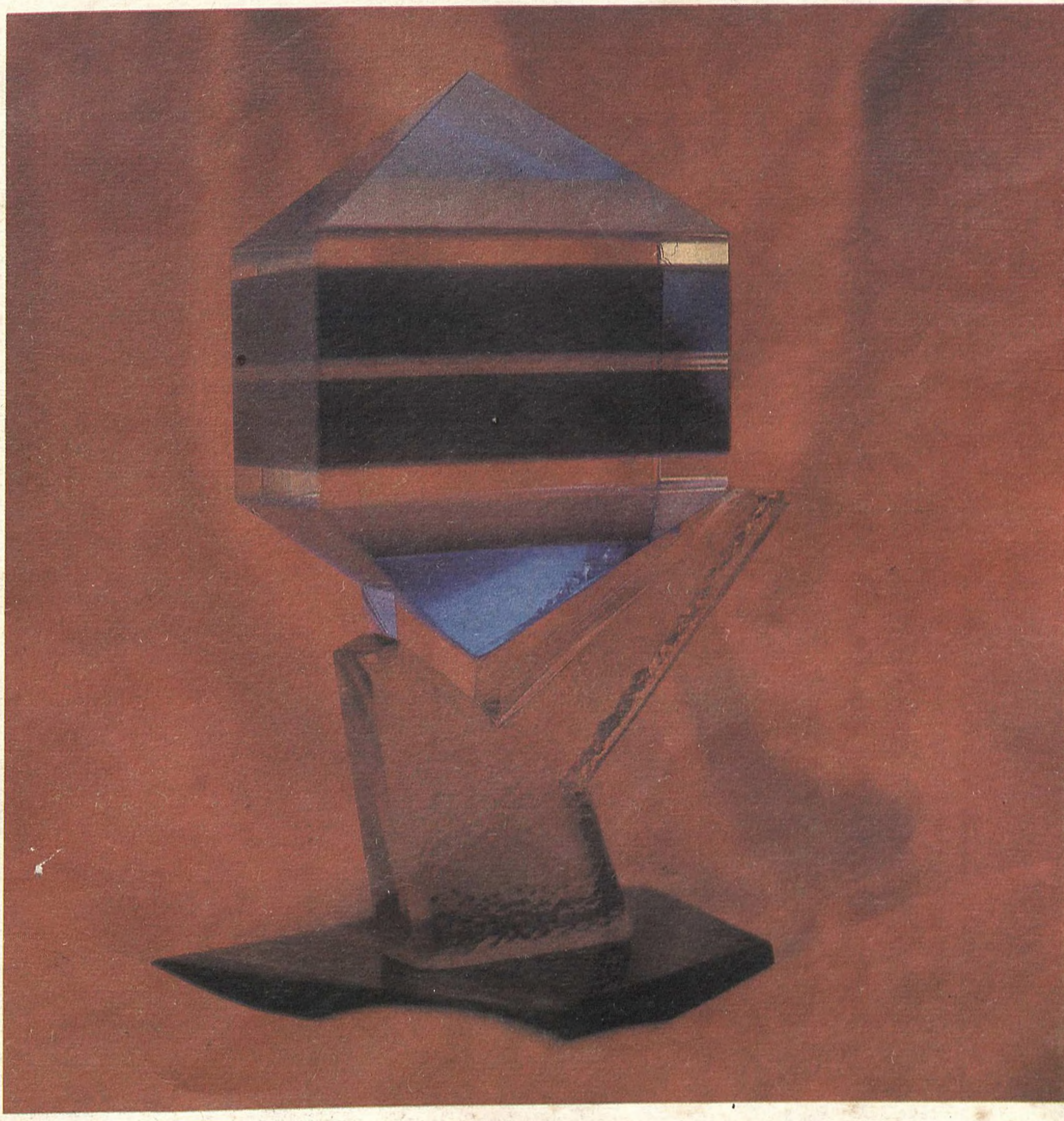
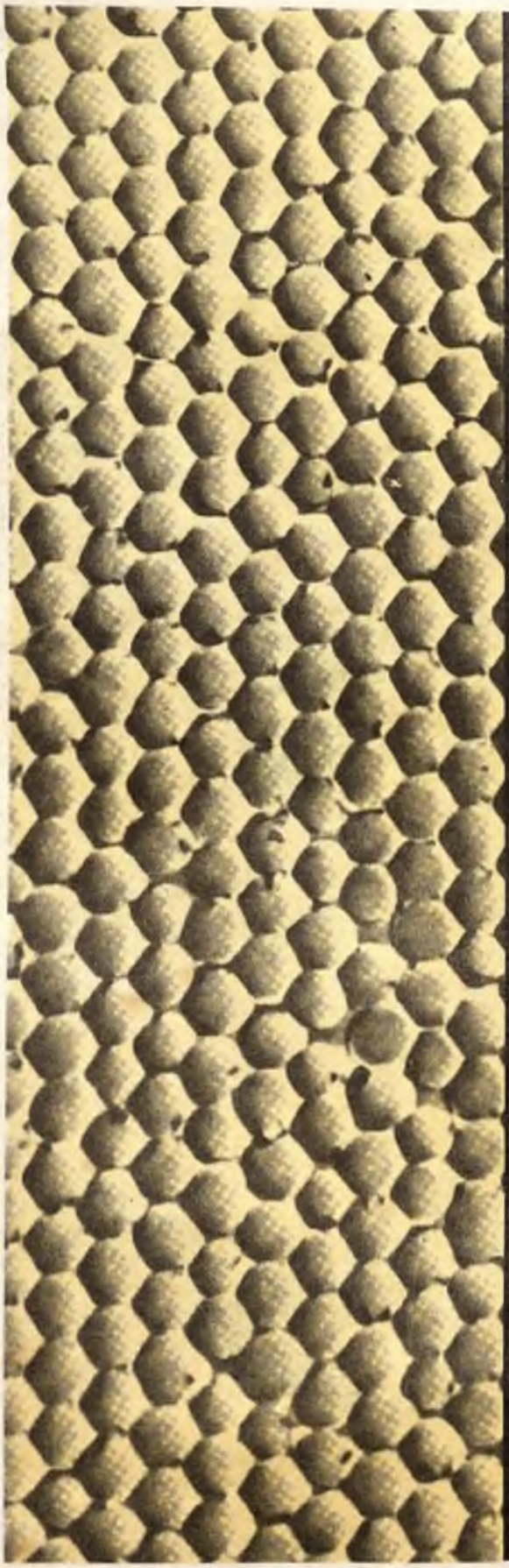
ISSN 0034–026X

# РАЗВЕДКА И ОХРАНА НЕДР

ОСНОВАН В 1931 ГОДУ



9-1992



# ВНИИ СИНТЕЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ПРЕДЛАГАЕТ:

- синтетические кристаллы
- технологии
- сотрудничество

# RESEARCH INSTITUTE FOR SYNTHETIC MATERIALS OFFER:

- synthetic crystals
- technologies
- cooperation

# РАЗВЕДКА И ОХРАНА НЕДР

**9 • сентябрь • 1992**

**Основан в июле 1931 года**

**Ежемесячный научно-технический журнал**

УЧРЕДИТЕЛИ:
ГЕОЛКОМ РОССИИ,
МИНЭКОЛОГИИ РФ,
ГЕОЛБАНК, НПГП «ГЕРС»

**Главный редактор М. В. ТОЛКАЧЕВ**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

*В. В. Антонов, Ю. М. Арский, Н. З. Беденков, зам. гл. редактора П. А. Бродский, Ю. Д. Бугаков, А. М. Быбочкин, Г. С. Вартанян, М. И. Веригин, Н. М. Гавриленко, С. И. Голиков, Л. Г. Грабчак, Ю. М. Дауев, зам. гл. редактора А. П. Дорогутин, зам. гл. редактора А. В. Дурандин, зам. гл. редактора В. А. Евстрахин, О. В. Заборин, А. А. Забузов, В. Ю. Зайченко, В. С. Зимич, А. И. Кабанцев, В. А. Максимов, В. В. Менчинский, М. М. Милаков, В. Л. Мосунов, С. С. Наумов, Г. В. Остроумов, Б. Л. Седельников, А. П. Соловов, А. С. Тарасенко, В. П. Федорчук, В. Ф. Череповский, Е. Д. Черный, Т. Ш. Шаякубов*

## Содержание

**ПРИРОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ**

**Сучкова Е. М., Мельников Е. П., Зотова Т. К., Балакирев В. Г., Ахметова Г. Л., Сторожевых Т. Н.** Геммологические особенности благородных опалов Дальнего Востока 2

**Мельников Е. П., Зюзин А. Я., Менчинский В. В., Мельникова Н. И.** Минерагения кварца Урала 5

**Вопиящин П. П.** Роль внутреннего контроля при оценке качества анализов разведочных проб 9

**СИНТЕЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

**Махина И. Б., Марьин А. А., Хаджи В. Е.** Синтез кристаллов розового и авантюринового кварца 10

**Горбунов Л. В.** Новые данные по синтезу карбоната никеля при высоком давлении 11

**Горбунов Л. В.** Синтетический литиофосфат 12

**Горбунов Л. В.** Полиморфное семейство карбоната кальция и синтез монокристаллов $CaCO_3$-II при высоком давлении 13

**Яроцкая Е. Г., Голенко В. П., Ванышев В. А., Андреев М. Е., Яроцкий В. Г., Полянский Е. В.** Легковесный муллитовый огнеупор 16

**Казакова Л. И., Коваленко В. С., Дубовская В. М., Быкова С. В.** Выращивание и физические свойства редкоземельных алюминиевых гранатов со скандием 17

