова О.В., Калашников А.П., Коляго С.С. - В кн.: У Всесоюз. совещ. по росту кристаллов. Тезисы докл. Тбилиси, 1977, т. II, с. 141.

2. Винокуров В.А., Мундус-Табакбаев А.Ф. Моделирование процессов термогидродинамики при выращивании кристаллов парателлурита. - В кн.: У симпозиум по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Тезисы докл. Новосибирск, 1978, с. 109.

3. Винокуров В.А., Кох А.Е. Выращивание кристаллов парателлурита из расплава и исследование их морфологии. - В кн.: Тезисы докл. I Всесоюз. конф. "Состояние и перспективы развития методов получения искусственных монокристаллов". Харьков, 1979, с. 36.

Д.В.Калинин, Н.Д.Денискина, Л.К.Казанцева, Е.И.Эпова

СИНТЕЗ БЛАГОРОДНЫХ ОПАЛОВ

Работа по синтезу благородного опала в пятилетие 1976-1980 гг. проводилась в направлении разработки технологических основ метода получения опала, экспериментального исследования механизмов и кинетики отдельных этапов при получении опала, а также всестороннего изучения физико-химических свойств как природного, так и синтетического иризирующего материала.

Структура благородного опала представляет собой кубическую гранцентрированную упаковку однородных по размеру сферических частиц кремнезема размерами 100-450 нм, промежутки между которыми заполнены аморфным кремнеземом второй генерации с показателем преломления, отличным от показателя преломления сферических частиц на $0,1 - 0,01^*$.

Процесс образования опала можно разделить на следующие этапы:

1. Образование однородных сферических частиц кремнезема;
2. Высадка частиц кремнезема из раствора;
3. Упрочнение структуры иризирующего материала;

*Pense J. -Zeit. Deutsch. Ges. Edesteinkunde, 1964, N 50, s. 25.

4. Заполнение порового пространства кремнеземом второй генерации.

Многоступенчатость процесса синтеза благородного опала влечет за собой **значительные** трудности. На каждом этапе выявляется необходимость специальных исследований, которые способствуют выбору оптимального технологического варианта.

Данная статья рассматривает главные вопросы, связанные с получением благородного опала, и основные общие моменты получения опала как совокупность всех циклов.

I. Образование однородных сферических частиц кремнезема

Известен метод получения иризирующего материала^{*}, согласно которому сферические частицы аморфного кремнезема получают путем кипячения водных 1,5 - 2% растворов золя кремнезема с добавкой NaOH и последующего периодического добавления свежего 1,5 - 2% раствора золя SiO_2 по мере его выкипания и концентрирования. Таким путем за период свыше двух месяцев можно получить сферы кремнезема с размерами в пределах 150-450 нм. Этот метод отличается большой длительностью выращивания сфер кремнезема, низкой воспроизводимостью, сложной сепарацией частиц в связи с разнородностью размеров частиц.

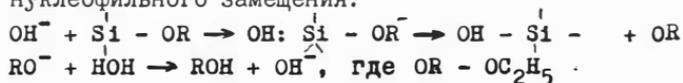
Существует иной метод получения однородных сфер кремнезема^{**}. Он основан на возможности образования сферических частиц кремнезема при гидролизе тетраэтилового эфира кремневой кислоты тетраэтоксисилан (ТЭС) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в органических растворителях, таких как этиловый, метиловый, пропановый, бутановый спирты. В качестве катализатора используется гидроокись аммония или аммиак. Попытки точного воспроизведения условий опытов работы^{**} показали большой разброс в размерах частиц кремнезема. Как показали экспериментальные исследования, образование однородных сфер кремнезема возможно в очень узком диапазоне свойств реагентов и условий выращивания. Отрицательное влияние на рост однородных сфер кремнезема оказывают наличие микропримесей катио-

* Gaskin A., Darragh P. - U S A Patent, 3497367, 1970.

** Stäber W., Fink A., Bohn E. - Jour. Colloid and Interface Sci., 1968, v. 26, p. 62-69.

нов Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , непостоянство состава ТЭС, обусловленное его гидролизом и полимеризацией, величиной pH среды и др. После значительных изменений методики выращивания монодисперсных сфер кремнезема нами найден способ получения благородного опала на основе гидролиза тетраэтоксисилана в спиртовом растворе в щелочной среде.

Тетраэтоксисилан в щелочной среде гидролизуеться по механизму нуклеофильного замещения:



Процесс гидролиза ТЭС сопровождается одновременными процессами поликонденсации мономерной ортокремневой кислоты с образованием сферических глобул кремнезема [1].

Трудности по выращиванию однородных по размеру сфер кремнезема, связанные с высокими скоростями процесса, с отрицательным влиянием наличия примесей, непостоянством состава эфира и др., требуют дальнейших исследовательских работ по изучению кинетики роста сфер, влиянию условий выращивания, возможных способов стабилизации эфира и т.д.

2. Высадка частиц кремнезема из раствора

Правильную структуру опала, способную дифрагировать белый свет, можно получить высадкой сфер кремнезема из раствора либо центрифугированием, либо путем длительного отстаивания. В случае центрифугирования раствор отделяется, а высаженные сферы образуют уплотненный прозрачный иризирующий материал. Необходимое требование, предъявляемое для суспензий, высаживаемых центрифугированием, — высокая степень однородности аморфных сфер кремнезема. При высаживании сфер седиментацией сферы одного размера равномерно распределяются по высоте цилиндра. При таком способе допускается некоторый разброс в размерах сфер, что позволяет использовать эфиры с более широким диапазоном свойств. После высадки иризирующих осадков любым из этих способов дальнейшая задача сводится к тому, чтобы закрепить эту структуру, придать ей прочность и прозрачность.

3. Упрочнение структуры иризирующего материала

Слабое закрепление сфер кремнезема происходит еще при комнатной сушке. При сближении частиц друг с другом осуществляется конденсация по силанольным группам (ОН) и между частицами образуются силоксановые связи $Si-O-Si$. Более прочное закрепление и упрочнение структуры достигается тепловой обработкой материала. Обжиг иризирующего материала в атмосферных условиях затруднен в связи с тем, что часть воды в связанной форме находится внутри сфер. С повышением температуры создается своего рода автоклавный эффект, ведущий к разрушению отдельных сфер и растрескиванию осадка. В большинстве случаев давление оказывается выше предельного.

Был проведен поиск условий термообработки, оптимальных температур и режимов, позволяющих сохранить первоначальную структуру с достижением высокой механической прочности [2]. Эта задача решается путем обжига в герметичных условиях при наличии водяного пара, который оказывает существенное положительное влияние на твердость материала. Присутствие воды оказывает каталитическое действие на процесс твердофазного взаимодействия между сферами, приводя к общему упрочнению структуры. Сущность спекания сферических частиц аморфного кремнезема состоит в образовании прочных связей $Si-O-Si$ между частицами как за счет сил капиллярной контракции, так и за счет пневматического переноса кремнезема в зону контакта. Пневматолитовый обжиг с образованием силоксановых связей и частичной миграцией кремнезема по поверхности к зоне соприкосновения частиц нельзя рассматривать в отрыве от превращений, претерпеваемых кремнеземом под воздействием высокой температуры в присутствии пара. Рентгеноструктурные исследования показали наличие метастабильного α -кристобалита в образцах, термообработанных в присутствии пара при температурах 1000 и 1100°C в поле устойчивости α -тридимита. Раскристаллизация аморфного кремнезема связана с объемными изменениями, что может являться причиной дефектов в объеме образцов и растрескивания. Большое количество пара вызывает полную раскристаллизацию аморфного кремнезема, нарушение правильной упаковки сфер и потерю иризации.

Обжиг иризирующего материала в герметичных условиях дает

возможность получения черного опала, поскольку при нагревании без доступа кислорода воздуха происходит разложение остатков органических материалов в объеме опаловой структуры.

Образующийся углерод окрашивает опаловый материал в различные темные тона, что позволяет расширить разнообразие цветовой игры опала.

4. Заполнение порового пространства кремнеземом второй генерации

Заполнением порового пространства кремнеземом второй генерации решается широкий круг задач. К основным из них можно отнести:

1. Увеличение механической прочности за счет цементации структуры заполняющим гелем кремнезема;
2. Нахождение оптимального соотношения показателей преломления иризирующего материала и заполняющего геля кремнезема;
3. Увеличение удельного веса до значений, соответствующих удельному весу природного опала.

В процессе пропитки термообработанного иризирующего опалового материала наблюдается растрескивание образцов, что ухудшает качество и не позволяет использовать многократную пропитку золом кремнезема. Согласно данным* основные причины растрескивания сводятся к следующим:

1. При внесении образцов в жидкость воздух блокируется и оттесняется к его центру капиллярно-впитываемой водой. Воздух сжимается, структура при этом испытывает напряжение. В том случае, если оно оказывается выше предельного, происходит растрескивание;
2. Возникают касательные и другие напряжения на границе между внутренней сухой зоной и фронтом проникающей жидкости, где создаются максимальные градиенты влажности.

Уменьшить капиллярное давление удастся вакуумированием обрабатываемого материала. При вакуумировании образцов заполнение

* Остриков М.С., Дибров Г.Д. — В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966, с. 5—11.

порового пространства водным золам кремнезема протекает быстро, в результате касательные и другие напряжения проявляются слабее.

По данным* заполнение порового пространства осуществляется I - 2% раствором кремневой кислоты, полученной пропусканием силиката натрия через ионообменные колонки. Заполнение порового пространства опалового материала этими растворами является процессом длительным в связи с малой концентрацией кремнезема в растворе. Ускорить процесс заполнения порового пространства можно, используя спирто-водные золи кремневой кислоты, полученной гидролизом тетраэтоксисилана. При этом получают раствор кремневой кислоты, содержащей 18-20% SiO_2 . Способы пропитки опалового материала описаны в работе [1].

Как показали электронно-микроскопические исследования, пропитка I-2% растворами кремневой кислоты дает более равномерное заполнение порового пространства гелем кремнезема, чем спирто-водными золями кремневой кислоты. Кроме того, пропитка иризирующего материала спирто-водными золями кремневой кислоты сопровождается некоторым растворением сфер с поверхности.

Описанные выше приемы позволяют получить искусственный опал, по своим показателям близкий к природному благородному опалу. По цветовой игре он обладает широкой гаммой цветов от фиолетового до красного, с разнообразным его проявлением в виде искринок, столбиков, цветных блоков и т.д., показатель преломления составляет n_{20}^D - 1,46-1,48, плотность 1,8-1,9 г/см³, твердость по Моосу 4,5-5,5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К. Благородные опалы, их синтез и генезис в природе. Новосибирск: Наука, 1980. - 64 с.

2. Казанцева Л.К., Денискина Н.Д., Калинин Д.В. О цементации аморфного сферического кремнезема с регулярной пространственной решеткой. - В кн.: Исследования по экспериментальной минералогии. Новосибирск, 1978, с. 72-76.

* Gaskin A., Darragh P. - U S A Patent, 3497367, 1970.

СИНТЕТИЧЕСКИЙ ХРИЗОБЕРИЛЛ

Развитие квантовой электроники стимулировало поиск и исследование новых материалов для оптических квантовых генераторов (ОКГ). Кроме того, потребности ювелирной промышленности при дефиците природного сырья обусловили необходимость получения драгоценных камней.

В настоящей работе рассматриваются некоторые вопросы синтеза, выращивания и изучения особенностей морфологии, изоморфных замещений и цветовых характеристик кристаллов хризоберилла — нового перспективного материала для указанных областей науки и техники.

1. Кинетика синтеза хризоберилла

Синтез шихты для выращивания кристаллов хризоберилла производился посредством твердофазных реакций. В качестве исходных реактивов использовались оксиды, нитраты и фториды алюминия и бериллия. Кинетика образования хризоберилла изучалась при температурах от 600° до 1200°C . Продукты реакции определялись рентгенофазовым анализом.

При синтезе хризоберилла из оксидов реакция проходит полностью за 25 часов при температуре 1100°C , а при 1200°C — за 8 часов.

При использовании нитратов полная реакция синтеза хризоберилла протекает за 12 часов при 1050°C .

Синтез хризоберилла из фторидов при 900°C проходит полностью за 20 часов, а при 1000°C — за 8 часов.

Проведенные исследования показали, что синтез шихты хризоберилла можно достаточно быстро выполнить при температурах $900-1200^{\circ}\text{C}$ одним из описанных методов [3].

2. Выращивание кристаллов

Первые опыты по получению кристаллов хризоберилла были выполнены в середине прошлого столетия и сводились преимущественно

но к плавлению смеси BeO и Al_2O_3 в присутствии различных минерализаторов. Позднее был применен раствор-расплавный метод, гидротермальный синтез и метод Вернейля. В результате этих экспериментов были получены небольшие третиноватые кристаллы, содержащие включения флюса и материала контейнера [2].

Конгруэнтное плавление Al_2BeO_4 позволяет при выращивании кристаллов хризоберилла применять метод Чохральского. Кристаллы выращивались из иридиевых контейнеров в контролируемой инертной атмосфере на установках Донец-I с индукционным нагревом.

Специально разработанная система по защите от высокочастотных наводок [4] позволила использовать термодпары при исследовании температурных полей в расплаве. Как показали измерения, распределение температуры в расплаве вдоль стенок контейнера почти равномерное. В центральной же части контейнера до глубины 16 мм от поверхности расплава температура резко увеличивается в сравнении с температурой на фронте кристаллизации, что способствует возникновению нерегулярной конвекции и значительных флуктуаций температуры. Максимальная величина их вблизи фронта кристаллизации составляла $5,4^\circ\text{C}$, в то время как у стенок контейнера флуктуации достигали только $1,7^\circ\text{C}$.

Кристаллизация осуществлялась на ориентированные по направлениям $[100]$, $[010]$, $[001]$ затравки. Для кристаллов хризоберилла характерна четко выраженная анизотропия скоростей роста: максимальная - в направлении $[001]$, средняя - $[010]$, минимальная - $[100]$ *. Скорость вращения выбиралась исходя из условия получения фронта кристаллизации, близкого к плоскому, и зависела от диаметра кристалла и тигля, а также от тепловых условий в расплаве.

3. Морфология выращенных кристаллов

Для монокристаллов хризоберилла, выращенных методом Чохральского, характерны как ограненные, так и округлые формы роста. Изучение морфологии кристаллов свидетельствует о ярко выраженном стремлении их к огранке, представленной простыми формами $[100]$, $[010]$, $[011]$. Причем, проявление этих форм почти не

* В данной работе использована установка кристаллов $P_{\text{пmb}}$.

зависит от режимов выращивания - скорости вытягивания и вращения, а также от температурных условий в расплаве. Однако режимы выращивания могут оказывать существенное влияние на анизотропию скоростей роста хризоберилла, определяющую площадь развития граней [2,3].

При выращивании кристаллов в направлении $[100]$ они стремятся к круговому поперечному сечению. Особенно четко это проявляется на конусе разращивания кристаллов. При переходе к росту с постоянным диаметром начинается интенсивное развитие граней $\{010\}$, что приводит к уплощению кристаллов, которое увеличивается при снижении скорости вращения. Развитие призматических граней $\{011\}$ еще в большей степени зависит от условий кристаллизации. На конусе разращивания грани $\{011\}$ стабильно проявляются в виде рубчиков; ширина дорожек, образуемых ими на боковой поверхности кристалла, растущего с постоянным "диаметром", резко уменьшается с увеличением скорости вращения кристалла и даже с незначительным изменением его "диаметра" при варьировании тепловых условий в расплаве.

Грани $\{111\}$ и $\{120\}$ проявляются на конусе разращивания кристалла в том случае, когда его образующая близка или совпадает с их ориентировкой. Формы их проявления могут изменяться от серповидной штриховки на боковой поверхности конуса разращивания до хорошо развитых плоских дорожек.

Торцевая поверхность выращиваемых по $[100]$ кристаллов характеризуется развитием устойчивой грани (100) . Являясь зеркально гладкой при визуальном наблюдении, она при 100-200 - кратном увеличении обнаруживает аксессуары роста слоистого строения шестигульной конфигурации.

Кристаллы, выращенные по $[010]$, имеют пластинчатый вид и характеризуются интенсивным развитием устойчивых граней $\{100\}$. Их формирование начинается уже на "конусе" разращивания, который, как правило, представляет собой пластину, толщина которой соответствует размеру затравки по оси $[100]$. Приближающиеся к зеркально гладким поверхности этих кристаллов являются сильно развитыми гранями $\{100\}$. Площадь их определяется скоростями вращения и вытягивания кристалла; чем они меньше, тем большая часть поверхности представлена указанными гранями.

На торцевой поверхности кристаллов, выращиваемых по $[010]$,

может формироваться грань (010). При выпуклой фазовой границе она локализуется в центральной части фронта роста, а при вогнутой - на периферийных участках.

Кристаллы, выращенные в направлении [001], уплощены и характеризуются развитием граней {100} и {010}. Грани {100} образуют на боковой поверхности монокристаллов достаточно широкие дорожки, ширина которых уменьшается при увеличении скорости вращения кристалла. Поверхность этих граней приближается к зеркально гладкой, штриховка для них не характерна. Грани {010} проявляются на кристаллах в виде узких полос. На "конусе" разраствивания они имеют макроступенчатое строение, которое иногда сохраняется на протяжении всего процесса выращивания кристалла. При небольших скоростях вращения кристалла становится возможным появление на его боковой поверхности призматических граней {120}. Они проявляются в виде узких, неустойчивых полос, выклинивающихся при увеличении скорости вращения кристалла.

4. Изоморфные замещения в структуре хризоберилла и цветовые характеристики образцов

Структура хризоберилла представляет собой слегка искаженную плотнейшую гексагональную упаковку атомов O, в которой атомы Al, находящиеся в двух различных структурных позициях (Al(II) - (Al-O=1,938Å) и Al(I)-(Al-O=1,890Å)), заполняют половину октаэдрических пустот, а атомы Be - 1/8 тетраэдрических пустот.

Анализ спектров ЭПР образцов с примесями хромофорных ионов показал, что в выращенных кристаллах ионы Cr, V и Fe входят в структуру хризоберилла преимущественно в трехвалентном состоянии. При этом ионы V^{4+} , V^{3+} и Fe^{3+} занимают позиции Al^{3+} большего размера - Al(II), а ионы Cr^{3+} - как позицию Al(II), так и Al(I).

Распределение ионов $Cr^{3+}(I)$ и $Cr^{3+}(II)$ по образцу неравномерное [5]. Оно уменьшается от затравки и от периферии к центру кристаллов. С увеличением общего содержания Cr в образце отношение $Cr^{3+}(I)/Cr^{3+}(II)$ увеличивается.

В отличие от выращенных кристаллов в природных образцах спектр ЭПР $V^{4+}(II)$ не обнаружен, и, кроме того, отношение $Cr^{3+}(I)/Cr^{3+}(II)$ несколько меньше при одинаковом общем содержании.

Для исследования цветовых характеристик образцов с примеся-

ми Cr, V, Fe снимались спектры поглощения при комнатной температуре в поляризованном и неполяризованном свете.

Спектр поглощения выращенного $\text{Al}_2\text{BeO}_4:\text{Cr}^{3+}$ типичен для образцов с ионами Cr^{3+} в низкосимметричном октаэдрическом окружении и состоит из широких полос Y и U с максимумами в области 420 и 550–600 нм и узких при 465, 650–660 и 678,5; 680,3 нм. Различная заселенность позиций алюминия ионами Cr^{3+} (по данным ЭПР) и большая ширина полос Y и U свидетельствуют о сложной структуре последних, обусловленной наложением полос от ионов Cr^{3+} в различных структурных позициях.

Спектр поглощения синтетических образцов $\text{Al}_2\text{BeO}_4:\text{V}^{3+}$ (0,15 мас.%) в видимой области представлен двумя широкими полосами с максимумами в области 408–420 нм и 594–614 нм. Тот факт, что в данных образцах спектр ЭПР ионов V^{2+} не обнаружен, а концентрация $\text{V}^{4+}(\text{II})$ мала (0,002 мас.%), указывает на то, что наблюдаемые полосы связаны с $\text{V}^{3+}(\text{II})$.

Количественная интерпретация цвета изучаемых образцов в проходящем свете произведена на основании расчета координат цветностей через 10 нм по спектрам пропускания в области 380 – 770 нм по известной методике [2].

Анализ полученных данных показывает, что цвет выращенных образцов с примесью Cr обусловлен ионами $\text{Cr}^{3+}(\text{I})$ и $\text{Cr}^{3+}(\text{II})$. Увеличение концентрации Cr приводит к увеличению содержания $\text{Cr}^{3+}(\text{I})$ относительно $\text{Cr}^{3+}(\text{II})$ и сдвигу цветового тона образца в длинноволновую область спектра. Учитывая это, можно сказать, что ионы $\text{Cr}^{3+}(\text{II})$ ответственны за зеленый цвет александрита, тогда как $\text{Cr}^{3+}(\text{I})$ – за красный. Суммарный же эффект определяется отношением $\text{Cr}^{3+}(\text{I})/\text{Cr}^{3+}(\text{II})$. Изменяя его, можно управлять цветом выращиваемых кристаллов александрита и получать образцы, аналогичные природным.

На кристаллах активированного Cr хризоберилла ($\text{Al}_2\text{BeO}_4:\text{Cr}^{3+}$) получена оптическая генерация в импульсном режиме на длине волны 680 нм, а также перестройка частоты излучения от 700 до 800 нм при комнатной температуре [1], что позволяет их считать перспективным лазерным материалом. Опытная огранка выращенных образцов показала, что ювелирные вставки из александрита могут применяться в ювелирной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Букин Г.В., Волков С.Ю., Матросов В.Н., Севастьянов Б.К. Оптическая генерация на александрите ($\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$). - Квантовая электроника, 1978, № 5, с. II68-II69.

2. Букин Г.В., Елисеев А.В., Матросов В.Н., Солнцев В.П., Харченко Е.И., Цветков Е.Г. Выращивание и исследование оптических свойств александрита. - В кн.: Неоднородность минералов и рост кристаллов. М.:Наука, 1980, с.317-328.

3. Букин Г.В., Матросов В.Н., Орехова В.П., Ремигайло Ю.Л., Севастьянов Б.К., Семин Е.Г., Солнцев В.П., Цветков Е.Г. Выращивание и исследование некоторых свойств кристаллов александрита. - В кн.: Расшир. тез. докл. 6 Международ. конф. по росту кристаллов. М., 1980, т. 3, с. 187.

4. Матросов В.Н., Букин Г.В. Помехи и борьба с ними на регистрирующих термopарах при высокочастотном нагреве. - В кн.: Эксперим. исслед. по минералогии. Новосибирск, 1976, с. 95.

5. Солнцев В.П., Харченко Е.И., Матросов В.Н., Букин Г.В. Распределение ионов хрома в структуре хризоберилла. - В кн.: Вопросы изоморфизма и генезиса минеральных индивидов и комплексов. Элиста, 1977, т. 2, с.52-59.

Ю.В.Щурупов

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ ОЛИВИНА

Оливин - широко распространенный минерал. Он входит в состав разнообразных горных пород: изверженных (от ультраосновных до кислых и от глубинных до излившихся) и метаморфических. Поэтому синтез и выращивание кристаллов оливина различной железистости разными методами, от расплавных до гидротермальных во всем поле его устойчивости, а также изучение его физических свойств на крупных кристаллах представляет интерес как для петрологии, так и для геофизики. Хризолит - прозрачная, светло-зеленая разновидность оливина состава $(\text{Mg}_{0,85-0,95}, \text{Fe}^{2+}_{0,15-0,05})_2\text{SiO}_4$ является ценным ювелирным сырьем.

Монокристаллы крайних членов ряда оливина состава Mg_2SiO_4 ,

Ni_2SiO_4 и Fe_2SiO_4 получены за рубежом из расплава, раствора в расплаве и зонной плавкой. Сообщения о гидротермальном выращивании кристаллов оливина, а также о получении промежуточных по составу оливинов в литературе отсутствуют. В данной работе приводятся результаты исследований по гидротермальной кристаллизации оливина различной железистости.

1. Поле устойчивости оливина

Область стабильности чистого магнезиального члена оливина, форстерита (Mg_2SiO_4) была неоднократно исследована¹. По В. Джоханесу², форстерит устойчив при 1 кбар давлении воды выше 360°C . Ниже 360°C он распадается на серпентин и брусит. При этой реакции образуется водносодержащий минерал, температура разложения которого зависит от давления воды. Не известна область устойчивости фаялита. Из наблюдений за природными оливинами можно заключить, что оливин образует в большой области температур и давлений непрерывный ряд твердых растворов. В литературе еще не был описан парагенезис с двумя оливинами с различным соотношением железа и магния, которые находились бы в равновесии друг с другом, поэтому оливин до сих пор считался идеальным (твердым раствором) смешанным кристаллом.

По Шульену³ при избытке CO_2 фаялит стабилен при 100 МПа давления выше $295 \pm 10^\circ\text{C}$. Ниже 295°C он разлагается на кварц и сидерит. Если в системе отсутствует двуокись углерода, то фаялит стабилен, возможно, еще при более низких температурах, так как реакция замещения не может проходить ($\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeCO}_3 + \text{SiO}_2$).

2. Характер растворимости оливина

В экспериментах по гидротермальной перекристаллизации оливина методом температурного перепада в поле его устойчивости,

¹Bowen N.L., Tuttl O.E.-Bull. Geol. Soc. Amer., 1949, v. 60, p. 439-460.

²Johannes W.- Contr. Miner. and Petrol., 1967, v. 19, p. 309-315.

³Shulien S., Friedrichsen H. et al.-Neus Jarb. für Mineral. Monatsheft, 1970, N 4, s. 141-147.

при температуре $500 \pm 50^\circ\text{C}$, обнаружено фазообразование на затравочных кристаллах оливина, препятствующее их выращиванию. В результате исследований выявились сложные зависимости между растворяющей способностью использованных растворов, коррозионной стойкостью контейнеров, коэффициентом открытия диафрагмы, введением окиси магния и фазообразованием на затравке [1].

Стойкость к химической коррозии автоклавов из нержавеющей стали зависит от состава раствора. Если в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и тем более щавелевой кислоты у стали IX18Ni10T и сплава ЭИ 816 заметная коррозия отсутствует и после длительных опытов, то в растворах NH_4Cl -в опытах более 10-14 суток, а в растворах CrCl_3 при 1-2 суточных опытах указанные материалы подвергаются сильной коррозии с глубиной растворения до 0,3 мм. В титановых контейнерах, устойчивых к действию раствора, фазообразование зависит от введения быстрорастворимой окиси магния.

Появление талька и аморфной фазы, обогащенной по сравнению с форстеритом кремнеземом на затравочном кристалле в поле стабильности форстерита и препятствующей его росту, невозможно объяснить с термодинамической точки зрения. Для объяснения этого необходимо рассмотреть подробнее неравновесные процессы, т.е. протекающие до момента установления квазистационарного равновесия при перекристаллизации. Основным процессом, предшествующим установлению этого равновесия, является растворение. При этом фазообразование на поверхности кристаллов форстерита может быть следствием инконгруэнтного характера растворимости.

Характер растворимости магнезиальных силикатов - форстерита, серпентина, хризолита, энстатита изучался многими авторами. Применяемые ими различные методические приемы демонстрировали как конгруэнтную, так и инконгруэнтную растворимость. Льюэ с соавторами* сделал попытку объяснить противоречивые данные о растворимости с кинетических позиций. Основным результатом этой работы является выделение трех последовательных стадий растворения магнезиальных силикатов. За первоначальной стадией очень быстрого перехода в раствор поверхностных ионов Mg^{2+} и одновременной сорбцией ионов водорода из раствора на поверхность ми-

* Luce R.W., Bartlett R.W. et al. - *Geochem. et Cosmochem Acta*, 1972, v.36, N 1, p.35-50.