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

**Самойлович Л. А.** Синтетические благородные опалы и иризирующие материалы 20

**Заднепровский Б. И., Коржик М. В., Мороз В. И., Нефёдов В. А., Нефёдов П. В., Павленко В. Е., Федоров А. А.** Быстродействующие, радиационно стойкие сцинтилляционные монокристаллы $Bi_4Ge_3O_{12}$:Yb 21

**Заднепровский Б. И., Нефёдов В. А., Нефёдов П. В., Горев А. В., Соколов Е. А.** Получение и испытание в приборах активационного каротажа сцинтилляторов $Bi_4Ge_3O_{12}$ 23

**Шестопалов К. В., Нефёдов В. А., Заднепровский Б. И.** Тетраборат лития — перспективный пьезоматериал для создания полосовых фильтров 27

**Быков И. С., Дубовская В. М., Дубовский А. Б., Савинова И. Г., Смирнова С. А.** Влияние ионов церия на физические свойства алюмината гадолиния 29

**Яроцкая Е. Г., Голенко В. П., Ванышев В. А., Андреев М. Е., Яроцкий В. Г., Полянская Е. В.** Область существования фторфлогопита в системе калиевый полевой шпат — периклаз — селлаит 30

**Колодиев Б. Н., Клиентова Г. П.** Экзотермические эффекты синтетического фторфлогопита 32

**Колодиев Б. Н.** Инфракрасные спектры фторфлогопита в области 3000 — 200 $см^{-1}$ 37

**На первой странице обложки — Товарный знак ВНИИСИМСа**

Художественный редактор Е. А. Вишнякова. Технические редакторы М. П. Виноградова, Н. В. Жидкова. Корректор Е. М. Федорова

Сдано в набор 28.07.92. Подписано в печать 25.08.92. Формат издания 60×88 1/8. Бумага книжно-журнальная для офсетной печати. Печать офсетная. Усл. печ. л. с вкл. 5,39. Усл. кр.-отт. 7,84. Уч.-изд. л. 6,7. Тираж 3270 экз. Заказ 6076. Цена 1 руб.

Адрес редакции: 109180 Москва, Б. Полянка, 54.
Телефон: 230-71-44.

Набрано на ордена Трудового Красного Знамени Чеховском полиграфическом комбинате Министерства печати и информации Российской Федерации. 142300 г. Чехов Московской области.

Отпечатано в Подольском филиале ПО «Периодика».
142110 г. Подольск, ул. Кирова, 25.

Москва «Недра»

© Издательство «Недра», «Разведка и охрана недр», 1992

**Глубокая научная проработка проблем, хорошая экспериментально-производственная база, инициатива и деловая хватка — таковы слагаемые успешной работы ВНИИСИМСа — института, деятельности которого посвящен этот номер.**

# ПРИРОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ

УДК 553.878(571.6)
© Коллектив авторов, 1992

Е. М. СУЧКОВА, Е. П. МЕЛЬНИКОВ, Т. К. ЗОТОВА, В. Г. БАЛАКИРЕВ, Г. Л. АХМЕТОВА, Т. Н. СТОРОЖЕВЫХ

## Геммологические особенности благородных опалов Дальнего Востока

Благородные опалы относятся к ювелирным (драгоценным) камням 2—3 порядка. Стоимость их в зависимости от качества может достигать цены алмазов [3]. Существует два промышленно-генетических типа месторождений благородных опалов: экзогенные — в площадных корах выветривания и эндогенные (гидротермальные поствулканические) — в эффузивах и их туфах (Е. А. Киевленко и др., 1974). Основной поставщик благородных опалов на мировой рынок — Австралия (95 % мировой добычи), обладающая крупнейшими в мире месторождениями, большинство из которых экзогенные [3]. В отечественной же литературе имеются лишь краткие сведения о находках благородного опала на Украине, в Казахстане, в Забайкалье, на Чукотке [2, 4].

Месторождение благородных опалов Радужное, открытое в Приморском крае,— первый промышленный объект в нашей стране. По промышленно-генетическому типу оно относится к эндогенным, по геологическим условиям близко чехословацким месторождениям Либанка и Симонка (Е. Я. Киевленко и др., 1974). Опаловая минерализация приурочена к центральной части вулкано-тектонической структуры, сложенной верхнемеловыми эффузивами среднего состава. Зоны опаловой минерализации протягиваются вдоль экзоконтактов экструзии пироксен-плагиоклазовых андезитов полосами шириной 200—400 м. Наиболее высокие концентрации опала наблюдаются в участках развития трещиноватости и крупноглыбовой отдельности в андезитах и агломератовых туфах. Вмещающие породы на участках опаловой минерализации интенсивно аргиллизированы. Опалы встречаются в виде вкрапленности, тонких прожилков с раздувами мощностью до 3—5 см, гнезд и миндалин размерами от 2×3×5 до 5×10×20 см. В рыхлой глинистой массе, выполняющей полость гнезда, благородный опал находится в виде обломков или желваков от 2×2×2 до 5×7×7 мм и более, обычно с примазками и корочками вмещающих пород. Он может выполнять гнездо полностью или частично наряду с обыкновенным опалом.

В мировой коммерческой практике благородные опалы классифицируют по следующим критериям: основная (фоновая) окраска, прозрачность, интенсивность и другие особенности цветовой игры [1, 7]. Разновидности опала, выделенные по основной окраске на месторождении Радужное, соответствуют таковым по общепринятой классификации [7]. Наиболее распространены (55 % от общей добычи) опалы светлой окраски: от непрозрачных молочно-белых до мутно-белесых, просвечивающих. Окраска их, как правило, неравномерная, с бурыми серыми, желтоватыми пятнами, до светло-серой, серой. Молочно-белые и мутно-белесые опалы широко распространены на многих месторождениях. Именно эта разновидность, поступающая с чехословацких месторождений, имела хождение на европейском рынке под названием «венгерские» опалы до открытия австралийских месторождений (Г. Смит, 1980). Вторая по распространенности разновидность (37 % от общей добычи) на Радужном представлена бесцветными прозрачными опалами, иногда слегка окрашенными гидроксидами железа в янтарно-желтые тона.

Бесцветными водяно-прозрачными опалами славятся мексиканские месторождения [6]. На мировом рынке их называют «стеклянными», «кристаллическими» [12] или «японскими» в связи с повышенным спросом на них в этой стране [7]. Темноокрашенные опалы, составляющие меньше 10 % от общей добычи, имеют неравномерную фоновую окраску в коричнево-бурых тонах до почти черной, они непрозрачны или слабо просвечивают в тонких сколах. Черные благородные опалы, относящиеся к ювелирным камням 2 порядка, ценятся дороже других разновидностей, так как цветовая игра на темном фоне выглядит более интенсивной.

Опалы с очень темным фоном известны в Индонезии и Австралии (Лайтнинг-Ридж). Причиной темной окраски опалов, как считают исследователи (E. R. Segnit, 1987), могут быть соли железа и титана или тонко рассеянное углеродистое вещество. Для дальневосточных опалов характерно сочетание в одном куске разной фоновой окраски. На границе с вмещающей породой в опале обычно наблюдается бесцветная прозрачная зона шириной 1—2 мм, к центру камень становится мутно-белесым, до непрозрачного молочно-белого, светло-серого, часто с темно-бурыми или темно-серыми участками в центральной части.

В прозрачных или слегка замутненных опалах нередко наблюдаются различные минеральные включения: темно-бурые ветвистые дендритовидные образования, скопления белых хлопьев, образующие причудливые фигуры — «шары», «ветки, опушенные инеем». Подобные и другие минеральные включения описаны в мексиканских опалах [5, 9]. Опалы с минеральными включениями, представляющие собой уникальные произведения природы, пользуются большим спросом у знатоков и любителей камня (E. Gübelin, 1986).

Среди светлоокрашенных опалов в отдельную группу выделены красновато-желтые, желтые и оранжевые от слабо до хорошо просвечивающих, в известной степени соответствующие разновидности, называемой «огненный опал» (Дж. Дэна и др., 1966).

В отдельную разновидность выделены опалы с резко выраженной гигроскопичностью. В сухом состоянии они непрозрачны, белые, светло-серые, зеленовато-серые, прилипают к языку. Насыщенные водой становятся прозрачными, к языку не прилипают. Водонасыщение составляет 10—20 % от массы камня. При высыхании потеря воды происходит за 20—30 мин. Некоторые из них обладают очень интенсивной цветовой игрой и в сухом, и во влажном состоянии. Подобные гигроскопичные опалы называются «гидрофаны», причем в большинстве литературных источников отмечается, что они приобретают цветовую игру, только будучи насыщены водой [8, 10].

Главный критерий оценки благородных опалов — цветовая игра, которая, собственно, и превращает обыкновенный опал в драгоценный камень. Помимо ее интенсивности учитываются полнота гаммы спектральных тонов, величина цветовых пятен, оригинальность рисунка и другие особенности. Цветовая игра может проявляться в отраженном или проходящем свете (на просвет), в последнем случае опалы называются «контра люс». Бесцветные прозрачные опалы контра люс представляют собой одну из разновидностей благородного опала на Орегонском месторождении (США), залегающем в вулканогенных породах [12].

Считается, что камни высшего качества должны обладать яркой цветовой игрой, исходящей из глубины и охватывающей все тона спектра, с преобладанием красного и небольшой долей пурпурно-фиолетового [7, 8]. При изучении цветовой игры дальневосточных опалов нами были проанализированы ее особенности на 110 образцах опала. Для удобства сортировки камней цветовая игра разделена на три степени интенсивности: сильная — видна при рассеянном дневном белом свете, средняя — хорошо видна при освещении электрической лампой мощностью 100 Вт на расстоянии 15—20 см, слабая — плохо видна при аналогичных условиях электрического освещения. Из 110 образцов 98 (89 %) проявляли цветовую игру в отраженном свете, остальные в проходящем. Из 98 образцов 20 обладали сильной цветовой игрой, остальные — средней и слабой. Опалы контра люс обладали средней и слабой цветовой игрой. Цветовая игра большинства изученных образцов (свыше 70 %) в красно-зеленых тонах, остальных — в зелено-голубых с примесью фиолетового. Рисунок игры представляет собой скопления точечных цветовых пятен, наблюдались и более крупные, удлиненные, лентовидные пятна.