нерала следует более длительный период извлечения внутренних ионов Mg^{2+} и Si^{4+} и одновременно диффузии H^+ в твердую фазу, причем коэффициенты диффузии для Mg^{2+} больше, чем для Si^{4+} в каждом из указанных выше минералов, что приводит к инконгруэнтному растворению в умеренных временных интервалах.

Со временем скорости выщелачивания уменьшаются до скоростей растворения всего материала в растворе. С этих пор в течение длительного периода (до насыщения) количество растворяемых Mg^{2+} и Si^{4+} пропорционально, и растворение конгруэнтно. В свете изложенного для предотвращения фазообразования и для качественного роста на затравку необходимо применять специальные методические приемы: 1) более быстрое достижение равновесной растворимости путем введения небольшого количества быстрорастворяющихся фаз (иных, нежели форстерит), содержащих или оба компонента, или только MgO , либо мелкодисперсного форстерита (предпочтительно в зону роста); 2) изменение перепада на обратный в течение времени, достаточного для полного растворения посторонней фазы на затравке; 3) если целями эксперимента допускается изоморфная примесь Fe^{2+} и Ni^{2+} в оливине, то для подавления инконгруэнтного растворения перекристаллизацию можно проводить в относительно нестойких стальных или хромоникелевых контейнерах.

3. Выбор среды кристаллизации

При нахождении условий кристаллизации оливина методом температурного перепада опробовано большое количество растворителей [2]. Наиболее активное взаимодействие с оливином с его конгруэнтным растворением наблюдается в хлоридных растворах. Отсутствует заметное взаимодействие с оливином растворов бромидов, иодидов, боратов, ацетатов и соответствующих кислот, хлоридов Sn , Co , Mg , Fe , Ni , Cu , Zn , Cd . Разложение оливина с образованием других фаз, в том числе на поверхности затравки, наблюдалось в растворах фторидов, карбонатов, сульфатов, фосфатов и соответствующих кислот, а также щелочей Li , Na , K и $SrCl_2$.

4. Определение лимитирующей стадии

Массоперенос на затравку в условиях температурного перепада

определяется многими факторами.

Изменение среды перекристаллизации – плотности, концентрации и химического состава раствора, температуры и т.д. может непосредственно и одновременно менять условия растворения, кристаллизации и конвекции раствора [2]. Поэтому для определения лимитирующей стадии процесса была поставлена серия экспериментов, в которых менялась только площадь поверхности шихты или ее геометрия, что непосредственно влияет лишь на скорость растворения.

Результаты опытов приведены на рис. I. Из них видно, что с

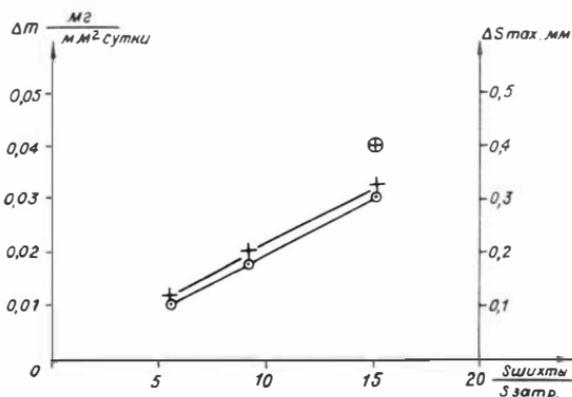


Рис. I. Зависимость скорости роста Δm (○) и ΔS_{max} (⊕) от отношения площадь поверхности шихты/площадь поверхности затравки

$$\frac{S_{\text{шихты}}}{S_{\text{затр.}}}$$

увеличением $\frac{S_{\text{шихты}}}{S_{\text{затр.}}}$ от 5,8 до 15,4 скорость массопереноса на затравку увеличивается от 0,011 до 0,032 мг/мм²/сут., а максимальная толщина нарощенного слоя увеличивается от 0,12 до 0,32 мм. Улучшение условий фильтрации в шихте при помещении ее между стенками двух соосных цилиндров (рис. I) также ведет к увеличению массопереноса (до 0,4 мг/мм²/сут.).

Для сравнения приведем данные по зависимости скорости роста от величины $\frac{S_{\text{шихты}}}{S_{\text{затр.}}}$ для гидротермальной перекристаллизации

кварца, корунда* и касситерита** . Согласно этим данным растворение шихты лимитирует скорость роста кристаллов при отношении $\frac{S_{\text{шихты}}}{S_{\text{затр.}}}$ меньше 20 для корунда, менее 5 для кварца и менее 14 для касситерита. При синтезе оливина лучшие результаты получены при пространственном разделении компонентов: периклаз в нижней, а кварц в верхней части контейнера. Затравка оливина помещается между ними. Для определения процесса, лимитирующего скорость роста при синтезе форстерита на затравку, была поставлена серия опытов во вкладышах. В одном из них (рис. 2) вдоль оси вкладыша подвешивались затравочные пластины оливина, разделяемые плоскими диафрагмами. После 6 суток толщина выросшего на затравках слоя составила 1,5; 1; 0,3 и 0,1 мм, закономерно уменьшаясь от верхней затравки к нижней. В следующих опытах изменялось лишь отношение площадь поверхности кварца/площадь затравочной пластины от 2,5 до 0,65 соответственно. После 100 часовросло соответственно 0,25 мм и 0,02 мм. Как видно из результатов приведенных выше опытов, скорость роста затравки при синтезе определяется поступлением растворенного SiO_2 к поверхности растущего кристалла.

5. Состав синтезированных оливинов

При синтезе и перекристаллизации определялся вещественный состав синтезированного оливина (рис. 3).

По химическому составу материал примеси представлен в основном

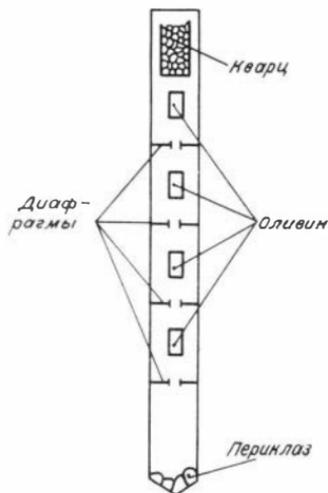


Рис. 2. Схема опыта по определению стадии, лимитирующей скорость роста кристаллов оливина при синтезе из кварца и периклаза

* Кузнецов В.А. — В кн.: Гидротерм. рост кристаллов. М.: Наука, 1968, с. 77-89.

** Копяткевич И.Р., Кислицина В.Н. и др. — Вестник АН КазССР, 1975, № 4, с. 75-77.

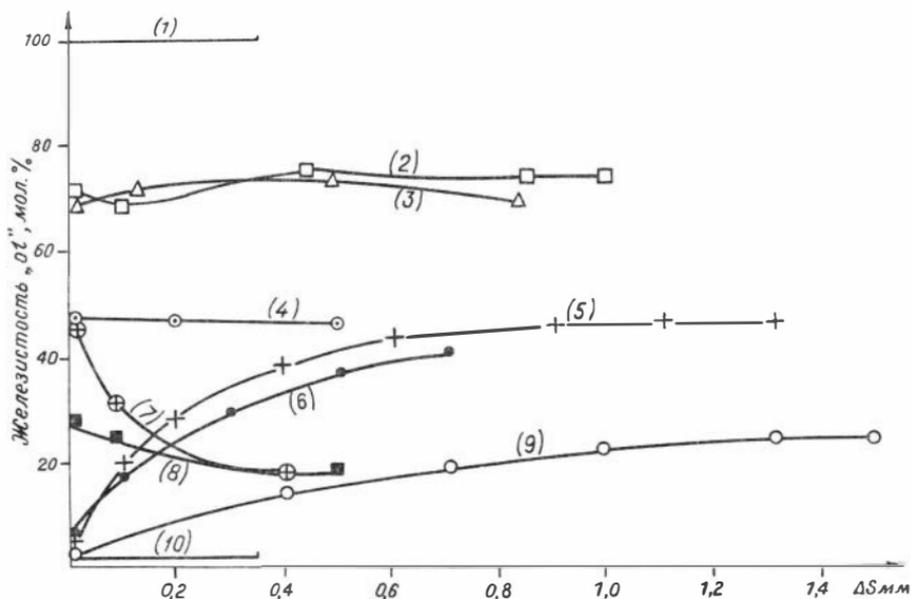


Рис. 3. Железистость синтезированного оливина вдоль направления роста

1, 10 — синтез в титановых контейнерах; 4-7, 9 — синтез в контейнерах из стали IX18Ni10T; 2, 3, 8 — перекристаллизация в контейнерах из IX18Ni10T

железом (до 75% фаялита). Максимальное содержание второй по количеству примеси — никеля не превышает 1,5 мол. % (в пересчете на Ni_2SiO_4). Содержание железа и никеля в нарастающем материале различно для конкретных условий опыта.

Во всех случаях, относительно быстро, на протяжении 0,5-1 мм железистость нарастающего оливина приближается к постоянной для конкретных условий опыта величине. Так как отношение Mg/Fe в оливине зависит от отношения Mg/Fe в растворе (а для хлоридных растворов эта зависимость экспериментально определена Шульеном и др., можно предположить, что постоянство состава оливина связано с установлением равновесных Mg/Fe отношений в используемых для выращивания галогенидных растворах.

При синтезе в титановых контейнерах содержание железа в

нарастающих слоев в пределах точности метода остается постоянным.

Результаты проведенных экспериментов по выбору условий кристаллизации позволяют считать галогенидные водные растворы перспективными в качестве среды для выращивания однородных по химическому составу оливинов различной железистости [2].

6. Габитус кристаллов оливина

При выращивании кристаллов оливина важной характеристикой, могущей нести генетическую информацию об условиях его образования в природе, является морфология его кристаллов*.

Нами было проведено морфологическое изучение оливина различного состава от форстерита (Fo) до фаялита (Fa), полученного разными методами в гидротермальных условиях. Чистый фаялит синтезирован как в хлоридных, так и фторидных растворах, тогда как магнийсодержащий оливин не стабилен во фторидных растворах и для его синтеза использовались хлоридные, бромидные, иодидные и нитратные растворы. Как показали эксперименты, в различных условиях синтеза железистость оливина не влияет на преимущественный габитус растущих кристаллов. Для всех составов оливина от форстерита до фаялита характерным является резко анизотропный рост с уплощением по первому пинакoidу (100). Это позволило на примере фаялита провести оценку влияния на габитус оливина соотношения активности Me^{2+} и Si^{4+} в растворе. Для этого использовались как хлоридные, так и фторидные растворы, в которых активность кремнекислоты значительно выше по сравнению с хлоридными растворами**.

Как оказалось, во всех случаях, независимо от состава раствора, источника железа и схемы опыта, общим является анизотропный рост фаялита. Изменения в экспериментах концентрации NH_4Cl в растворе от 2 до 22 мас. %, коэффициента заполнения раствором от 0,5 до 0,7 и градиента температуры также не сказывались на преимущественном габитусе синтезированных кристаллов, как и использование различных минерализаторов: $CaCl_2$, $CrCl_3$, $NiCl_2$, $MnCl_2$, $NaCl_2$, KCl , $MgCl_2$, NH_4Br , NH_4J ,

* Fleet M.E. - *Canad. Mineral.*, 1975, v.13, N 3, p.293-297.

** Балицкий В.С. и др. - В кн.: Тр. Уш совещ. по эксперим. и техн. минералогии и петрографии. М.: Наука, 1971, с. 220-224.

NH_4NO_3 и HCl и изменение pH хлоридных растворов от 9,2 до 3,5 ед. Таким образом, эксперименты по определению габитуса оливина показали, что в использованном температурном интервале 420–560°, плотности флюида (коэффициент заполнения 0,5–0,7) в широком интервале пересыщений (от образования спонтанных кристаллов до очень медленного роста на затравку) на грани с иррациональными индексами) во всех использованных водных растворах общим является резко анизотропный рост. При кристаллизации основных расплавов для кристаллов оливина характерно уплощение по $[010]$ ($c \approx a \gg b$). Флит дает чисто структурную трактовку преимущественному габитусу магматического оливина, объясняя его положением растущих граней по отношению к периодическим цепочкам сильных связей.

Различие при переходе от расплавной кристаллизации к гидротермальной сказывается в изменении самого медленно растущего направления от $[010]$ к $[100]$. При единой структуре и химическом составе причины такого изменения следует искать в изменении среды кристаллизации. В самом деле, основное отличие заключается в наличии водной среды. Причем торможение грани (100) , происходящее независимо от состава минерализатора, можно объяснить лишь свойством самой воды, свободной или находящейся в гидратной оболочке ионов диссоциированных молекул растворителя. Тормозящее действие растворителя выражается обычно в экранизации поверхности растущего кристалла слоем адсорбированных полярных молекул растворителя. Причем большее торможение будет, по-видимому, наблюдаться на гранях с наиболее дифференцированным расположением анионных и катионных слоев, параллельных ростовой поверхности. Если вновь обратиться к структуре оливина, то можно увидеть, что именно по направлению $[100]$ чередуются наиболее дифференцированные анионные (состоящие из O^{2-}) и катионные (состоящие из Si^{4+} , Mg^{2+} и Fe^{2+}) плоскости в кристалле. Исходя из этого можно, вероятно, сделать вывод. Уплощенный по $[100]$ габитус кристаллов оливина, выросших в гидротермальных растворах при изученных параметрах, объясняется экранирующим действием адсорбированных полярных молекул воды на грани (100) , по нормали к которой чередуются наиболее дифференцированные в анионно-катионном отношении слои в кристаллической решетке. Уплощение оливина по $[100]$ исходя из этого, по-видимому, не будет наблюдаться в малополярных растворителях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шурупов Ю.В., Калинин Д.В. О характере растворимости магнезиальных силикатов в связи с выращиванием их монокристаллов. - Геол. и геоф., 1979, № 9, с. 71-74.

2. Шурупов Ю.В., Калинин Д.В. О гидротермальной кристаллизации оливина. - Геол. и геоф., 1981, № 8 (в печати).

В.А.Кляхин, А.С.Лебедев, А.Г.Ильин, В.П.Солнцев

ВЫРАЩИВАНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО БЕРИЛЛА

Развитие начатых в прошлом пятилетии исследований по взаимодействию берилла с гидротермальными растворами [4] позволило разработать методы выращивания разновидностей берилла в кислых растворах сложного состава.