Встречаются опалы и с одноцветной игрой: хорошо просвечивающие, бледной, зеленовато-желтой окраски, с игрой в виде «солнечного зайчика», возникающей в глубине камня при солнечном освещении. Есть бесцветные или слегка замутненные опалы, в которых игра проявляется как голубое вуалевидное облачко, а также просвечивающие голубовато-белые, желтовато-зеленые, бурые опалы с красным бликом, видимым на просвет в лучах солнца.

Следует отметить, что благородный опал труднее, чем какой-либо другой камень, поддается стандартизации при оценке, так как почти каждый камень уникален. В странах, добывающих и экспортирующих благородный опал, система его оценки разрабатывается очень тщательно (P. B. Downing, 1989).

Серьезной проблемой для благородного опала как ювелирного сырья была и остается склонность некоторых из них к растрескиванию и потере цветовой игры, что объясняется усадкой кремнезема в связи с постепенной дегидратацией [6, 11]. Поэтому при оценке благородного опала учитывается и его стабильность (склонность к растрескиванию). Широко распространено мнение, что благородные опалы эндогенных месторождений более склонны к растрескиванию, чем экзогенных [1, 2], что создало им плохую репутацию на мировом рынке. Анализ конкретных источников показал, что к растрескиванию склонны лишь опалы отдельных месторождений, в том числе и экзогенных. Более того, различную стабильность могут иметь опалы с одного месторождения, и даже из одного гнезда или жеоды [7, 12]. Часть опалов, добываемых на месторождении Радужное, также подвержена растрескиванию и потере цветовой игры, происходящим в течение разного времени с момента добычи — от нескольких суток до нескольких месяцев.

Твердость опалов (кроме гидрофана) меньше 6 по шкале Мооса (стальная игла оставляет на поверхности скола отчетливый след). Результаты измерения микротвердости (табл. 1) показали, что для изученных опалов (кроме гидрофана) она соответствует 4—5 по Моосу, а для гидрофана — 3—3,65. Плотность опалов, измеренная методом гидростатического взвешивания, колеблется от 1,86 (сухой гидрофан) до 2,01 г/см$^3$, что соответствует данным для опалов из эндогенных месторождений [6, 12].

В иммерсионных препаратах при увеличении 200 опалы выглядят изотропными. Средние значения показателей преломления разновидностей опалов различной окраски и разной степени интенсивности цветовой игры различаются незначительно (табл. 2). У гидрофана в сухом состоянии показатель преломл-

**Таблица 1**

| Макроскопическая характеристика | Микротвердость по Виккерсу | Твердость по шкале Мооса | Число образцов |
|---|---|---|---|
| От мутно-белесых до молочно-белых | 262—450/372 | 4—5/4,5 | 13 |
| Красновато-желтые, оранжевые | 298—464/380 | 4—5/4,5 | 8 |
| Темноокрашенные | 275—498/425 | 4—5/4,7 | 8 |
| Бесцветные, прозрачные | 270—489/355 | 4—5/4,5 | 6 |
| Гигроскопичные (гидрофан) | 128—143/134 | 3—3,5/3,2 | 3 |

Примечание. Измерения проводились на микротвердометре ПМТ-3. В числителе — минимальные — максимальные значения микротвердости по Виккерсу и твердости по шкале Мооса, в знаменателе — средние.

**Таблица 2**

| Микроскопическая характеристика | Показатель преломления | Число образцов |
|---|---|---|
| Месторождение Радужное: | | |
| От мутно-белесых до молочно-белых; красновато-желтые, оранжевые | 1,395—1,436/1,420 | 10 |
| Темноокрашенные | 1,400—1,439/1,420 | 10 |
| Бесцветные, прозрачные | 1,404—1,443/1,425 | 9 |
| Опалы разной фоновой окраски с сильной цветовой игрой | 1,395—1,440/1,423 | 21 |
| Гигроскопические опалы (гидрофан): | | |
| сухие | 1,464—1,487/1,477 | 11 |
| насыщенные водой | 1,455—1,467/1,458 | 5 |
| Опалы генетически однотипных месторождений: | | |
| орегонские [12] | 1,42—1,47 | |
| мексиканские [6] | 1,36—1,43 | |

Примечание. В числителе — минимальные — максимальные значения показателя преломления, в знаменателе — средние.

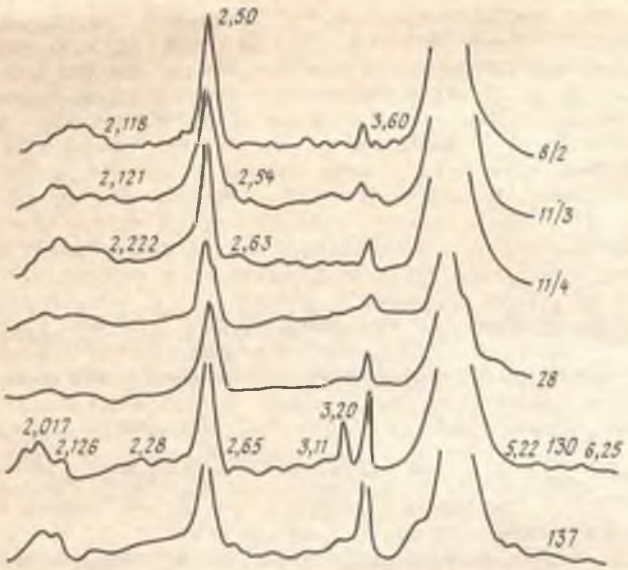



**Рис. 1. Дифрактограммы дальневосточных опалов:**
цветовая игра: 8/2, 11/3 — отсутствует, 11/4 —слабая, 28 — средняя, 130, 137 — сильная

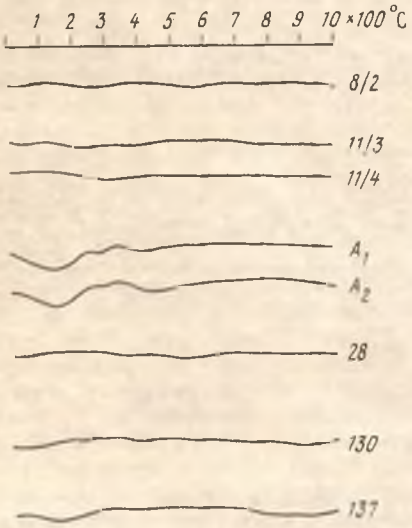



**Рис. 2. ДТ-кривые дальневосточных опалов**

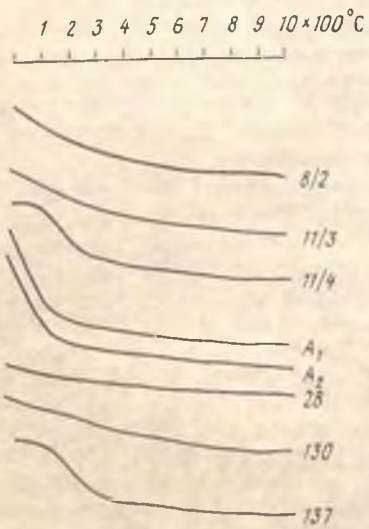



**Рис. 3. ТГ-кривые дальневосточных опалов:**
потеря массы, в %: 8/2 — 5,3, 11/3 — 4,62, 11/4 — 5,94, 137 — 5,76, $A_1$ — 9,52, $A_2$ — 8,95, 130 — 3,44, 28 — 2,56

ления заметно выше, чем у других разновидностей (см. табл. 2), а при насыщении водой снижается на 0,01—0,03. В ультрафиолетовых лучах опалы ведут себя инертно. Структура, состав и поведение опалов при нагревании изучались с применением электронной микроскопии, дифрактометрии, термического и химического анализов.

По данным дифрактометрии, изученные опалы принадлежат к группе КТ-опалов (рис. 1), с резким преобладанием рефлексов кристобалита над тридимитом, что свидетельствует об их вулканогенном происхождении (I. V. Sanders, 1975). Между дифрактограммами опалов разной окраски и различной степени интенсивности цветовой игры каких-либо различий не обнаружено.

На ДТ-кривых изученных опалов имеется слабо выраженный эндотермический пик в интервале 100—200 °С. На ДТ- и ТГ-кривых опалов с максимальным содержанием воды эндоэффект и потеря массы до 300 °С выражены более резко (рис. 2, 3). Термическим анализом установлено, что в темно-бурых опалах присутствует в рассеянной форме углеродистое вещество. Его окисление регистрируется на ДТ-кривой экзотермическим пиком в интервале 300—320 °С. На ТГ-кривой соответствующая потеря массы фиксируется небольшой ступенью (см. рис. 3).

Электронномикроскопическое изучение опалов проводилось на микроскопе ЕМ-200 методом просвечивания (в режиме изображения и микродифракции) суспензии растертого в порошок опала и методом реплик с поверхности свежего скола опала, протравленного в течение 30 с 10 %-й плавиковой кислотой. На просвечивающих снимках видно, что кремнезем представлен рентгеноаморфной массой, состоящей из первичных частиц (глобулей) диаметром 8—15 нм со слабыми признаками раскристаллизации, более четко выраженными в опалах без цветовой игры или со слабым ее проявлением. В рентгеноаморфной матрице наблюдаются удлиненно-призматические микрокристаллы (рис. 4). В опалах с цветовой игрой средней интенсивности контуры микрокристаллов едва заметны. В образце с сильной цветовой игрой монокристаллы не видны, и о слабой степени раскристаллизованности свидетельствуют лишь размытые рефлексы межплоскостных расстояний, полученные микродифракцией.