Ниже излагаются некоторые методические вопросы проведения экспериментов, условия изоморфного вхождения ряда элементов в структуру берилла, морфология и свойства выращенных кристаллов изумруда.

I. Методические вопросы

Поиск растворителей для выращивания силикатов сложного состава гидротермальным методом, особенно в кислых растворах, встречает трудности, которые связаны с их слабой растворимостью или инконгруэнтным растворением в большинстве обычно используемых растворителях: кислотах или их солях. При лабораторных исследованиях выращивание берилла и его разновидностей часто проводилось по синтезной схеме, которая отличается от перекристаллизационной исходным составом шихты. При синтезной схеме шихта состоит из смеси соединений, содержащих компоненты берилла, а в исходном растворе может происходить конгруэнтное или инконгруэнтное растворение последнего. При этом удастся выращивать на затравку соединения практически не растворимые в данном растворителе, если в нем растворяются составляющие шихту компоненты. Так, в $5N NH_4Cl$ при $600^{\circ}C$ берилл по синтезной схеме растёт

со скоростью до 0,32 мм/сут. (шихта: оксиды Be, Al, Si). В то же время потеря веса блока берилла равна 0,2 мас. %. Растворение происходит инконгруэнтно с образованием фенакита и хризоберилла. Для сравнения укажем, что в растворе, конгруэнтно растворяющем берилл, в котором скорость роста примерно такая же, растворяется 4 мас. %. Не вдаваясь в детальный разбор достоинств и недостатков той и другой схем роста [6], отметим, что исследования по изоморфным замещениям, получению чистых разновидностей берилла во вкладышах выполнены по синтезной схеме. Методика выращивания кристаллов изумруда для ювелирных целей отработывалась по перекристаллизационной схеме.

При оптимизации параметров кристаллизации на затравочные пластины в лаборатории успешно применен способ введения периодической зональности в растущий кристалл [5]. Она создавалась кратковременными, на 20–40 минут, отключениями электронагревателя печи через определенные интервалы времени. За это время автоклав объемом 200 мл остывает на 40–50°C и затем за 2,5 часа практически выходит снова в режим. В результате в растущем слое возникают ясно видимые невооруженным глазом зоны. Под микроскопом в проходящем свете они наблюдаются в виде рельефных полосок толщиной около 0,025 мм. Способ температурных отметок позволяет с необходимой детальностью за один эксперимент изучить влияние на скорости роста кристалла по всем кристаллографическим направлениям продолжительности цикла выращивания, температуры, температурного перепада, проследить изменение морфологии растущих поверхностей и формы кристалла. В качестве иллюстрации использования способа температурных отметок можно сослаться на рассмотренные ниже исследования зависимости скорости роста кристаллов изумруда от длительности эксперимента при синтезной и перекристаллизационной схемах выращивания, которые были получены в одной серии опытов (рис. 1). Другой пример приведен на рис. 2, где показано изменение морфологии регенерационной поверхности в процессе роста.

Методика проведения экспериментов по выращиванию берилла описана ранее [1,4]. Добавим лишь, что в качестве шихты при синтезной схеме выращивания обычно использовались дробленая керамика BeO (сумма примесей меньше 0,2 вес. %) или реактив BeO марки "ч", белый электрокорунд (фракция 0,5–1 мм) или реактив

Al_2O_3 марки "ч" и "чда", кварц-морион или прокаленная при $500^\circ C$ аморфная SiO_2 марки "чда", остальные реактивы были марок "ч", "чда" и "хч".

Выращенные кристаллы изучались под микроскопом **Ми-2Е** (ГДР, "Карл Цейс") в проходящем и отраженном свете. Микроморфология граней исследовалась с применением метода фазового контраста. Параметры элементарной ячейки определены по дифрактограммам с точностью до $\pm 0,002 \text{ \AA}$. Плотность кристаллов найдена методом уравнивания в тяжелой жидкости [3].

Показатели преломления определены иммерсионным методом на ориентированных пластинах с точностью $\pm 0,001$ или статистически на отдельных зернах. Спектры ЭПР изучены на радиоспектрометре **РЭ-1301** при 77 и 300 К, спектры пропускания - на спектрометре **СФ-8** при 300 К.

2. Исследование скорости роста берилла

Несингулярные регенерационные поверхности затравочных кристаллов берилла в наших экспериментах ограничены гранями призм $\{11\bar{2}0\}$, $\{10\bar{1}0\}$, бипирамид $\{11\bar{2}1\}$ и $\{10\bar{1}1\}$ и пинакоида $\{0001\}$. Изменение их скорости роста в течение эксперимента изучалось вначале путем постановки опытов различной длительности, а позднее - с помощью описанного выше способа создания периодической зональности. Детальные определения скоростей роста выполнены для изумруда. Максимальные скорости роста по наиболее важным

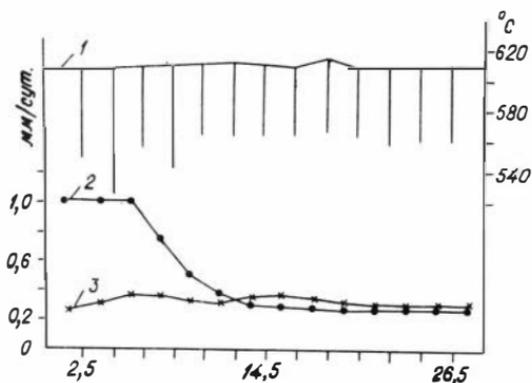


Рис. 1. Зависимость скорости роста кристаллов изумруда от длительности эксперимента

1 - температура нижней части автоклава и ее изменение при краткосрочных отключениях печи; 2 - кривая зависимости скорости роста при исходной оксидной шихте; 3 - то же при берилловой шихте

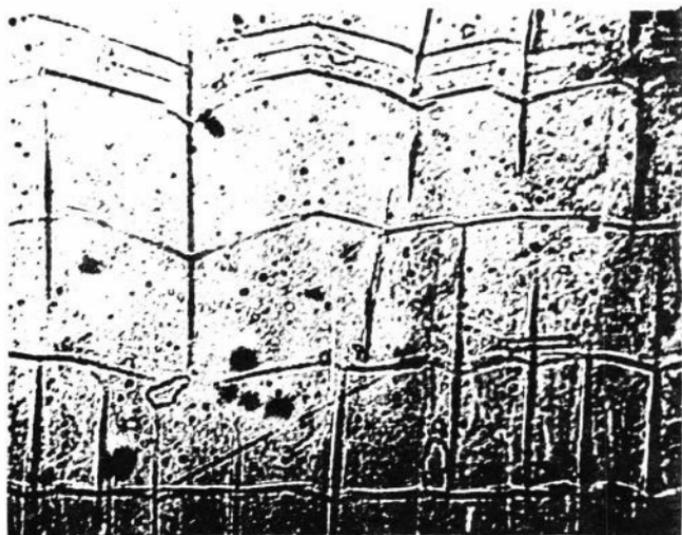


Рис. 2. Изменение рельефа растущей поверхности берилла $\times 50$

кристаллографическим направлениям, полученные путем изучения синхронных зон в пирамидах роста кристаллов (табл. I), показали,

Таблица I
Скорости роста различных граней кристаллов изумруда

Символ грани	Скорость роста, мм/сут	
	Синтезная схема	Перекристаллизационная схема
$\{5.5.\bar{1}0.6\}$	1,05	0,45
$\{11\bar{2}0\}$	0,3	0,1
$\{11\bar{2}1\}$	0,1	0,07
$\{10\bar{1}0\}$	0,04	0,04
$\{0001\}$	0,015	0,02

что перспективными для выращивания кристаллов изумруда ювелирного качества являются наиболее быстро растущие регенерационные

несингулярные поверхности типа $\{5.5.\bar{1}0.6\}$ и вицинальные поверхности, соответствующие реальным граням $\{11\bar{2}1\}$ и $\{11\bar{2}0\}$. В последнем случае растет изумруд более высокого оптического качества.

Сравнительное изучение скоростей роста по синтезной и перекристаллизационной схемам выращивания показало, что при выращивании изумруда путем перекристаллизации берилловой шихты рост идет примерно с постоянной скоростью. При синтезной схеме кристалл растет неравномерно. На рис. 1 показан типичный характер изменения скорости роста регенерационной поверхности $\{5.5.\bar{1}0.6\}$. Высокая скорость в первые 6–7 суток (около 1 мм/сут) в последующие 5–6 суток снижается до 0,3 мм/сут и в дальнейшем не меняется. Такое изменение скорости роста изумруда объясняется тем, что в начальный период рост идет за счет растворения оксидов Be, Al, Si . Происходящее параллельное образование мелкокристаллического берилла на месте шихты приводит постепенно к снижению скорости роста до тех пор, пока в шихте не остается только берилл и дальше рост идет уже по перекристаллизационной схеме.

3. Изоморфные замещения

Разнообразный состав бериллов выражается обобщенной формулой $O_2T_3T'_6T''_6R_n$, где O – алюминий и замещающие его катионы в октаэдрической позиции, T' – бериллий и замещающие его катионы в тетраэдрической позиции, T'' – кремний и замещающие его катионы в тетраэдрической позиции и R – щелочные катионы, молекулы H_2O, CO_2, H_2O_3 и др.*.

Как экспериментально показано [7], ведущим фактором, влияющим на вхождение катионов переменной валентности четвертого периода периодической системы в O и T' позиции, является режим парциального давления кислорода (табл. 2). Большинство этих катионов входит в широком интервале P_{O_2} . Однако концентрация изоморфной примеси, валентность катиона и его положение в структуре определяются P_{O_2} , от которого зависит активность катиона данной валентности в растворе, и присутствием в растворе эле-

*Бабакин В.В., Рылов Г.М., Белов Н.В. – Докл. АН СССР, 1967, т.173, № 6, с. 1404–1407.

Вхождение элементов переменной валентности в структуру берилла в зависимости от P_{O_2}

Катион	Характеристика	Режим P_{O_2}	
		$Fe - Fe_3O_4$	$Fe_3O_4 - Fe_2O_3$ $Cu_2O - CuO$
Cu	Содержание, мас. % Структурная позиция Цвет	До 0,1 Cu_{Be}^+ M^{2+} ; Cu_{Be}^{2+} Бесцветный, слабоголуб.	До 0,3 Cu_{Be}^{2+} Бирюзовый
V	"	До 3,65. Ярко-зеленый	До 0,5 До 0,01 Бесцветный
Mn	"	До 0,38 Mn_{Al}^{2+} Бесцветный	До 0,31 Mn_{Al}^{3+} Светло-розовый до малинового
Fe	"	До 3,54 Fe_{Be}^{2+} , $Fe_{Al}^{2+} + M^{2+}$, Fe_{Si}^{4+} Fe_{Al}^{3+} , $Fe_{Si}^{3+} + M$ Синий, голубой	До 2,25 Fe_{Al}^{3+} , $Fe_{Al}^{2+} + M^{2+}$ Бесцветный
Ni	"	До 0,01 Ni_{Al}^{2+} , Ni_{Al}^{3+} , Ni_{Be}^{2+} Бесцветный	До 0,45 Ni_{Al}^{3+} , Ni_{Al}^{2+} Желто-зеленый

Примечание. Подчеркнутые активные центры определяют окраску берилла.

ментов-компенсаторов, необходимых при гетеровалентных замещениях. В свою очередь, положение катиона в структуре и его валентность определяют цвет берилла, а концентрация катиона необходимой валентности в данном структурном положении - интенсивность цвета (см. табл. 2).

Ниже, по данным изучения ЭПР и оптических спектров, кратко охарактеризованы найденные ионы отдельных металлов и их вклад в окраску берилла [10].

Медь. Cu - содержащие бериллы получены при P_{O_2} , соответствующем магнетит-гематитовому буферу и выше [8]. При меньших значениях P_{O_2} , отвечающих железо-магнетитовому равновесию, медь входит в структуру берилла, но в небольших количествах (0,1 мас. % и меньше). По данным ЭПР, часть ее находится в виде Cu^{2+} в позиции Be^{2+} и характеризуется слабыми полосами поглощения при 750, 920 и 1180 нм (переходы ${}^2\text{B}_1 \rightarrow {}^2\text{A}_1$, ${}^2\text{A}_2$, ${}^2\text{A}_1$), которые окрашивают берилл в слабый голубой цвет.

Исследование γ -облученных бериллов позволяет предполагать, что часть Be^{2+} замещают ионы Cu^{1+} , компенсация зарядов осуществляется щелочными катионами. Повышение P_{O_2} приводит к увеличению концентрации меди. Берилл, образующийся при P_{O_2} , соответствующем куприт-теноритовому буферу, может содержать до 2,2 мас. % Cu^{2+} , замещающих Be^{2+} . Интенсивность окрашивания берилла в зеленовато-голубоватый (бирюзовый) цвет пропорциональна концентрации Cu_4^{2+} [9].

Ванадий изоморфно входит в берилл при режимах P_{O_2} , лежащих в интервале между равновесиями железо-магнетит и магнетит-гематит (см. табл. 2). Парамагнитные центры в нем не обнаружены, а оптический спектр представлен двумя интенсивными полосами с максимумами при 650 (б), 630 (ж) и 435 (б), 415 (ж) нм, связанными с ${}^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2(\text{F})$ и ${}^3\text{T}_1(\text{P})$ переходами ионов $\text{V}_{\text{Al}}^{3+}$. В бериллах, содержащих дополнительно ионы щелочных металлов, по данным ЭПР, установлено небольшое количество ионов $\text{V}_{\text{Al}}^{2+}$.

Марганец входит в заметных количествах (десятые доли мас. %) в структуру берилла во всем изученном интервале P_{O_2} . При режиме P_{O_2} , соответствующем железо-магнетитовому буферу, берилл растёт бесцветным, а выше равновесия магнетит-гематит он приобретает розовую до ярко-малиновую окраску. В спектрах ЭПР бесцветных бериллов наблюдается интенсивный центр $\text{Mn}_{\text{Al}}^{2+}$ и более

слабый центр Mn_{Be}^{2+} , а на спектрах поглощения - слабые узкие полосы с максимумами при 435 и 413 нм. В розовых бериллах интенсивных центров ЭП ионов Mn не обнаружено, а в видимой области спектра поглощения имеется широкая полоса с максимумами при 565, 490 и 540 нм, интенсивность которой коррелирует с общим содержанием Mn в кристалле. Учитывая отсутствие интенсивных парамагнитных центров марганца в розовых образцах наиболее вероятно связать эту полосу с ионом Mn^{3+} [12].

Железо является обычной изоморфной примесью в бериллах, выращенных при всех режимах P_{O_2} (см. табл. 2). Fe -содержащие бериллы, выращенные при режиме P_{O_2} выше равновесия магнетит-гематит, не имели окраски, а ниже этого равновесия были окрашены в голубой и синий цвет. Спектр ЭП бесцветных кристаллов представлен интенсивным Fe_{Al}^{3+} центром, а в спектре поглощения имеются слабые пики при 375 (η), 430 (η, δ) нм и слабая широкая полоса при 575 нм (переходы ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(D)$, 4A , ${}^4E(G)$ и ${}^4T_2(G)$ ионов Fe_{Al}^{2+} соответственно). В берилле с изоморфной примесью щелочных металлов дополнительно наблюдаются широкие полосы при 835 и 970 (η) нм, обусловленные ионами Fe_{Al}^{2+} . Однако, даже при содержании Fe_{Al}^{2+} до 0,3-0,5 мас. % берилл оставался бесцветным.

В Fe -содержащих бериллах, окрашенных в голубой и синий цвет, по данным ЭП, отмечены ионы Fe_{Al}^{3+} , Fe_{Be}^{2+} и Fe_{Si}^{3+}/M^{+} . Спектры оптического поглощения представлены интенсивными полосами с максимумами при 820 (δ), 2050 (κ) нм, обусловленными ${}^5A_1 \rightarrow {}^5B_1$, 5B_2 и 5B_3 переходами ионов Fe_{Be}^{2+} , слабыми полосами Fe_{Al}^{2+} (835 и 970 (κ) нм) и двумя полосами при 700 и 950 (κ) нм, отнесенными к ${}^5A' \rightarrow {}^5A'$, ${}^5A'$ переходам иона Fe^{4+} , замещающего Si^{4+} . Наибольший вклад в синий цвет дают ионы $Fe^{4+} \rightarrow Si^{4+}$. Роль же ионов $Fe^{2+} \rightarrow Be^{2+}$ значительно меньше. Так как отмеченные ионы в низкосимметричных тетраэдрических позициях имеют большие молярные коэффициенты поглощения ($\epsilon \sim 100-200$), то для получения интенсивной окраски достаточно присутствия их в небольшом количестве.

Кобальт. Возможность вхождения Co при различных P_{O_2} не изучалась. По данным ЭП, в гидротермальном Co -содержащем берилле, полученном при P_{O_2} , соответствующем равновесию куприт-тенорит, наблюдаются ионы Co_{Al}^{2+} , Co_{Be}^{2+} . Спектр поглощения представлен рядом широких полос в области 400-2600 нм. Co_{Al}^{3+} практически не дает вклада в окраску образца (широкая полоса в

области 900–1100 нм в π -поляризации за счет перехода ${}^5E_{\text{осн.}} \rightarrow {}^5E_{\text{возб.}}$. $\text{Co}_{\text{Al}}^{2+}$ ответственен за фиолетовую (\mathcal{X} – поляризованная полоса с максимумом при 560 нм) и желтую (\mathcal{G} – поляризованная полоса при 450 нм) окраски. $\text{Co}_{\text{Be}}^{2+}$ приводит к появлению голубой окраски (широкая полоса при 645 нм – переход ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$). Суммарная фиолетово-красная окраска зависит от относительного содержания $\text{Co}_{\text{Al}}^{2+}$ и $\text{Co}_{\text{Be}}^{2+}$.

Никель в заметном количестве (больше 0,1 мас %) появляется в берилле при значении P_{O_2} , находящихся выше равновесия никель-бунзенит. Их желто-зеленая окраска, по данным изучения спектров оптического поглощения, обязана $d-d$ переходам ионов $\text{Ni}_{\text{Al}}^{3+}$ и $\text{Ni}_{\text{Al}}^{2+}$. Сильный плеохроизм Ni -содержащих бериллов от зеленовато-желтого при E_{IC} (\mathcal{G} -поляризация) до синего при E_{IC} (\mathcal{X} -поляризация) связан с соответствующими максимумами при 460 нм и 590 нм, которые обусловлены переходами ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4E(F)$ и $\rightarrow {}^4A_2(F)$ ионов $\text{Ni}_{\text{Al}}^{3+}$. Ионы $\text{Ni}_{\text{Al}}^{2+}$ снижают анизотропию окраски бериллов благодаря заметным полосам поглощения при 395 (\mathcal{G}), 454 (\mathcal{X}) нм (переход ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(P)$) и 720 (\mathcal{X}), 760 (\mathcal{G}) нм (переход ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(F)$). Соотношение $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ в выращиваемых кристаллах увеличивалось при снижении P_{O_2} . Оно также коррелирует с содержанием щелочных катионов, вхождение которых компенсирует избыток положительных зарядов: $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + R$. В небольшом количестве Ni^{2+} замещает Be^{2+} . Он проявляется в виде полос поглощения при 650, 800 нм в видимой части спектра и 1520 нм в ИК области. Однако интенсивность этих полос невелика по сравнению с полосами, даваемыми $\text{Ni}_{\text{Al}}^{2+}$ и $\text{Ni}_{\text{Al}}^{3+}$, и их влияние на окраску образца практически не проявляется.

Таким образом, в условиях режима P_{O_2} , близких к смене валентности ионов данного элемента, в берилл может входить заметное количество примесных элементов в позиции Al , Be , Si с валентностью, соответствующей структурному атому. Щелочные катионы, наоборот, приводят к понижению валентного состояния примесных катионов, что, как правило, влияет на окраску берилла.

До сих пор дискуссионным является вопрос об условиях вхождения щелочных катионов и H_2O в берилл. Пересчет на формулу химических анализов выращенных бериллов [16] показал, что изоморфные замещения с участием щелочных катионов имеют достаточно сложный характер и не укладываются в схемы, обычно приводимые в

литературе: $Be^{2+} \rightarrow Li^{+} + (R^{+} + H_2O)$ или $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+} + (R + H_2O)$. Так, содержание щелочных катионов часто не соответствует содержанию Li и Mg, как это должно следовать из приведенных выше схем изоморфных замещений. Более того, щелочные катионы могут входить в заметных количествах в структуру берилла, когда нет ни Li, ни Mg, ни дефицита Be. При этом они компенсируют дефицит положительных зарядов, возникающий при изоморфных замещениях типа $3Be^{2+} \rightarrow 2Li^{+} + Si^{4+}$, $Si^{4+} \rightarrow Be^{2+} + 2R^{+}$, $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+} + R^{+}$.

Изучение ИК спектров бериллов позволило установить, что щелочные катионы по-разному влияют на колебательный спектр H_2O [16]. Li и Na оказывают наиболее сильное ориентирующее и поляризирующее действие на H_2O . Ориентирующее и поляризирующее влияние K, Rb и Cs выражено значительно слабее. Это согласуется с данными Хавторна и Черни*, что Li и Na располагаются в каналах в плоскости колец Si_6O_{18} (2в позиция), а Cs, также как и H_2O , (и, по-видимому, K и Rb) — между кольцами (2а позиция). Отсутствие прямой зависимости между содержанием Li и параметром элементарной ячейки "с" подтверждает, что не весь Li идет в позицию T', а часть его может входить в каналы в качестве компенсатора.

Анализ параметров сверхтонкого взаимодействия радиационных центров спектров ЭПР [11] указывает на присутствие нитратных радикалов в каналах внутри колец Si_6O_{18} некоторых гидротермальных бериллов.

Сравнение максимальных концентраций катионов в гидротермальном и природном бериллах [7] показывает, что максимальные концентрации Mg, Li и Na, встреченные в природном берилле, не достигнуты. Экспериментально подтверждена возможность вхождения заметных количеств K и Rb в структуру берилла. В специфических условиях, при поступлении в гидротермальный раствор из окружающих пород Ni, Cu или Co, можно ожидать образование берилла с большим содержанием этих элементов. В синтетическом гидротермальном берилле достигнуты концентрации Ni до 1,28, Cu до 3,82 и Co до 1,08 мас.%. Особо следует отметить, что Ca не удалось ввести в синтезированный берилл, хотя по литературным данным, содержание CaO в природном берилле может достичь 2,5–3,98 мас.%.

* Hawthorne F.C., Cherny P. —Canadian Mineral., 1977, v.15, N3, p. 414–421.

4. Морфология выращенных кристаллов берилла

4.1. Ограничение кристаллов. Спонтанные кристаллы гидротермального берилла, как и кристаллы природного происхождения, не подвергшиеся регенерации, обычно ограничены призмой $\{10\bar{1}0\}$ и базопинакоидом $\{0001\}$, что свидетельствует о сохранении сильной анизотропии скоростей роста этих граней относительно всех прочих более быстрорастущих поверхностей.

Исследование процесса регенерации сферических и плоских затравок берилла показало, что в результате быстрого полицентрического роста регенерационных поверхностей несингулярного типа и вицинальной ориентации, которыми являются грани второй призмы $\{11\bar{2}0\}$ и бипирамид $\{11\bar{2}1\}$ и $\{10\bar{1}1\}$, затравки ограничены наиболее гладкими сингулярными гранями призмы $\{10\bar{1}0\}$, пинакоида $\{0001\}$ и бипирамиды $\{10\bar{1}1\}$. Последняя по своим свойствам является промежуточной между сингулярными гранями и гранями вицинального типа. Развитие граней, несмотря на сильную анизотропию роста, в значительной мере определяется кристаллографической ориентировкой затравки. При росте быстрорастущих поверхностей регенерационного типа развиваются грани, расположенные под минимальным углом к плоскости затравки и в плоскости, перпендикулярной затравке. Так, пластина, выпиленная в плоскости $\{5.5.\bar{1}0.6\}$, приобретает форму усложненного параллелепипеда, который преимущественно образован гранями $\{10\bar{1}1\}$ и $\{10\bar{1}0\}$.

Если изменение условий кристаллизации меняет соотношение скоростей роста сингулярных граней, то изменяется габитус кристаллов. Экспериментально показано, что температура кристаллизации и изоморфная примесь Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , K^+ , Na^+ не оказывают заметного влияния на габитус кристаллов берилла. Они имеют призматическую форму с отношением $c : a = 1 + 2$. Образование кристаллов сплюснутого габитуса происходит в присутствии Rb^+ , Cs^+ или Li^+ , когда последний занимает Т позицию, а также при дефиците Si.

Изоморфное вхождение Mg^{2+} и Fe^{2+} в О позицию приводит к удлинённому габитусу [15].

В кристаллах, имеющих сплюснутый габитус, отмечается дефицит кремния по отношению к кристаллам изометрического и удлинённого габитуса, отличающихся стехиометрическим составом или из-

бытком кремния.

4.2. Морфология растущих поверхностей. Затравочные поверхности берилла несингулярного типа, обладающие слишком большой поверхностной энергией, во всех изученных системах оказались неустойчивы. В процессе роста изумруда из гидротермальных растворов они перестраиваются с образованием макроступенчатой структуры, представленной комбинацией поверхностей вицинального типа с индексами $\{20\bar{2}1\}$, $\{30\bar{3}1\}$, $\{12\bar{3}1\}$, $\{40\bar{4}1\}$, $\{50\bar{5}1\}$, $\{13\bar{4}1\}$, $\{14\bar{5}1\}$, $\{23\bar{5}2\}$, $\{25\bar{7}2\}$, $\{35\bar{8}3\}$. Исследование морфологии этих поверхностей свидетельствует о том, что они растут слоисто-нормальным механизмом со скоростью 0,2–1,0 мм/сут в смешанной или диффузионной области, где скорость роста лимитируется диффузией ростовых единиц к поверхности кристалла через адсорбционный слой.

На регенерационных поверхностях вицинального типа, представленных гранями бипирамид $\{10\bar{1}1\}$, $\{11\bar{2}1\}$ и призмы, присутствуют два характерных типа акцессориев роста: полигональные пирамиды, имеющие отчетливо выраженное макростроение и конусы с микростроением или ячеистым строением. Переход от слоистых акцессориев к поверхностям ячеистого строения наблюдается при увеличении скоростей роста вицинальных граней, он отражает довольно дискретный переход от спирально-слоистого механизма роста к нормальному. По-видимому, последний механизм кристаллизации мог бы обеспечить скорость роста, приближающуюся к скорости роста поверхностей несингулярного типа. Однако в изученных растворах он работает нестабильно, о чем свидетельствует периодическое падение скорости роста, сопровождающееся сглаживанием рельефа.

Скорости роста сингулярных граней призмы $\{10\bar{1}0\}$ и базопинакоида $\{0001\}$ в реализуемом диапазоне физико-химических условий меняются незначительно (от 0,001 до 0,02 мм/сут).

Акцессории роста на сингулярных гранях $\{1010\}$ и $\{0001\}$ представлены пологими пирамидами, отражающими симметрию грани и имеющими слоисто-спиральное строение. При увеличении скорости кристаллизации происходит утолщение слоев спиралей, а их форма изменяется от полигональной к округлой. При максимальных пересыщениях, достигаемых в гидротермальных условиях, на сингулярных гранях изумруда начинается ориентированное оседание мелких спонтанных кристаллов, которые являются новыми центрами за-

рождения спиралей.

Микроморфологическое исследование кристаллов берилла показало, что основным механизмом роста его сингулярных и вицинальных граней является слоисто-спиральный. Главный фактор, обуславливающий появление спиралей на гранях гидротермальных кристаллов, — осаждение на растущие поверхности инородных частиц или мелких спонтанных кристалликов берилла. В этом случае возникает несколько спиралей противоположных знаков, генерирующих последовательные замкнутые петли [13, 14].