Скопления первичных частиц образуют вторичные частицы сферической формы диаметром от 40—50 нм (в опалах без игры или со слабой игрой) до 300—400 нм (в опалах с сильной игрой). В опалах со слабой и средней цветовой игрой в расположении сферических частиц на отдельных участках скола прослеживается упорядоченность (рис. 5). В образцах с сильной цветовой игрой периодичность в расположении сферических частиц выражена более отчетливо и видна на любом участке скола (рис. 6). Таким образом, с увеличением интенсивности цветовой игры намечается тенденция возрастания упорядоченности расположения сферических частиц и их размеров и уменьшение раскристаллизованности кремнезема.

Результаты химического анализа трех разновидностей опала по основной окраске представлены в табл. 3. Примеси алюминия, кальция и щелочей, обнаруженные во всех пробах, отражают состав вмещающих пород, корочки и примазки которых постоянно присутствуют на образцах.

Заниженная сумма результата анализа темноокрашенных опалов обусловлена, по всей вероятности, примесью рассеянного углеродистого вещества, зафиксированного термическим анализом. Темно-бурая до черной окраска опалов, как показали исследования, может быть обусловлена наличием углеродистого вещества или повышенным содержанием таких приме-

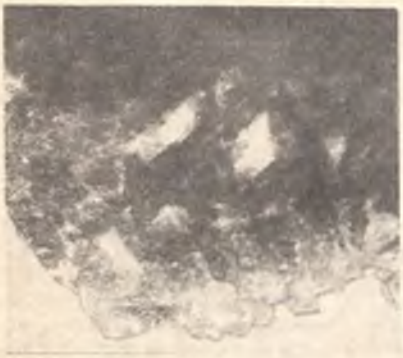


**Рис. 4. Опал без цветовой игры. Суспензия. Микрокристаллы в рентгеноаморфной матрице.** Увел. 300 000

**Рис. 5. Опал со средней цветовой игрой. Реплика. Упорядоченное расположение сферических (вторичных) частиц кремнезема.** Увел. 24 000

**Рис. 6. Опал с сильной цветовой игрой. Реплика. Периодичность в расположении сферических частиц, состоящих из первичных частиц кремнезема.** Увел. 8000

**Таблица 3**

| Оксиды | Разновидности опалов | | |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 |
| $SiO_2$ | 91,5 | 95,2 | 96,5 |
| $TiO_2$ | 0,25 | 0,02 | 0,017 |
| $Al_2O_3$ | 1,16 | 0,68 | 0,34 |
| $Fe_2O_3$ | 0,1 | Не обн. | Не обн. |
| FeO | 0,08 | То же | То же |
| MgO | 0,09 | —»— | —»— |
| CaO | 0,38 | 0,52 | 0,26 |
| MnO | 0,06 | 0,007 | Не обн. |
| $Na_2O$ | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| $K_2O$ | 0,14 | 0,11 | 0,11 |
| $P_2O_5$ | 0,01 | 0,01 | 0,021 |
| S (общ.) | Не обн. | 0,01 | 0,006 |
| $H_2O$ | 1,94 | 1,41 | 1,29 |
| п.п.п. | 3,5 | 3 | 2,45 |
| Сумма | 97,31 | 99,58 | 99,73 |

Примечание. Анализы выполнялись в химико-спектральной лаборатории ВНИИСИМС. Исп. химик-аналитик Овчинников В. Н.; 1 — опалы темно-бурые до черного, непрозрачные; 2 — неравномерно окрашенные, пятнистые от светло- до темно-серых, непрозрачные; 3 — молочно-белые, мутно-белесые, от непрозрачных до просвечивающих.

сей, как железо, титан, марганец. Возможно, воздействуют и оба фактора.

Проведенные исследования показали, что по геммологической характеристике и результатам аналитических исследований дальневосточные опалы соответствуют основным разновидностям благородных опалов генетически однотипных месторождений (чехословацких, мексиканских, американских) и могут использоваться как ювелирное сырье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К.* Благородные опалы природные и синтетические.— Новосибирск: Наука, 1987.
2. *Киевленко Е. Я., Сенкевич Н. Н., Гаврилов А. П.* Геология месторождений драгоценных камней.— М.: Недра, 1982.
3. *Корнилов Н. И., Солодова Ю. П.* Ювелирные камни.— М.: Недра, 1987.
4. *Ферсман А. Е.* Избранные труды: Т. 7.— М.: изд. АН СССР, 1962.— С. 107—109.
5. *Buras S.* Interressante Einschlüsse in mexikanischem Opal // Lopis.— 1989.— 14.— N 10.— P. 27—28.
6. *Gübelin E.* Les opales mexicanes // Rev. gemmol. AFG.— 1986.— N 88.— P. 3—6.
7. *Harder H.* Qualitäten und Schönheistkriterien bei Edelopalen // Aufschluss.— 1983.— V. 34.— N 3.— P. 121—133.
8. *Komotaüer S. K.* Opal, $SiO_2 \cdot n\ H_2O$ // Mineralien Magazin.— 1983.— Heft 2.— Bd. 7.— P. 55—59.
9. *Mitchell R.* "Arteries" in Opal? // J. Gemmol.— 1985.— 19.— N 7.— P. 584—585.
10. *Nassau K.* Opal treatments // Lapidary Journal. June.— 1989.— P. 44—51.
11. *Pearson G.* Role of water in cracking of opal // Austral. Gemmol.— 1985.— V. 15.— N 12.— P. 435—445.
12. *Smith K. L.* Opals from opal Butte Oregon // Gems and Gemmology, Winter.— 1988.— P. 229—236.


УДК 553.068.078:553.87(470.5) © Коллектив авторов, 1992

Е. П. МЕЛЬНИКОВ, А. Я. ЗЮЗИН, В. В. МЕНЧИНСКИЙ, Н. И. МЕЛЬНИКОВА

# Минерагения кварца Урала

Условия образования и закономерности размещения кварцевых объектов Урала рассматриваются на базе трех главных принципов: формационно-минерагеническая классификация и геолого-технологическая типизация кварцевого сырья — обязательные составляющие объективной прогнозной оценки регионов; минерагения кварца определяется тектоническим и метаморфическим факторами рудообразования; высокобарические тектонические зоны — ведущие структуры формирования особо чистого кварца для плавки прозрачного кварцевого стекла.

**Формационно-минерагеническая классификация кварцевых объектов** разработана Е. П. Мельниковым в 1990 г. в соответствии со взглядами и предложениями Л. Н. Овчинникова, М. Б. Бородаевской, А. И. Кривцова и др. Формационный анализ особенно важен на ранних стадиях геологоразведочного процесса изучения кварценосности и должен служить научной основой прогнозных, поисковых и оценочных работ на высококремнеземистые материалы. Практическое использование формационного анализа выявило ограниченность его возможностей в области прогноза, поскольку характеристики геологических формаций позволяют локализовать прогнозные площади, как отмечает А. И. Кривцов, лишь до уровня рудного района. Дальнейшее развитие формационных основ прикладной минерагении требует создания и внедрения рудно-формационной классификации месторождений.

Без построения геолого-генетических моделей рудных формаций невозможно, как считает Л. Н. Овчинников,

понимание эндогенных рудообразующих систем месторождения, рудного поля, района. Нужно глубокое генетическое раскрытие понятия рудной формации для совершенствования прогноза, в особенности крупномасштабного и детального. По М. Б. Бородаевской и А. И. Кривцову, рудная формация — это совокупность месторождений и проявлений, однотипных по элементному и минеральному составу руд и геологической обстановке нахождения, которая характеризуется конкретной геологической формацией и однотипными структурными условиями рудогенеза. Введение в определение наряду с месторождениями и непромышленных объектов (рудопроявлений) считается целесообразным, так как при прогнозных исследованиях чрезвычайно важно установить формационную принадлежность всех известных проявлений рудогенеза независимо от их экономической значимости.

Для совершенствования методологии прогнозных работ существенное значение имеет выделение минерагенических формаций, несмотря на возможные терминологические сложности и расхождения в определении их содержания. В качестве вещественного эквивалента минерагенических зон предлагается выделять структурно-формационные зоны. Их типизация по наборам геологических и рудных формаций отвечает качественно новой методологии прогнозно-минерагенических исследований. Формационно-минерагеническая классификация кварцевых объектов Урала представлена в таблице.

К новым аспектам геолого-технологических исследований относятся: углубленное до структурного уровня изучение вещественного состава кварцевых образований; признание ведущей роли количества и состава структурных примесей в кристаллической решетке кварца при определении его качественных особенностей; выявление рациональных методов и разработка методик определения структурных дефектов кварца с количественным выражением и использование показателей структурных примесей кварца в качестве регламентирующих параметров в нормативно-технической документации; учет газонасыщенности в качестве одного из важнейших технологических и нормативных показателей кварца; учет главенствующей роли генезиса в формировании качественных разновидностей кварца; комплексные геолого-технологические исследования, определяющие качество кварцевого сырья в зависимости от геологических особенностей вмещающих его комплексов; разработка новой промышленно-технологической группировки кварцевых объектов, учитывающей их различные уровни: формация — месторождение — жила — агрегат — индивид; использование современных автоматизированных систем и ЭВМ при обработке обширного массива данных по кварцевым объектам.

| Геотектоническая позиция | Структурно-формационные зоны | Минерагенические формации | |
|---|---|---|---|
| | | Геологические | Рудные |
| Ороген фемическо-сиалического типа складчатой области континента | Гнейсо-мигматитовые комплексы и купола, подвижные зоны уфалейского типа | Гнейсо-мигматитовая больших глубин | Слюдоносно-пегматитовая<br>Силектитовая (метасилекситовая) |
| | Тектоно-метаморфическая активизация зон смятия джагдинского типа; сланцевые обрамления гнейсо-мигматитовых комплексов, подвижные зоны карагайского типа | Амфиболит (эклогит)-дистен-сланцевая | Гранулировано-кварцевая дистен (эклогит)-сланцевая |
| | | Диафторез-зеленосланцевая | Хрусталеносная кварцево-жильная |
| | Дислокационные зоны глубинных разломов тектоно-метаморфической активизации максютовского типа | Глаукофан (эклогит)-зеленосланцевая | Глаукофан (эклогит)-зеленосланцевая первично прозрачного кристаллического кварца |

*Обусловленность минерагении кварца структурно-тектоническим и метаморфическим факторами* существенно снижает неопределенность прогноза и повышает конкретно-прикладную значимость результатов исследований. Исходная позиция авторов согласуется с главным минерагеническим законом: «определенные типы месторождений полезных ископаемых проявляются в определенных типах тектонических структур. Это положение применимо к структурам различных порядков и классов и находит подтверждение как для региональных, так и для локальных структур, оно имеет общее, практически универсальное значение, не ограниченное типом и масштабом (рангом) тектонических элементов» [8].