Таким образом, микроморфология вицинальных и гладких граней определяется их скоростью роста. При малых скоростях фигуры роста в виде усеченных пирамид отражают симметрию грани. Увеличение скорости роста приводит к постепенному округлению спиралей роста и образованию конусов.

4.3. Внутреннее строение. Исследование выращенных кристаллов под микроскопом показало, что они имеют отчетливо выраженное секториальное строение, отражающее некоторые особенности протекания процесса кристаллизации и механизма роста различных поверхностей. Сектора роста регенерационных поверхностей являются областями автономного роста акцессориев, которые в процессе геометрического отбора стремятся приобрести субпараллельную ориентацию. Напряжения на границе сочленения отдельных субиндивидов служат причиной появления оптических неоднородностей, совпадающих с поверхностями продвижения входящих углов растущей поверхности. Сектора роста сингулярных и вицинальных граней, растущих слоисто-спиральным механизмом, более однородны. Все сектора имеют зональное строение, которое подчеркивает изменение формы и размеров отдельных субиндивидов в процессе роста (см. рис. 2). Зональность связана с изменением состава отлагающегося берилла, и прежде всего с неравномерным входением Cr , Fe , Ca , Ni и, соответственно, изменением показателей преломления и цвета синхронно образующихся зон. По масштабу проявления выделяется макро- и микрizonaльность. Макрizonaльность обычно хорошо видна невооруженным глазом и связана с контролируемым или неконтролируемым изменением температуры. Если изменение температурного режима превышает $20^{\circ}C$, то может происходить переограничение субиндивидов растущей регенерационной поверхности с последующим этапом геометрического отбора. Макрizonaльность

наблюдается во всех секторах регенерационного роста в проходящем свете при диафрагмировании источника освещения, иногда она проявляется на поверхности скола в виде стдельных макроступенчатых террас.

Причина периодического изменения концентрации элементов-примесей в растущем слое не ясна. Это могут быть периодические колебания температуры раствора или ритмичность захвата элементов-примесей по мере их накопления на фронте кристаллизации.

4.4. Макродефекты. Помимо оптической неоднородности, вызванной зональным отложением берилла, кристаллы имеют дефекты в виде отдельных трещин и включений посторонних фаз. Наиболее крупные трещины обычно рвут кристалл перпендикулярно поверхности роста или по отдельности (спайности) по $\{0001\}$ и $\{10\bar{1}0\}$ и образуют систему субпараллельных трещин. В секторе роста сингулярной грани призмы ряда кристаллов проявляется сеть тонких взаимоперпендикулярных трещин по направлениям спайности.

По генезису трещины можно разделить на: а) унаследованные от исходного затравочного кристалла, б) образовавшиеся из-за напряжений на границе сочленения нарощего слоя с затравкой, секторов и зон вследствие несоответствия параметров элементарной ячейки, в) связанные с включениями посторонних фаз при различии коэффициентов объемного расширения. Разрядка напряжений в кристалле с образованием трещин может происходить на любой стадии выращивания и продолжаться после окончания роста при комнатной температуре. В трещины, образующиеся в процессе роста кристалла, при их раскрытии затягивается маточный раствор, и они стремятся закрыться за счет быстрого дендритного роста, который приводит к дефектам в виде мутных зон неправильной формы с мнимо-вторичными газовой-жидкими включениями. При благоприятных условиях они разветвляются и постепенно исчезают. Их выход на поверхность растущей грани проявляется цепочкой активных центров кристаллизации.

При залечивании происходит частичное ограничение поверхности вакуоли быстрорастущими гранями отрицательного кристалла, приближающимся к граням призмы $\{11\bar{2}0\}$ и дипирамиды $\{11\bar{2}1\}$. Включения трехфазовые. Помимо жидкости и газового пузырька в них присутствуют прозрачные неправильной формы кристаллики соли, легко растворяющейся при нагревании. Твердые включения представлены

преимущественно гематитом и хромитом. Реже встречаются кристаллики фенакита, берtrandита и присыпки фтортопаза.

5. Химический состав и свойства гидротермального изумруда

Физические свойства природных изумрудов характеризуются большим разнообразием, которое определяется особенностями их химического состава. К сожалению, полная характеристика изумрудов ряда месторождений отсутствует.

Поэтому данные по плотности, показателям преломления, параметрам элементарной ячейки зачастую не удается увязать с особенностями их химического состава.

В таблице 3 приведена характеристика химического состава и свойств выращенных гидротермальных изумрудов. По химическому составу наш гидротермальный изумруд относится к слабощелочным бериллам, в которых примесные катионы (за исключением щелочных металлов) преимущественно замещают Al в октаэдрических позициях. Это приводит к заметному увеличению параметра "a" элементарной ячейки при высоком содержании Fe и Ni. Вхождение в структуру щелочных катионов и воды повышает их плотность и показатели преломления по сравнению с флюсовыми изумрудами.

Сравнение геммологических характеристик выращенных и природных изумрудов приведено в таблице 4 (данные взяты из обзора геммологической ассоциации Японии, любезно представленного фирмой "Искра индастри Ко. Лтд", Япония через Лицензинторг).

Плотность и показатели преломления нашего гидротермального изумруда совпадают с минимальными величинами, приводимыми для природных изумрудов, в частности для знаменитых сине-зеленых изумрудов месторождения Чивор, Колумбия.

Спектры поглощения малопримесных гидротермальных изумрудов, выращенных в контейнерах из благородных металлов, в видимой области близки к спектру природного изумруда с Урала [2]. Они представлены двумя широкими полосами поглощения с максимумами при 420 и 640 нм для EIIС и 440 и 600 нм для EIС с острыми $R_{1,2}$ и R'_{1-3} линиями (рис. 3). В кристаллах, выращенных непосредственно в стальном автоклаве, кроме отмеченных полос, связанных с Cr_6^{3+} , наблюдаются узкие пики при 375 и 430 нм (EIС), обязанные замещению $Al_6^{3+} \rightarrow Fe_6^{2+}$, а также дополнитель-

Химический состав и свойства выращенных изумрудов

Компоненты	А-165		А-152		А-26		А-1		А-2	
	мас %	К	мас %	К	мас %	К	мас %	К	мас %	К
SiO ₂	65,28	5,96	65,85	5,96	65,40	6,02	65,20	5,96	65,05	5,96
Al ₂ O ₃	18,68	2,01	18,50	1,97	16,88	1,83	16,43	1,77	17,20	1,86
Fe ₂ O ₃	0,14	0,01	0,22	0,01	1,26	0,09	2,88	0,20	2,04	0,14
Cr ₂ O ₃	0,35	0,02	0,59	0,04	0,36	0,02	0,40	0,03	0,22	0,01
BeO	13,82	3,03	14,00	3,04	13,27	2,93	13,73	3,02	13,63	3,00
NiO					0,34	0,02	0,27	0,02	0,30	0,02
MnO					0,06	0,005				
CuO	0,01				0,82	0,06	0,01			
K ₂ O			0,05							
Na ₂ O	0,04	0,01	0,1	0,02	0,15	0,02	0,05	0,01	0,06	0,01
Li ₂ O	0,04	0,01			0,18	0,07	0,12	0,04	0,015	0,06
n.n.n.	1,24	0,38	1,35	0,41	1,08	0,99	1,16	0,35	1,06	0,32
Σ	99,60		100,44		99,31		100,25		99,71	
α, Å	9,212		9,213		9,227		9,232		9,225	
c, Å	9,193		9,192		9,188		9,190		9,194	
η _o	1,571		1,572		1,582		1,581		1,578	
η _e	1,565		1,566		1,576		1,576		1,572	
D, г/см ³	2,683		2,687				2,702		2,692	

Примечание. Химические анализы выполнены О.А.Козьменко и О.Н.Торяник. Параметры элементарной ячейки определены В.С.Павлюченко. К - формульные коэффициенты.

Геммологические свойства выращенных и природных изумрудов

Свойства	Флосовый (Джилль- сон, Чатам)	Гидротер- мальный (ИГИГ СО АН СССР, сталь- ной авток- лав)	Природный (Урал, СССР)	Природный (Чивор, Колумбия)
Плотность, г/см ³	2,65	2,67-2,70	2,72-2,74	2,69
No	1,563	1,578	1,588	1,577
Ne	1,560	1,572	1,581	1,571
Ne-No	-0,003	-0,006	-0,007	-0,006
Включения	Залечен- ные тре- щины с дендрит- ными вклю- чениями флоса	Двух- и трех- фазные вклю- чения, включения гематита	Трехфазные включения, включения актинолита и биотита	Трехфазные включения кристаллов пирита
Флуоресцен- ция при 3650 Å*	Ярко- красная	Отсутствует	Слабая темно-красная, иногда желтовато-зеле- ная и темно-зеленая	
Цвет через фильтр Челси*	Светло- красный или жел- тый	Светло- зеленый (ось С), красный (ось а)	Темно-красный или розовый	

* Ряд изумрудов из Индии, ЮАР, Танзании не флуорисцирует и не реагирует на фильтр Челси.

ные полосы с максимумами при 410 нм, 460 нм (E1C) и при 600 нм (E1C), характерными для Ni_6^{3+} . В ближней ИК области спектр поглощения этих кристаллов для E1C имеет достаточно интенсивную полосу в области 810 нм, которая приписывается нами $d-d$ переходу $Fe^{2+} \rightarrow Al_6^{3+}$ и всегда присутствует в природных изумрудах*.

При диагностике изумрудов интересную информацию дают спектры в области валентных и деформационных колебаний H_2O , которая по отношению к структуре берилла является конституционной и мо-

*Wood D.L., Nassau K. -Amer. Mineral., 1968, v.53, N 5-6, p.777-800.

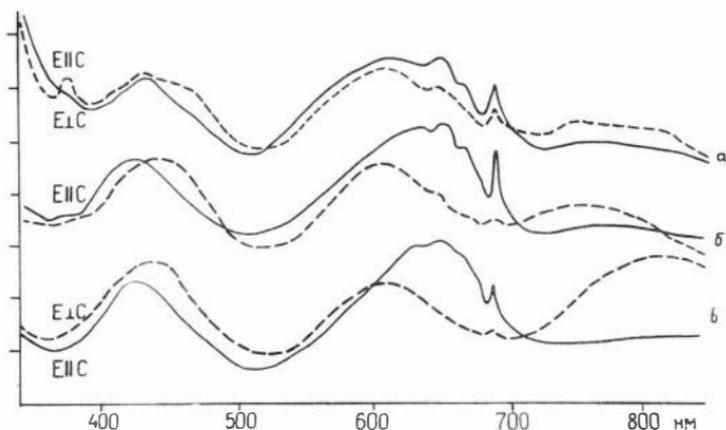


Рис. 3. Спектры поглощения кристаллов хрсмсодержащего изумруда в видимой области: а — изумруд, выращенный в стальном автоклаве; б — то же, в Pt контейнере; в — изумруд из месторождения Изумрудные копи (Урал)

жет менять свою ориентацию под действием электростатического притяжения катионов щелочных металлов. Согласно исследованиям Д. Вуда и К. Нассау* в берилле имеется два типа воды: молекулы H_2O , не поляризованные щелочами, с осью симметрии, перпендикулярной к L_6 — I тип, и молекулы H_2O , переориентированные под действием близлежащего щелочного катиона так, что их ось симметрии параллельна L_6 — II тип. Эти различия в положении и частотах колебаний молекул H_2O отчетливо видны в ближней ИК-области (1700–2000 нм) спектров поглощения кристаллов изумруда и позволяют легко отличить флюсовые и бесщелочные гидротермальные синтетические изумруды от природных (рис. 4). В отличие от бесщелочного гидротермального изумруда Линде, в котором присутствует только I тип H_2O , наши образцы имеют оба типа воды, как и умеренно щелочные природные изумруды.

* Wood D.L., Nassau K. — Amer. Mineral., 1968, v.53, N 5-6, p. 777-800.

6. Геологическое приложение

Главный выход в геологию исследований по выращиванию минералов – критерии для реконструкции условий и особенностей кристаллизации конкретного кристалла по совокупности особенностей его физических свойств, внутреннего строения и химического состава. Сейчас делаются первые шаги в этом направлении. Ниже рассматриваются зависимости отдельных свойств берилла от условий кристаллизации, которые были получены нами при изучении синтетических и природных бериллов.

1. Изучение характера изоморфного вхождения элементов четвертого периода периодической системы позволяет оценивать режим P_{O_2} среды (табл. 2). При этом, по данным химического анализа и спектроскопического исследования, находится соотношение концентраций разновалентных катионов в определенных структурных позициях. Для природного берилла наибольший интерес представляют соотношения $Mn_{Al}^{2+}/Mn_{Al}^{3+}$ и $Fe_{Al}^{2+}/Fe_{Al}^{3+}$.

2. Ряд характерных для природного берилла ЭПР и оптически активных центров (Fe_{Si}^{3+}/H^+ , CO_3^- , NO_2^- , NO_3^- и др.) появляется в синтетических образцах только после их γ -облучения [II]. Поэтому правомерно предположение, что они возникают в природном берилле при радиационном воздействии окружающей породы или микропримеси радиоактивных элементов. В пользу этого говорит и то, что ассоциирующие с ним дымчатый кварц и морион также имеют радиа-

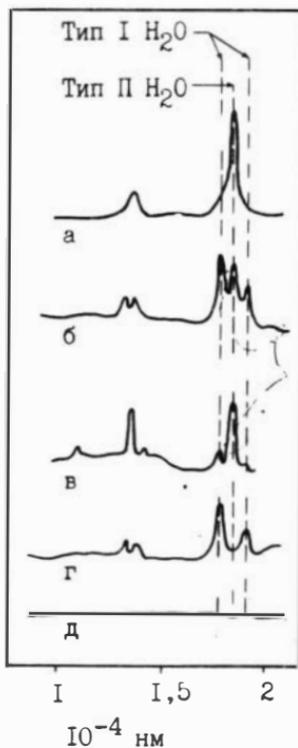


Рис. 4. Спектры по поглощения изумруда в ближней ИК области: а – природный сильно щелочной изумруд; б – природный слабо щелочной изумруд; в – синтезированный нами изумруд; г – гидротермальный изумруд Линде; д – флюсовый изумруд

ционные центры окраски^ж. Сразу же находит логичное объяснение противоречие между присутствием в берилле Волыньских пегматитов центров желто-зеленой окраски, устойчивых ниже 200–300°C, и данными о более высокой температуре их образования, так как желто-зеленая окраска появляется при γ -облучении аквамарина^{жж}.