*Структурно-тектонический фактор* определяет региональную и локальную позицию кварцевых объектов, которая зависит от благоприятного сочетания пликативных (гнейсо-мигматитовых куполов, овалов, блоков) и высокобарических разрывных (зон смятия глубинных разломов) структур [2—4, 7].

*Метаморфический фактор* обусловливает появление жильного безрудного и, в особенности, гранулированного кварца; определяет термодинамические условия образования рассматриваемой группы кварцевых объектов, а также качественные особенности кварцевого сырья, зависящие от его вещественного состава. При этом характерна многократность проявления метаморфизма, как прогрессивного, так и регрессивного [4].

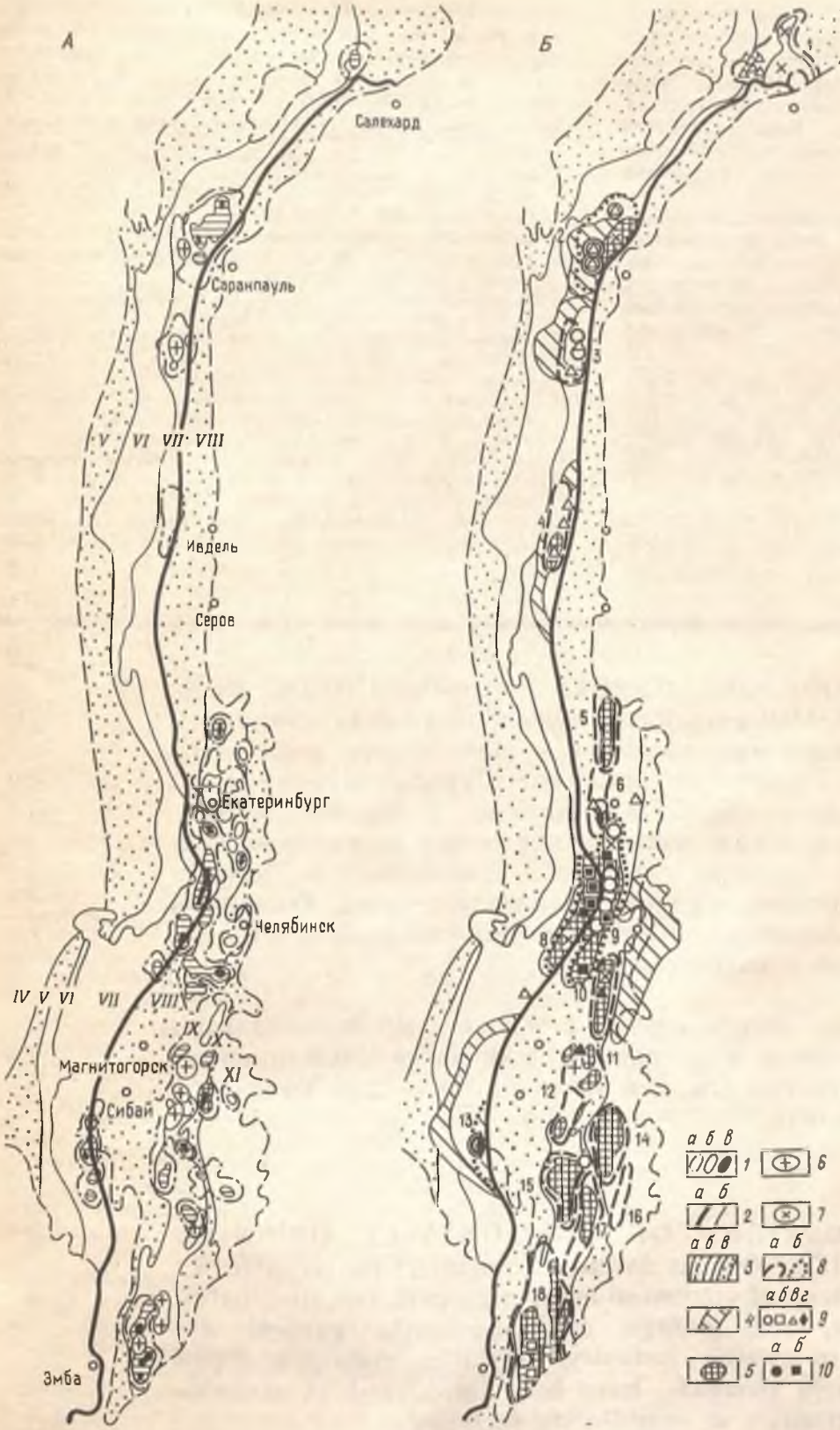
Е. П. Мельников впервые сформулировал тезис о том, что высококачественное кварцевое сырье образуется только в пределах высокобарических метаморфических комплексов [7]. Это подтверждается теоретическими расчетами Г. И. Страшненко и дальнейшими геологическими исследованиями. Установлено, что качество кварца (вхождение примесей в его структурную решетку) возрастает при снижении температуры и увеличении давления [5, 7].

Высококачественный кварц характеризуется следующими регламентируемыми качественными показателями: коэффициент светопропускания $T > 70\ \%$, содержание Al (как главного примесного элемента) $< 20 \cdot 10^{-4}\ \%$, сумма минеральных примесей $< 200$ мг/кг, а также дополнительными параметрами, отражающими состав и содержание примесей в кристаллической решетке (по данным ЭПР и ИК-спектроскопии).

Три основополагающих принципа послужили руководством для выражения закономерностей образования и размещения месторождений химически чистого кварца Урала, выполненного с учетом ряда публикаций [1, 2, 3, 5, 6] (рисунок).

Геологическая позиция Уральского кварценосного пояса обусловлена глубинными субмеридиональными разломами, сочетающимися с региональными Центрально-Уральским, Восточно-Уральским и Зауральским поднятиями. В пределах последних расположены кварценосные районы или мегазоны, различающиеся по грубо изометричному и линейному очертанию (А. Я. Зюзин, Е. П. Мельников, 1991). Длина кварценосного пояса составляет около 2200 км, ширина в северной половине меняется от 15 до 75 км, в южной — от 37 до 250 км.

Дискретность кварценосных районов (мегазон) определяется гнейсо-мигматитовыми комплексами, примы-




**Карта количественной оценки (А) и прогнозно-минерагеническая карта (Б) кварценосности Урала:**

1 — изолинии концентрации кварцевых объектов с интервалами значений, %: а — 0—3, б — 3—7, в — 7; 2 — глубинные разломы: а — Главный Уральский разлом, контролирующий положение высокобарических зон смятия в участках его сопряжения с гнейсо-мигматитовыми комплексами, б — прочие разломы; 3 — общеуральские пликативные структуры (по И. Д. Соболеву, 1983): а — граница сплошного распространения мезокайнозойского покрова; б — поднятия: VII — Центрально-Уральское, IX — Восточно-Уральское, XI — Зауральское; в — прогибы: V — Предуральский, VIII — Тагило-Магнитогорский, X — Восточно-Уральский, VI — Западно-Уральская внешняя зона складчатости; 4 — полукольцевые структуры, выделенные по полукольцевым максимумам наблюденных значений силы тяжести; 5 — гнейсо-мигматитовые комплексы (по Г. А. Кейльману, 1972); 6 — основные массивы гранитов (по И. Д. Соболеву, 1983); 7 — участки проявлений высокобарических фаций эклогитового, дистен- и глаукофан-сланцевого метаморфизма; 8 — кварценосные районы или мегазоны: а — рядовые, б — перспективные на высококачественный кварц в промышленных масштабах: 1 — Харбейский кварценосный район, 2 — Ляпинский хрустале- и кварценосный район, 3 — Маньхамбинский хрустале- и кварценосный район, 4 — Вишерская хрусталеносная мегазона, 5 — Салдинско-Гаевская кварценосная мегазона, 6 — Верх-Исетский хрустале- и кварценосный район, 7 — Сысертско-Ильменогорская кварценосная мегазона, 8 — Уфалейская кварценосная мегазона, 9 — Пугачевская кварценосная мегазона, 10 — Светлинская хрустале- и кварценосная мегазона, 11 — Джабык-Карагайский хрустале- и кварценосный район, 12 — Суундукская хрусталеносная мегазона, 13 — Сакмарская кварценосная мегазона, 14 — Маринский кварценосный район, 15 — Адамовский хрустале- и кварценосный район, 16 — Тобольский хрустале- и кварценосный район, 17 — Текельдытауский кварценосный район, 18 — Мугоджарский хрустале- и кварценосный район; 9 — кварцевые объекты: а — стекловидного, б — гранулированного, в — хрусталеносного, г — молочно-белого кварца; 10 — месторождения высококачественного кварца: а — стекловидного, б — гранулированного

кающими к глубинным разломам. Особенностью указанных комплексов, перспективных на обнаружение объектов с высококачественным кварцем, является приуроченность к полукольцевым структурам, выделенным по максимумам силы тяжести. Размещение площадей с высококачественным кварцем определяется сочетанием следующих рудоконтролирующих факторов:

субмеридиональные изгибы Главного Уральского глубинного разлома как участки максимальных динамических напряжений горных пород;

полукольцевые структуры как физическое выражение формирования специфических геологических структур — гнейсо-мигматитовых комплексов глубинного заложения. При этом высококачественные объекты стекловидного кварца располагаются внутри этих структур, в гравитационных минимумах, а объекты гранулированного кварца — непосредственно в полукольцевой зоне гравитационного максимума:

гнейсо-мигматитовые комплексы в качестве глубоко метаморфизованных изометричных или овальных струк-

тур, обеспечивающие при диапироидном воздымании термодинамические условия на уровне дистен-сланцевой, дистен-гнейсовой и эклогитовой фаций метаморфизма, а также избыточные высокие давления в зоне контакта гнейсового ядра и сланцевого обрамления;

высокобарические тектонические зоны в участках сопряжения гнейсо-мигматитовых комплексов с Главным Уральским или другими глубинными разломами Урала.