3. Экспериментально доказана возможность вхождения больших количеств K и Rb в структуру берилла (до 2,03 мас.% K₂O и 2,16 мас.% Rb₂O). Их максимальные содержания были получены при отсутствии в системе Li. Следовательно, изоморфизм не обязательно должен отвечать схеме $Be^{2+} \rightarrow Li^+ + R^+$ ^{жжж}.

Не подтверждается мнение Т.А.Соседко и В.А.Франк-Каменецкого^{жжжж}, что причина малых содержаний K и Rb в природном берилле связана с кристаллохимическими особенностями берилла. Она должна быть связана с геохимической обстановкой в процессе кристаллизации и, по-видимому, зависеть от активности K и Rb в минералообразующей среде.

4. Для изученных интервалов температуры и давления не прослеживается прямая корреляция между содержанием щелочных катионов в растворе и растущем берилле. Вхождению щелочных катионов в структуру способствует дефицит Si⁴⁺ по отношению Be^{2+} и Al³⁺. Щелочные катионы компенсируют избыток отрицательных зарядов, возникающих при замещениях $Si^{4+} \rightarrow Be^{2+} + 2R^+$, $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+} + R^+$ [16].

5. На природном материале подтверждается экспериментально установленное влияние Mg и Cs на габитус кристаллов берилла. В частности было показано [15], что центральная часть зональных кристаллов аквамарина и гелиодора Шерловой горы росла только гранью пинакоида, и она содержит до 0,15 мас.% Mg. На заключительной стадии интенсивно росли грани призмы. Соответственно в берилле 2-й стадии исчезает Mg и появляется Cs (до 0,11 мас.%). При совместном присутствии Mg и Cs решающее влияние на габитус

ж Леммлейн Г.Г. Секториальное строение кристаллов. М.: Изд-во АН СССР, 1948, с. 40.

жж Самойлович М.И., Цинобер Л.И. и др. - Кристаллография, т. 16, вып. 1, 1971, с. 186–189.

жжж Бакакин В.В., Белов Н.В. - Геохимия, 1962, № 5, с. 420–423.

жжжж Соседко Т.А., Франк-Каменецкий В.А. - В кн.: Минералог. сб. Львов: Изд-во ун-та, 1972, № 26, вып. 2, с. 159–170.

кристаллов оказывает Mg. Такие кристаллы вытянуты по оси L₆.

6. Таким образом, имеющиеся данные свидетельствуют о том, что проявляющиеся в берилле взаимосвязи "минерал-среда" описываются пока еще вероятностно-статистическими, а не динамическими закономерностями и поэтому необходимо дальнейшее экспериментальное изучение зависимости отдельных его свойств от физико-химических параметров кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Букин Г.В., Годовиков А.А., Кляхин В.А., Соболев В.С. О методах выращивания кристаллов изумруда. - В кн.: Рост кристаллов. М.: Наука, 1980, т. XIII, с. 215-223.

2. Ильин А.Г., Кляхин В.А., Павлюченко В.С., Чепурнова Г.А. Физические свойства монокристаллов некоторых разновидностей берилла, выращенных в гидротермальных условиях. - В кн.: Выращивание и исслед. свойств кристаллов бериллиевых минералов. Новосибирск, 1980, с. 3-II.

3. Кляхин В.А., Ильин А.Г. Об определении плотности минералов методом уравнивания в тяжелых жидкостях. - В кн.: Эксперим. исслед. по минералогии. Новосибирск, 1976, с. 63-67.

4. Кляхин В.А., Лебедев А.С., Рагозина Т.П., Родионов А.Я. Поведение берилла в гидротермальных растворах. - В кн.: Физ. - хим. условия процессов минералообразования по теорет. и эксперим. данным. Новосибирск, 1976, с. 82-106.

5. Кляхин В.А. О методе изучения скоростей роста гидротермальных кристаллов. - В кн.: Выращивание и исслед. свойств кристаллов бериллиевых минералов. Новосибирск, 1980, с. 30-34.

6. Кляхин В.А. Сравнительная характеристика перекристаллизационной и синтезной схем выращивания кристаллов. - В кн.: Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре. М.: Наука, ч.2, 1981, (в печати).

7. Кляхин В.А., Шацкий В.С., Лебедев А.С., Павлюченко В.С., Ильин А.Г. Экспериментальное исследование условий вхождения изоморфных примесей в синтетический гидротермальный берилл. - В кн.: X Всесоюз. совещ. по эксперим. и техн. минералогии и петрологии. Киев: Наукова думка, 1981, (в печати).

8. Лебедев А.С., Кляхин В.А. Экспериментальное исследова-

ние условий образования медьсодержащих бериллов в гидротермальных растворах. - В кн.: Эксперим. исслед. по минералогии. Новосибирск, 1976, с. 34-35.

9. Солнцев В.П., Лебедев А.С., Павлюченко В.С., Кляхин В.А. Центры меди в искусственном берилле. - Физ. тверд. тела, 1976, т. 18, с. 1396-1398.

10. Солнцев В.П., Харченко Е.И., Букин Г.В., Кляхин В.А., Лебедев А.С., Лохова Г.Г., Рипинен О.И. Исследование микроизоморфных замещений в природных и синтезированных бериллах. - В кн.: Исслед. по эксперим. минералогии. Новосибирск, 1978, с. 39-53.

11. Солнцев В.П., Кляхин В.А., Лебедев А.С. Радиационно-стимулированные ион-радикалы в берилле. - В кн.: Тезисы докл. на X Всесоюз. совещании по спектроскопии. Свердловск, 1980, с. 46.

12. Солнцев В.П., Харченко Е.И., Лебедев А.С., Кляхин В.А., Ильин А.Г. Центры окраски и ЭПР берилла, активированного марганцем. - Журн. прикл. спектроскопии, 1981, т. 34, в. 1, с. 144-149.

13. Шацкий В.С., Лебедев А.С., Кляхин В.А. Исследование зависимости микроморфологии кристаллов гидротермального изумруда от условий роста. - Тр. Зап.-Сиб. отд. Всес. минерал. о-ва, 1980, в. 8, с. 13-16.

14. Шацкий В.С., Лебедев А.С., Кляхин В.А. Микроморфология кристаллов синтетического гидротермального изумруда. - В кн.: Неоднородность минералов и рост кристаллов. Материалы XI съезда ММА. М.: Наука, 1980, с. 255-261.

15. Шацкий В.С., Лебедев А.С., Козьменко О.А. О причинах изменчивости габитуса кристаллов берилла. - В кн.: Проблемы теоретической и генетической минералогии. Новосибирск: Наука, 1981, с. 161-176.

16. Шацкий В.С., Лебедев А.С., Павлюченко В.С., Ковалева Л.Т., Козьменко О.А., Юдин А.Н., Белов Н.В. Исследование условий вхождения щелочных катионов в структуру берилла. - Геохимия, 1981, № 3, с. 351-360.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БЕРИЛЛИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ В ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ УСЛОВИЯХ

Одним из перспективных методов получения совершенных монокристаллов является метод химических газотранспортных реакций. Эффективность галогенидов в качестве транспортирующих агентов в системах с оксидами Be, Al и Si впервые была показана при синтезе фенакита и виллемита*. Для других бериллиевых минералов литературные данные по кристаллизации из газовой фазы неизвестны. Поэтому исследование переноса Be, Al, Si и ряда элементов переменной валентности в газовой фазе проводилось для решения следующих основных задач:

1. Выявления эффективных транспортирующих агентов для одновременного переноса Be, Al, Si и элементов-хромофоров;
2. Поиска условий мономинеральной кристаллизации берилла и хризоберилла в зависимости от состава шихты и транспортирующего агента, температуры в зоне растворения, градиента температур, давления газовой фазы;
3. Изучения габитуса кристаллов фенакита, хризоберилла и берилла в зависимости от условий кристаллизации;
4. Выращивания кристаллов окрашенных разновидностей берилла и хризоберилла на затравочные кристаллы и исследования их свойств.

I. Методика исследования

Эксперименты проводились в ампулах из кварцевого стекла диаметром 20 мм и длиной 10 см, футерованных слоем пирографита при остаточном давлении 0,1–1 гПа, температурах в зоне растворения (T) 1150–1000°C и градиенте температур (ΔT) 5–130°C. Часть экспериментов выполнена в контейнерах из жаропрочных сплавов при давлении больше 0,1 МПа. В качестве исходных компонентов применялись аморфная SiO₂, различные фракции природного кварца и берилла, электрокорунда, керамики BeO, а также оксиды элемен-

*Соболев Б.П., Новоселова А.В.—Геохимия, 1959, № 1, с. 20–28.

тов-хромофоров и галогениды некоторых металлов. Удельные поверхности оксидов Be, Al, Si и берилла различных фракций определены методом тепловой десорбции Ar в Институте катализа СО АН СССР. Поверхность оксидов (S_{BeO_2} , $S_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, S_{SiO_2}) изменяли количеством оксида в шихте или размером фракции.

Для затравок применялись кристаллы природных и синтетических минералов. Синтезированные кристаллы изучались оптическим, рентгенографическим и ЭПР методами. Для отдельных образцов определен химический состав.

2. Результаты исследований

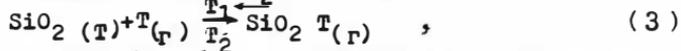
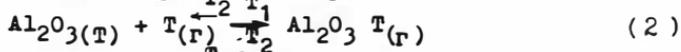
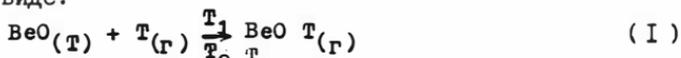
В качестве возможных транспортирующих агентов были изучены различные фторидные и хлоридные соединения.

В результате экспериментов по взаимодействию паров данных соединений с бериллом, оксидами Be, Al, Si и элементов-хромофоров выявлена группа транспортирующих агентов, обеспечивающих одновременный перенос отмеченных компонентов и рост кристаллов фенакита, хризоберилла, берилла, F-бертрандита, F-гопаза, муллита. В системе с серой получена кристаллизация даналита.

Для определения условий мономинеральной кристаллизации берилла и хризоберилла в системе, содержащей одновременно источники Be, Al, Si, построены экспериментальные зависимости выхода продуктов транспортных реакций в зоне роста при разных S_{BeO} , $S_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ и S_{SiO_2} в шихте (рис. 1 а, б, в).

Рост из газовой фазы по механизму транспортных реакций состоит из нескольких стадий: "растворения" исходных кристаллических продуктов при взаимодействии с газообразным транспортирующим агентом, переноса образовавшихся соединений при температурном градиенте за счет диффузии или конвекции и реакций в зоне роста с образованием кристаллических фаз.

Запишем транспортные реакции переноса BeO , Al_2O_3 , SiO_2 в общем виде:



где $\text{T}(\text{Г})$ - газообразные молекулы транспортирующего агента,

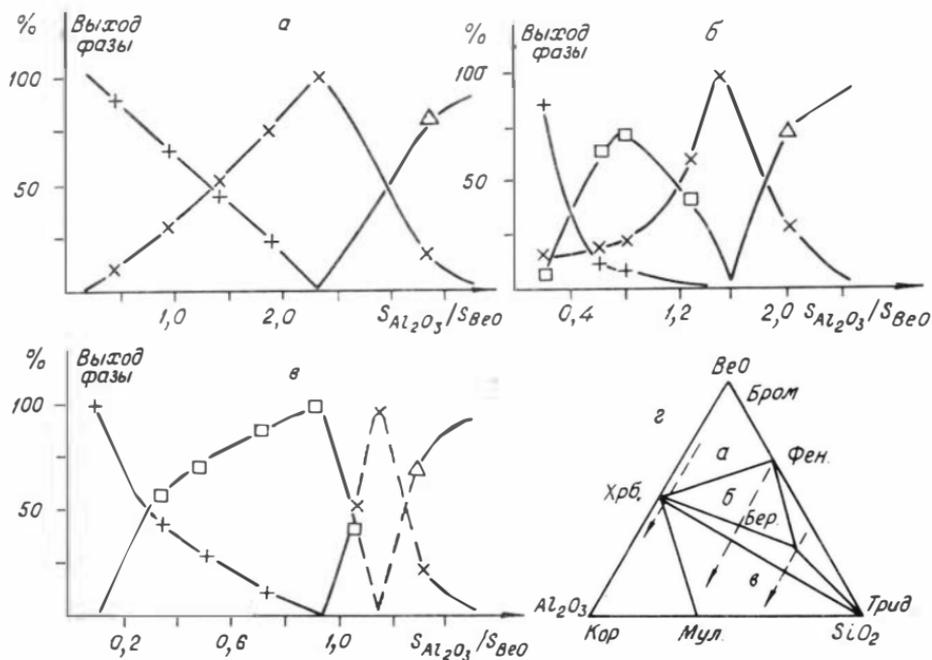


Рис. I а, б, в. Выход продуктов транспортной реакции в зависимости от $S_{Al_2O_3}/S_{BeO}$ и S_{SiO_2} в шихте. Рис. I а - αSiO_2 дополнительно не вводилось, без αSiO_2 ; Рис. I б - $\alpha SiO_2 = 40 \text{ см}^2$; Рис. I в - $\alpha SiO_2 = 400 \text{ см}^2$. Температура шихты 1100°C , $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ (I а, в) и 40°C (I б), $P_{\text{ост}} = 1 \text{ гПа}$. Кварцевые ампулы футерованы пирографитом. Условные обозначения: + - фенакит, х - хризоберилл, □ - берилл, Δ - муллит. Рис. I г - фазовая диаграмма системы $BeO-Al_2O_3-SiO_2$ - транспортирующий агент, построенная для зоны кристаллизации по данным рис. I а, б, в. Пунктирными линиями обозначена смена ассоциаций при изменении $S_{Al_2O_3}/S_{BeO}$ и S_{SiO_2}

T_1 и T_2 - температуры в зоне шихты и зоне роста,
 $BeO(T), SiO_2(T), Al_2O_3(T)$ - газообразные продукты реакции.