Площади с высококачественным стекловидным кварцем характеризуются спокойным характером магнитных минимумов, а с высококачественным гранулированным кварцем — существенно мозаичным строением этих минимумов, что можно объяснить различными типами структурно-формационных зон, геологических и рудных формаций (см. таблицу).

Анализ размещения рудоконтролирующих факторов (см. рисунок) позволяет сделать следующий прогноз: Сакмарская мегазона и Ляпинский район наиболее перспективны на стекловидный кварц, Уфалейская и Сысертско-Ильменогорская мегазоны — на гранулированный.

Степень знакомства авторов с минерагенией кварца других регионов России свидетельствует об универсальности сформулированных критериев и возможности их использования при оценке кварценосности других территорий страны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Геофизические* основы металлогенического районирования Урала / Е. М. Ананьева, В. М. Рыбалка, Е. Б. Горонович и др. // Геодинамика и металлогения Урала: Матер. Второго Урал. металлоген. совещ. 20—26 мая 1991.— Свердловск, 1991.— С. 23—26.
2. *Забродин В. Ю.* Зоны смятия.— М.: Наука, 1977.
3. *Кейльман Г. А., Залоев В. К.* Изучение метаморфических комплексов.— М.: Недра, 1989.
4. *Мельников Е. П.* Геология, генезис и промышленные типы месторождений кварца.— М.: Недра, 1988.
5. *Методы* изучения и оценки месторождений кварцевого сырья / Е. П. Мельников, С. В. Колодиева, М. Ф. Ярмак и др.. ВНИИСИМС.— М.: Недра, 1990.
6. *Рундквист Д. В.*, Бергер В. И., Марков К. А. Принципы и методы специального прогнозно-металлогенического анализа // Сов. геология.— 1980.— № 5.— С. 8—20.
7. *Страшненко Г. И., Мельников Е. П.* Метаморфогенные месторождения химически чистого жильного кварца // Разведка и охрана недр.— 1989.— № 6.— С. 11—12.
8. *Щеглов А. Д.* Основные проблемы современной металлогении (вопросы теории и практики).— Л.: Недра, 1987.



**ОТДЕЛ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ разработал технологии синтеза кристаллов иттрий-алюминиевых гранатов и алюминатов различного назначения. Гранаты зеленого, синего, красного, оранжевого, аквамаринового цветов используются в ювелирной промышленности, а кристаллы, легированные редкоземельными элементами, находят широкое применение в акусто- и оптоэлектронике, в сцинтилляционной технике. Кристаллы указанных минералов опытно-экспериментальный завод предлагает в любом количестве.**

**Отдел готов сотрудничать, а также выполнять заказы по исследованию и разработке технологий синтеза новых видов кристаллов как для техники, так и для ювелирной промышленности.**

●

**THE LABORATORY OF HORIZONTALLY ORIENTED CRYSTALLIZATION has developed and offers the technologies for the synthesis of yttrium-aluminum garnets and aluminates. Green, blue, red, orange and aguamarin garnets are widely used in jewellery industry. Crystalline materials, doped with rare-earth elements, have been introduced at acousto- and optoelectronics, at scintillating facilities.**

**All the minerals listed are produced at the Institute's plant.**

**We are ready to meet your proposals and orders concerning growth technology development of new crystalline materials for industry and jewellery uses.**

УДК 622.121:550.84

© П. П. Вопияшин, 1992

П. П. ВОПИЯШИН

# Роль внутреннего контроля при оценке качества анализов разведочных проб

Качество аналитических работ определяется случайными и систематическими погрешностями, или (по современной терминологии) воспроизводимостью и правильностью измерений. Обе характеристики проверяются независимо друг от друга как в лаборатории, так и в геологоразведочной организации. Лабораторный контроль регламентируется ОСТами 41-08-214—82 и 41-08-262—86, а геологический — инструкцией Научного совета по аналитическим методам при ВИМСе (НСАМ), изданной в 1982 г. Хотя эта инструкция подвела и обобщила итоги дискуссии, длившейся несколько десятилетий, тем не менее сразу же после выхода в свет она стала подвергаться критике из-за несовершенства предложенных рецептов.

Геологический контроль подразделяется на внутренний и внешний. Первый предназначается для установления уровня случайных ошибок, второй — для выявления систематических расхождений. Аналогичные задачи решает и лабораторный контроль воспроизводимости и правильности, поэтому из-за параллелизма всегда возникали недоразумения. В середине 60-х годов наметилась тенденция к слиянию геологического контроля с лабораторным, однако к концу десятилетия усилиями ГКЗ СССР (А. П. Прокофьев, 1968) геологический контроль был реабилитирован. Попытки ревизии системы заверки качества анализов предпринимались и позднее, но сформулированная в конце 60-х годов схема контроля сохранилась до сих пор.

Самым слабым звеном в этой схеме является внутренний контроль. Если воспроизводимость для лаборатории служит важнейшим показателем, на базе которого решаются вопросы квалификации как отдельных исполнителей, так и всей аналитической службы, то в геологической интерпретации она трансформируется в случайную компоненту пробы, которая складывается с другой составляющей, возникающей при пробоотборе и имеющей гораздо большие размеры. Случайная погрешность анализов попросту теряется на фоне геологической изменчивости и в силу этого никак не проявляется в результатах оценки месторождения или отдельного его блока. Отсюда и возникает сомнение в целесообразности внутреннего контроля как процедуры, не дающей полезной информации.

Случайная погрешность анализа имеет смысл лишь как вспомогательная характеристика, необходимая при оценке значимости систематического отклонения. Но для этой цели она устанавливается по внешнему контролю, а не по внутреннему. Данные внутреннего контроля, таким образом, оказываются невостребованными ни прямо, ни косвенно.

Современные руководства не рассматривают дисперсию расхождений анализов при внешнем контроле в качестве основы для исчисления случайных погрешностей. Считается, что только внутренний контроль пригоден в такого рода задачах. Поэтому есть необходимость более подробно остановиться на количественной стороне вопроса и сопоставить по линии случайного рассеяния внутренний контроль с внешним.

В табл. 1 приведены примеры частных значений среднеквадратичных погрешностей по отдельным компонентам и классам содержаний. Здесь не видно сколько-нибудь существенных различий между видами контроля. Заметим дополнительно, что такая ситуация наблюдалась наиболее часто при анализе достаточно представительного материала.

В качестве примера другого плана рассмотрим распределение погрешностей. В табл. 2 собраны сведения по одному из месторождений за весь период его разведки. Результаты расчетов переведены на один уровень содержания, поэтому погрешности даются в условных единицах.

Распределение частот прежде всего показывает, что максимум значений попадает в один и тот же интервал как при внутреннем, так и при внешнем контроле. Отмечается также соответствие по верхней границе. Отличие внутреннего контроля состоит лишь в том, что он фиксирует повышенное количество малых погрешностей. Еще один пример проясняет последнее обстоятельство. В табл. 3 представлена динамика оценок случайных погрешностей, выявленных внутренним контролем. Метод временного прослеживания приводит к убеждению, что в отдельные периоды (в примере — период 2) внутренний контроль дает явно заниженные результаты на фоне других периодов. При внешнем контроле подобная картина не наблюдается.

В соответствии с требованиями к внутреннему контролю основные и контрольные анализы осуществляются в одинаковых условиях, т. е. в одной и той же лаборатории, одним и тем же методом и в непосредственной близости по времени. Перечисленные ограничения не способствуют независимости измерений. Между первым и

**Таблица 1**

| Компонент | Класс содержаний | Число проб | Погрешность по данным контроля, % | |
|---|---|---|---|---|
| | | | внутреннего | внешнего |
| 1 | 1 | 145 | 5,7 | 5,4 |
| | 2 | 86 | 4,5 | 4,8 |
| | 3 | 140 | 3,7 | 4,1 |
| | 4 | 88 | 3,5 | 3,4 |
| | 5 | 165 | 2,8 | 2,7 |
| 2 | 1 | 136 | 6,3 | 7,4 |
| | 2 | 77 | 4,9 | 5,1 |
| | 3 | 56 | 3,4 | 3,2 |
| 3 | 1 | 77 | 6,3 | 6,9 |
| | 2 | 113 | 3,5 | 3,5 |
| | 3 | 33 | 2,9 | 2,8 |

**Таблица 2**

| Погрешность | Число выборок по данным контроля | |
|---|---|---|
| | внутреннего | внешнего |
| 1—3 | 2 | — |
| 4—6 | 13 | 4 |
| 7—9 | 26 | 37 |
| 10—12 | 4 | 4 |
| Итого | 45 | 45 |

**Таблица 3**

| Класс содержаний | Случайная погрешность (%) по периодам | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | 5,3 | 2,2 | 4,0 | 5,0 |
| 2 | 4,0 | 1,9 | 3,7 | 4,5 |
| 3 | 3,7 | 2,0 | 3,4 | 3,8 |
| 4 | 3,4 | 2,0 | 3,4 | 3,3 |
| 5 | 2,7 | 1,8 | 2,9 | 3,1 |

Таблица 4

| Отношение | Число пар выборок | Частота, % | Вероятность, % |
|---|---|---|---|
| До 0,7 | 46 | 20 | До 5 |
| 0,7—1,5 | 172 | 77 | Более 90 |
| Выше 1,5 | 7 | 3 | До 5 |
| Сумма | 225 | 100 | 100 |

вторым замерами может возникать корреляция по случайной компоненте, вследствие чего часть дисперсии остается невыявленной. Внутренний контроль по самой постановке потенциально дефектен, так как допускает возможность занижения результата.

Количественное сопоставление внутреннего и внешнего контроля выполнено на большом эмпирическом материале. Всего было обследовано 225 парных выборок по 7 компонентам из 5 месторождений. В качестве квалификационного параметра использовано отношение оценок погрешностей, вычисленных по разным видам контроля (внутренний к внешнему). По критерию Романовского для выборки из 30 проб при вероятности не менее 90 % найденные значения могут расходиться в 1,5 раза, т. е. отношение укладывается в интервал от 0,7 до 1,5. За границами этого интервала нормальная встречаемость не должна превышать 5 % с каждой стороны. Фактическое распределение представлено в табл. 4. В первой строке табл. 4 частота значительно превосходит вероятность. Величина превышения (15 %) свидетельствует о проценте брака при внутреннем контроле. В остальных 85 % случаев результаты внутреннего и внешнего контроля можно признать совпадающими в том плане, как это было продемонстрировано в табл. 1.

Таким образом, получается, что внутренний контроль по своей постановке не имеет цели, а в количественном отношении в 85 % случаев бесполезен, ибо дублирует показания внешнего контроля, а в 15 % просто вреден, поскольку дает искаженные сведения. Все это приводит к однозначному выводу, что внутренний геологический контроль анализов должен быть исключен из списка обязательных регулярных мероприятий при опробовании рудных месторождений.

# СИНТЕЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

УДК 549.057:549.514.51

© И. Б. Махина, А. А. Марьин, В. Е. Хаджи, 1992

И. Б. МАХИНА, А. А. МАРЬИН, В. Е. ХАДЖИ

## Синтез кристаллов розового и авантюринового кварца

Во ВНИИСИМСе традиционно проводятся работы по выращиванию цветных кварцев. Многие технологии освоены промышленно, но и в настоящее время ведутся поисковые работы по синтезу новых разновидностей кварца для ювелирной промышленности. Среди новых разработок — розовый кварц и авантюриновый с включениями кристаллической меди.

До настоящего времени в нашей стране и за рубежом не удавалось вырастить прозрачные кристаллы розового кварца, пригодные для огранки. А между тем в природе розовый кварц весьма редок. Обычно он представляет собой сплошные сливные массы, непрозрачные или полупрозрачные, пригодные лишь для изготовления бус, кабошонов и различных художественных изделий. Достаточно крупные прозрачные участки, подлежащие огранке, встречаются редко, и поэтому прозрачный розовый кварц высоко ценится.

Представляет несомненный интерес для ювелиров и кварц с включениями различных минералов, обладающих красивым цветом, формой и блеском. Так, ценится авантюрин, цвет и сверкание которого обусловлены включениями пластиночек фуксита — минерала из группы слюд. Известен также красновато-коричневый авантюриновый кварц, содержащий блестки гематита, кварц с включениями иголок рутила («волосатик») и др. Образцы подобных разновидностей кварца ювелирного качества пользуются большим спросом при изготовлении бижутерии. В природе они встречаются не часто и являются интересным объектом для воспроизведения искусственным путем.

Полупрозрачный розовый кварц был получен в Японии (1986) путем гидротермального выращивания в щелочном растворе с добавкой примеси титана и последующего отжига кристаллов при температуре 1200 °С в порошке $CaCO_3$, содержащем 0,5 % железа. Причем при гидротермальном выращивании в качестве шихты был использован розовый кварц неизвестного происхождения. Возникающая после нагревания розовая окраска объясняется переносом заряда между $Ti^{4+}$, включенным в кварц во время гидротермального роста, и $Fe^{3+}$, вошедшим в решетку кварца при нагревании. Подобные центры окраски описаны в литературе и для природных кристаллов розового кварца. Определенные путем калориметрических измерений содержания примесей составили: титана — от 70 до 122 частиц и железа — 20—35 частиц на миллион.

Во ВНИИСИМСе нами получены в лабораторных условиях прозрачные кристаллы розового кварца. Окраска их имеет радиационный характер и обусловлена изоморфным вхождением в кристаллы примеси фосфора. Как показал анализ литературных источников, фосфор ответственен за окраску по крайней мере некоторых природных кварцев гидротермального происхождения. Окраску розового кварца из пегматитов обычно связывают с изоморфной примесью титана.

Выращивание кристаллов розового кварца мы проводили в гидротермальных условиях во фторидных растворах с добавками соединений фосфора. Использовались кварцевые затравки в основном базисной ориентации. Как известно, базисная поверхность кристаллов кварца, выращенных во фторидных растворах, имеет четко регенерационный характер и покрыта ограненными головками тригональных дипирамид, ближе всего отвечающих {1.21}, {1122} и {1123}. Изменение термобарических параметров выращивания и наличие в растворе легирующих кристалл примесей — железа, галлия и других — существенно влияют на скорости роста кристаллов. Это тем не менее не приводит к изменению регенерационного характера базисной поверхности, меняются лишь размеры слагающих рельеф дипирамид.

В этом отношении примесь фосфора оказалась уникальной. Она существенно изменяет механизм роста

базиса и структуру его рельефа от регенерационного через различные переходные формы к рельефу типа «булыжной мостовой», характерному для кристаллов, выращенных в щелочных растворах. Изменение механизма роста базиса от регенерационного к нормальному может быть полным или частичным, в связи с чем рельеф поверхностей кристаллов розового кварца в зависимости от концентрации в системе примеси и температурных условий очень разнообразен.

Трансформация регенерационной поверхности начинается с появления грани пинакоида на слагающих рельеф пирамидках. Высота их при этом соответственно уменьшается. Затем поверхность пинакоида, увеличиваясь по площади, становится все более округлой, уменьшая боковые грани пирамидок, пока они полностью не исчезнут и рельеф не приобретет характерный холмистый вид. В некоторых случаях на бугорке возникает активная вершина и формируется поверхность с конусовидными акцессориями роста. Следует заметить, что обычно на переходной ростовой поверхности присутствуют элементы нескольких стадий развития рельефа (рисунок), что свидетельствует о морфологической неустойчивости такой поверхности. Появление рельефа типа «булыжной мостовой» ведет к некоторому снижению скоростей роста кристаллов кварца.

Для получения авантюринового кварца в качестве минерала-примеси была выбрана медь. Это было сделано не случайно. Во-первых, кристаллическая медь обладает красивым цветом и блеском (к примеру, содержащее медь авантюриновое стекло хорошо смотрится в изделиях). Во-вторых, медь растворяется и хорошо переносится в высокотемпературных фторидных растворах в условиях, при которых стабильно растет кварц. Необходимо было найти условия, при которых бы медь образовывалась в автоклаве в виде мелких кристаллов и, осаждаясь на растущую кварцевую поверхность, не оказывала серьезного влияния на рост кристалла — хозяина. Образование таких мелких кристаллов оказалось возможным осуществить при введении в раствор многих соединений двухвалентной меди.

Основная сложность при выращивании авантюринового кварца с достаточно высоким содержанием кристаллической меди состоит в подборе величины добавки и термобарических условий, при которых, интенсивно включаясь в кристалл, медь тем не менее не тормозила резко рост кварца. Следует избегать также большой потери меди путем осаждения в нижней зоне автоклава. Эта область параметров столь узка, что для каждого конкретного автоклава ее приходится каждый раз подбирать экспериментально. Для более равномерного распределения включений меди в объеме кристалла иногда соединения меди помещали в специальные ампулы с отверстиями.

В результате проведенных работ получены кристаллы авантюринового кварца, содержащие включения кристаллической меди в виде пластинок шестиугольной или треугольной форм, а также иголок. Визуально такой кварц смотрится как прозрачный минерал, бесцветный или розовый, с блестками.

**Рельеф базисной поверхности синтетического кристалла розового кварца**

УДК 549.057:[549.74:549.263]

© Л. В. Горбунов, 1992

Л. В. ГОРБУНОВ

# Новые данные по синтезу карбоната никеля при высоком давлении

Карбонат никеля ($NiCO_3$) относится к кристаллохимической группе кальцита тригональной сингонии ($D^6_{3d}$) и как технический кристалл представляет интерес в связи с аномально высокой величиной ферромагнетизма; ниже точки Нееля ($T_N$) является антиферромагнетиком (Икорникова, 1975).

Кристаллический карбонат никеля двух форм желтого и зеленого цветов, по данным Писториуса (1959), ранее был получен Лэнглсом (1952). Писториус синтезировал мелкокристаллические фазы $NiCO_3$ зеленого цвета путем перекристаллизации изготовленного химическим способом коллоидного карбоната никеля при давлении 2ГПа и температуре 500 °С в аппарате высокого давления. Параметры кристаллической решетки полученных кристаллов ($a_0$=5,587 Å, $\alpha$=48 ° 38′) оказались близкими к данным Лэнглса ($a_0$=5,60 Å, $\alpha$=48 ° 38′ — желтая фаза и $a_0$=5,57 Å, $\alpha$=48 ° 43′ — зеленая фаза.) Плотность 4,371 г/см$^3$. Оптические показатели не замерялись, так как кристаллы были слишком мелкие.