Реакции образования фенакита, хризоберилла, берилла, муллита можно составить, комбинируя уравнения 1-3. В этом случае в левой части новых уравнений следует писать не сумму отдельных

оксидов, а соответствующие соединения.

Регулируя $P_{\text{BeO}(T)}$, $P_{\text{Al}_2\text{O}_3(T)}$, $P_{\text{SiO}_2(T)}$ давление соединений элементов-хромофоров изменением поверхности оксидов Be, Al, Si, элементов-примесей и их соотношений в шихте при постоянном ΔT , получаем определенные значения пересыщений ΔP_{BeO} , $\Delta P_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, ΔP_{SiO_2} в зоне кристаллизации, соотношение которых и определяет образование той или иной ассоциации [I].

Экспериментальные зависимости на рис. I а, б, в соответствуют смене стабильных ассоциаций фаз при движении по треугольнику состава системы $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ * и отражают фазовый состав в зоне роста при изменении соотношений ΔP_{BeO} , $\Delta P_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, ΔP_{SiO_2} (точнее масс BeO , Al_2O_3 , SiO_2) (рис. I г).

Увеличение ΔT при фиксированных $S_{\text{Al}_2\text{O}_3}/S_{\text{BeO}}$ и S_{SiO_2} в шихте позволяет регулировать фазовый состав в зоне кристаллизации за счет неодинакового увеличения ΔP_{BeO} , $\Delta P_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, ΔP_{SiO_2} , а следовательно, и их соотношений друг с другом, по уравнениям I-3 (рис. 2).

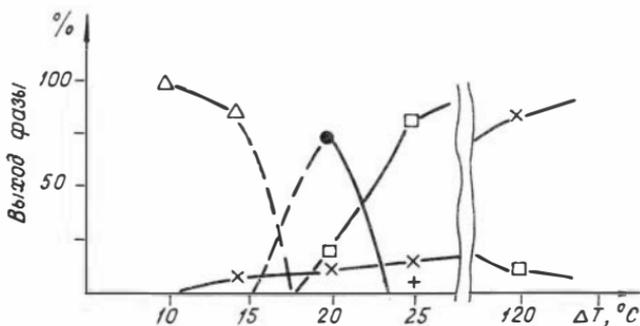


Рис. 2. Смена ассоциаций фаз в зоне роста при постоянном составе шихты в зависимости от ΔT . $S_{\text{Al}_2\text{O}_3}/S_{\text{BeO}} = 1,4$, футерованная пирографитом ампула, температура в шихте (T_I) 1100°C , $P_{\text{ост.}} = 1\text{гПа}$
 □ - берилл, + - фенакит, x - хризоберилл,
 ● - топаз, Δ - муллит

* Burt D.M.-Amer. Mineral., 1978, v.63, N 7-8, p.664-676.

Некоторые из ассоциаций, показанные на рис. 1 и 2, неполные и могут дополняться одной или двумя фазами. Кристаллизация этих соединений происходит только в присутствии затравочных кристаллов из-за недостаточно высокого пересыщения по отдельным компонентам. Спонтанные кристаллы фаз каждой ассоциации образуют в верхней части ампулы зоны с перекрывающимися границами. Ширина всей зоны кристаллизации и отдельных фаз, последовательность расположения фаз, размер и габитус кристаллов отражают величину и соотношение пересыщений по BeO , Al_2O_3 , SiO_2 . Полная ассоциация, в соответствии с диаграммой состояния (рис. 1 г), позволяет приблизительно оценить соотношение ΔP_{BeO} , $\Delta P_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, ΔP_{SiO_2} во время кристаллизации первой фазы по ходу движения газового потока [1].

Изучение габитуса кристаллов фенакита, хризоберилла и берилла в области их монокристалльной кристаллизации позволило построить габитусные схемы для этих минералов (рис. 3).

Габитус кристаллов фенакита, берилла оценивался отношением длины кристалла (l) по L_3 (фенакит) и L_6 (берилл) к его толщине (S), а для кристаллов хризоберилла - степени уплотненности по (100).

Перекристаллизация берилла, фенакита и хризоберилла при низком ΔT (15–20°C) позволила получить габитус кристаллов данных соединений в условиях, близких к равновесным. Конгруэнтное растворение и низкое ΔT обеспечили незначительное отклонение соотношения пересыщений от стехиометрии. Добавление в шихту компонентов в виде оксидов изменяет пересыщение по одному из компонентов в зоне роста. Полученные габитусные схемы экспериментально воспроизводятся при транспорте из отдельных оксидов.

Фенакит - Be_2SiO_4 . Основные габитусные грани: призма (1010) и ромбоэдр (1120). Кристаллы фенакита изометричного габитуса ($l:S=1:1-1,5$) образуются в системе с избытком ΔP_{SiO_2} , а длиннопризматического ($l:S=5-10:1$) - в системах с избытком ΔP_{BeO} относительно стехиометричного $\Delta P_{\text{BeO}} / \Delta P_{\text{SiO}_2}$ (рис. 3а).

Хризоберилл - Al_2BeO_4 . Основные габитусные грани: (100), (010), (011). Толстотаблитчатые по (100) кристаллы хризоберилла призматического габитуса образуются в системе с избытком $\Delta P_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, а сплюснутые по (100) - в системе с избытком ΔP_{BeO} относительно стехиометричного $\Delta P_{\text{BeO}} / \Delta P_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (рис. 3 б).

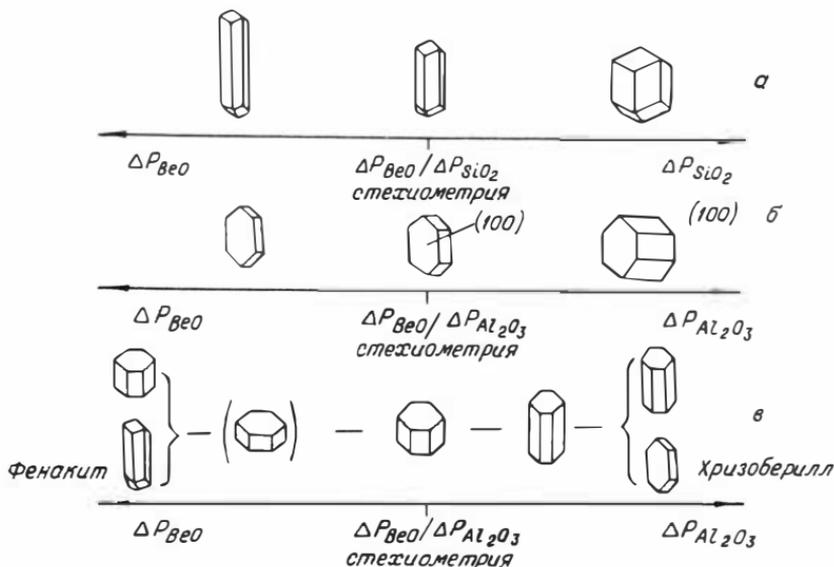


Рис. 3. Схемы изменения габитуса кристаллов фенакита (а), хризоберилла (б) и берилла (в) в зависимости от отклонения состава газовой фазы от стехиометрии данных соединений

Берилл - $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Основные габитусные грани: призма (10 $\bar{1}$ 0) и пинакоид (0001). Полный габитусный ряд берилла получен только в системах без избытка ΔP_{SiO_2} изменением $\Delta P_{\text{BeO}}/\Delta P_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ в зоне роста, от $\Delta P_{\text{BeO}}/\Delta P_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, обеспечивающего рост кристаллов берилла изометричного габитуса (рис. 3 в). Увеличение $\Delta P_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ приводит сначала к мономинеральной кристаллизации призматического берилла (1:S=3-5:1), а затем в ассоциации с хризобериллом пластинчатого габитуса. Кристаллы берилла сплюснутого габитуса (1:S=1:3-5) образуются в системах с некоторым избытком ΔP_{BeO} . При высоком ΔP_{SiO_2} из габитусного ряда выпадает берилл сплюснутого габитуса.

В таблице, построенной по экспериментальным зависимостям, приведенным на рис. 1, показаны схемы зональности и габитус кристаллов берилла, фенакита и хризоберилла при одновременной кристаллизации.

Схемы зональности и габитус кристаллов берилла, фенакита и хризоберилла при различном $S_{Al_2O_3} / S_{BeO}$ и S_{SiO_2} в шихте

Поверхность α - кварца в шихте, см ²	(Берилл) - хризоберилл фенакит	Берилл фенакит (тридимит)	Берилл (тридимит)	Берилл хризоберилл (тридимит)	Хризоберилл (тридимит)	Муллит хризоберилл (тридимит)
α - SiO ₂ в шихте отсутствует		—	—	—		
40		—	—			
400	—					

Увеличение $S_{Al_2O_3} / S_{BeO}$ в таблице слева направо. □ - берилл, + - фенакит, x - хризоберилл, Δ - муллит

Анализ фазового состава полученного при кристаллизации берилла в контейнерах из жаропрочных сплавов при давлении больше 0,1 МПа позволил установить, что для мономинеральной кристаллизации берилла в этих условиях необходимо высокое ΔP_{SiO_2} . Введение в контейнер дополнительного к стехиометрии берилла источника SiO_2 обеспечило эффективный транспорт берилла не только из оксидов Be , Al и Si , но и перекристаллизацию шихты природного берилла.

Наличие метастабильной области ($\sim 5^\circ\text{C}$) дало возможность кристаллизовать берилл, хризоберилл и фенакит на затравки без образования спонтанных кристаллов. Последовательность скоростей роста отдельных граней для данных минералов следующая:

для берилла - $(10\bar{1}1) > (10\bar{1}0) > (0001)$;

для хризоберилла - $(011) > (010) > (100)$;

для фенакита - $(11\bar{2}1) > (10\bar{1}0) > (11\bar{2}0)$.

Линейная скорость роста 0,1 мм/сут при докритических пересыщениях (до образования спонтанных кристаллов) получена на затравке берилла, ориентированной параллельно грани (0001) .

При кристаллизации в контейнерах из кварцевого стекла чистота образующихся кристаллов определяется чистотой исходных реактивов и компонентов, поскольку сам контейнер (кварцевое стекло) посторонних примесей практически не содержит. В таких условиях были выращены и исследованы разновидности берилла и хризоберилла, окрашенные ионами Cr , V , Ti , Co , Ni , Mn , Fe , Cu .

Эпитаксиальный рост хризоберилла на корунде, обнаруженный сначала для зерен корунда в шихте, при дальнейшем изучении этого типа эпитаксии позволил осуществить кристаллизацию окрашенных разновидностей хризоберилла на ориентированные затравки лейкосапфира [1]. Для полученных кристаллов определен полный химический состав, изучено валентное состояние примесей методом ЭПР, проведена корреляция параметров элементарной ячейки и оптических констант от содержания отдельных примесей [1,2].

Кристаллизация бериллиевых минералов методом газотранспортных реакций представляет минералогический и практический интерес. Полученные экспериментальные данные подтверждают предположения об образовании берилла из газовой фазы в пустотах закристаллизовавшихся лавовых потоков. Закономерную смену ассоциаций и зональное расположение отдельных фаз в зоне роста можно при-

менить для анализа зональности **Be**-минерализации в природных месторождениях. Изменение габитуса кристаллов при мономинеральной кристаллизации из газовой фазы или в ассоциациях позволяет строить морфологические ряды фаз и более определенно выявлять причинную взаимосвязь условий роста со свойствами кристаллизующего вещества. Разновидности берилла и хризоберилла, окрашенные ионами только одного элемента-хромофора, представляют интерес для изучения цветовых характеристик и изоморфных замещений.

Стабильность процесса кристаллизации берилла и хризоберилла во времени в контейнерах из жаропрочных сплавов при достаточно высоких скоростях роста затравочных кристаллов позволяет рассчитывать на создание методики выращивания монокристаллов данных соединений из газовой фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Родионов А.Я. Синтез и рост кристаллов хризоберилла в газотранспортных условиях. - В кн.: Выращивание и исследование свойств кристаллов бериллиевых минералов. Новосибирск, 1981, с. 71-79.

2. Родионов А.Я., Павлученко В.С. Кристаллизация окрашенных разновидностей берилла в газотранспортных условиях. - Там же, с. 62-70.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	стр.
Предисловие	3
А.А.Годовиков, В.Э.Дистанов, С.И.Лобанов, В.Г.Ненашев, С.П.Попов, В.К.Чимирев, Ю.А.Чульжанов, М.Г.Чульжанова. Условия выращивания монокристаллов прустита повышенного оптического качества	4
В.А.Маслов. Условия выращивания объемных кристаллов бромеллита	II
В.А.Винокуров, Н.В.Алексеева, Е.Г.Ягофарова, А.Е.Кох, В.С.Геталов. Парателлурит: синтез, выращивание кристаллов и их морфология	15
Д.В.Калинин, Н.Д.Денискина, Л.К.Казанцева, Е.И.Эпова. Синтез благородных опалов	25
Г.В.Букин, В.Н.Матросов, В.П.Солнцев, Е.Г.Цветков. Синтетический хризоберилл	3I
Ю.В.Шурупов. Гидротермальный синтез кристаллов оливина	36
В.А.Кляхин, А.С.Лебедев, А.Г.Ильин, В.П.Солнцев. Выращивание гидротермального берилла	45
А.Я.Родионов, В.Г.Махов. Кристаллизация бериллиевых минералов в газотранспортных условиях	67

Утверждено к печати
Институтом геологии и геофизики СО АН СССР

Технический редактор Н.Н. Александрова

Подписано к печати 23. X. 1981г. МН 15083.
Бумага 60x84/16. Печ. л. 4,75. Уч.-изд. л. 4,5.
Тираж 400. Заказ 420. Цена 30 коп.

Институт геологии и геофизики СО АН СССР
Новосибирск, 90. Ротапринт.