Позднее кристаллы карбоната никеля были получены в гидротермальных условиях как при высоких давлениях, так и при давлениях ниже 150 МПа различными методами (Икорникова, 1975). При давлениях 40—150 МПа кристаллы $NiCO_3$ были синтезированы в аппарате высокого газового давления конструкции С. С. Бокша (1975) в платиновых и никелевых ампулах путем растворения и перекристаллизации реактива $NiCO_3 \cdot mNi(OH)_2 \cdot nH_2O$ в дистиллированной воде. Новая фаза на 60 % состояла из зеленых ромбоэдрических кристаллов $NiCO_3$, остальная часть была представлена кристаллами $Ni(OH)_2 \cdot 6H_2O$. В 1975 г. было сообщено о синтезе ромбоэдрических кристаллов $NiCO_3$ размером до 1,5 мм за 48 ч в аппарате высокого газового давления при температурах 600—1200 °С и давлении углекислого газа 1—1,5 ГПа. Карбонат никеля был также получен в гидротермальных условиях двумя различными способами (Мининзон, Иванова, 1976); один из них основан на методе встречной диффузии с использованием реакции типа:

$$NiCl_2 + NaHCO_3 \rightarrow NiCO_3 + NaCl + H_2O + CO_2.$$

В другом использовался метод температурного перепада с применением растворов хлоридов и фторидов щелочных металлов. Температура составляла 300—360 °С, давление 70—80 МПа. Размеры полученных кристаллов $NiCO_3$ не превышали 1 мм. Идентификация проводилась рентгенографически. Несколько позднее (Боровик-Романов и др., 1981) вновь

| Полученные кристаллы $NiCO_3$ | | Данные Писториуса | |
|---|---|---|---|
| *I* | *d/n* | *I*, % | *d/n* |
| 6 | 3,56 | 42 | 3,504 |
| 10 | 2,70 | 100 | 2,704 |
| 3 | 2,29 | 20 | 2,299 |
| 4 | 2,19 | 26 | 2,089 |
| 8 | 1,93 | 18 | 1,922 |
| 2 | 1,76 | 7 | 1,752 |
| 5 | 1,67 | 28 | 1,676 |
| 2 | 1,47 | 15 | 1,477 |

были получены монокристаллы $NiCO_3$ до 1 мм вместе с кристаллами $CoCO_3$ и $MnCO_3$ размером до 10 мм также гидротермальным способом. Установлено, что эти кристаллические вещества при низких температурах ($T<T_N$) становятся антиферромагнетиками с анизотропией намагниченности типа «легкая плоскость».

Нами карбонат никеля был получен в аппарате высокого давления для синтеза алмазов в камере типа наковальня с лунками. Опыты проводились в контейнере из литографского камня (тонкозернистый известняк). Давление оценивалось по фазовым переходам висмута и таллия, температура — по калибровочной кривой, построенной по данным измерения температур хромель-алюмелевой термопарой. Шихтой для синтеза служили химически чистые порошки $Li_2CO_3$ и $NiCO_3 \cdot mNi(OH)_2 \cdot nH_2O$, которые располагались в трубчатом графитовом нагревателе послойно (рис. 1). Для защиты нагревателя от реакционной смеси и создания высокого парциального давления $CO_2$ применялись втулки и торцевые таблетки из литографского камня. При давлениях 2—3 ГПа и температурах 1000—1200 °С (выше температуры карбоната лития под давлением) в течение 3 ч были получены монокристаллы $NiCO_3$ изумрудно-зеленого цвета, не растворяющиеся в HCl, размером до 1 мм с преобладанием бипирамидальных кристаллов — типичной простой формы ромбоэдрического класса тригональной сингонии (рис. 2). Отдельные кристаллы оказались двойниками, часть — в виде параллельных срастаний. Рентгенограмма новых полученных кристаллов (таблица) аналогична опубликованной Писториусом (1959). Замеренный оптический показатель $n_0=1{,}972$ выше показателей преломления изумруда (1,6) и уваровита (1,87), что может представить интерес и для ювелирной промышленности, если будут в дальнейшем разработаны способы получения крупных кристаллов карбоната никеля.

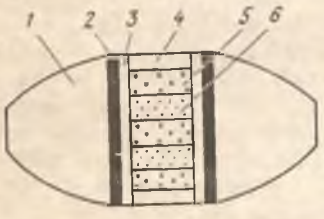



**Рис. 1. Схема заполнения реакционной ячейки для синтеза кристаллов $NiCO_3$ при высоком давлении:**

*1* — контейнер из литографского камня; *2* — графитовый нагреватель; *3* — втулка из литографского камня; *4* — таблетки торцевые из литографского камня; *5* — химический реактив $NiCO_3 \cdot mNi(OH)_2 \cdot nH_2O$; *6* — $Li_2CO_3$

**Рис. 2. Монокристаллы $NiCO_3$, полученные при высоком давлении**

УДК 549.057:[546.185:546.34]
© Л. В. Горбунов, 1992

Л. В. ГОРБУНОВ

# Синтетический литиофосфат

Литиофосфат ($Li_3PO_4$), относящийся к группе трифилита (Костов, 1971), впервые был найден в редкоземельных сподумен-лепидолитовых пегматитах Кольского полуострова в виде минеральных обособлений размером до 9×5 см (Матиас, Бондарев, 1957; Матиас, 1961). Монокристаллы в природных условиях не обнаружены. Структура этого минерала, исследованная на синтетических порошках, отнесена к оливиновой орторомбической $P_{mnb}—D_{2h}^{16}$.

Нами впервые синтезированы монокристаллы литиофосфата размером до 3 мм в системе $Li_3PO_4$ — LiCl (рисунок). Синтез проводился в шахтной печи СШОЛ в алундовых тиглях методом испарения растворителя. Особенности этого метода рассмотрены в работе Вуда и др. (1968). В качестве исходных веществ для синтеза брались химически чистые (марки ХЧ) реактивы $Li_3PO_4$ и LiCl в пропорции 1:6. Температура на нагревателе устанавливалась 900 °С выше температуры плавления LiCl. После выдержки при температуре 900 °С в течение двух часов температура нагрева постепенно снижалась со скоростью 5 °/ч до 750 °С, после чего печь отключалась.

Полученные монокристаллы отмывались в воде и высушивались. В дальнейшем по данным газово-жидких включений было установлено, что рост их происходил при 800—820 °С. Оптические свойства полученного литиофосфата ($n_0=1{,}558$, $n_e=1{,}543$) близки к природному ($n_0=1{,}567$, $n_e=1{,}550$). Более низкие показатели преломления у синтетических кристаллов, видимо, связаны с меньшим количеством примесей, так как по данным В. В. Матиаса и А. М. Бондарева в зернах природного $Li_3PO_4$ отмечены включения монтебразита [$LiAl(PO_4)(OH)$]. Главные линии на рентгенограмме синтезированных кристаллов соответствуют данным эталонного и природного образцов (таблица).

При введении в систему $Li_3PO_4$—LiCl добавки 5 % $Fe_2O_3$ были также получены бесцветные кристаллы, которые после облучения γ-лучами приобрели дымчатую окраску и в них наблюдался спектр ЭПР дырочных парамагнитных центров. Введение в таком же количестве $Co_2O_3$ приводит к синей окраске полученных кристаллов $Li_3PO_4$.

Необходимо отметить, что синтез монокристаллов методом испарения растворителя в настоящее время широко применяется для получения ряда окис-

**Монокристаллы синтетического литиофосфата** (увел. 10-кратное)

| Синтетические кристаллы | | Эталон | | Природный литиофосфат | |
|---|---|---|---|---|---|
| *I* | *d/n* | *I* | *d/n* | *I* | *d/n* |
| | | | | 8 | 5,21 |
| 5 | 5,4 | — | | 10 | 3,975 |
| 10 | 4,0 | 10 | 3,96 | 9 | 3,78 |
| 9 | 3,7 | 9 | 3,79 | 10 | 2,63 |
| 10 | 2,68 | 10 | 2,63 | — | |
| 8 | 2,49 | 9 | 2,42 | 9 | 1,513 |
| 9 | 1,517 | 9 | 1,51 | 9 | 2,31 |
| 10 | 2,34 | 9 | 2,31 | | |

Примечание. Съемка производилась прибором УРС-2,0, камерой РКД.

лов и тугоплавких соединений типа MgO, $MgAl_2O_4$, $PbZrO_3$ и др. При этом формируются хорошо ограненные монокристаллы. Возможно, что подобным образом кристаллы могли образоваться и в природных условиях, например, в пегматитах.

УДК [552.54:546.41]:[549.057:539.893] © Л. В. Горбунов, 1992

Л. В. ГОРБУНОВ

# Полиморфное семейство карбоната кальция и синтез монокристаллов $CaCO_3$-II при высоком давлении

Карбонат кальция — один из наиболее распространенных минералов, встречающихся в различных природных ассоциациях, в том числе биогенных. Известны различные модификации $CaCO_3$, которые можно объединить в единое полиморфное семейство карбоната кальция [1]. Вначале были известны три полиморфные модификации: кальцит, арагонит и фатерит, встречающиеся в природных условиях. Образование их связывалось с влиянием кинетических факторов, средой осаждения и изоморфными примесями. В частности, было обнаружено, что присутствие стронция стабилизирует арагонит. Этот факт был отмечен и для биогенного арагонита на примере жемчуга. В дальнейшем было установлено, что арагонит более устойчив, чем кальцит при высоких давлениях, а скорость перехода кальцита в арагонит существенно возрастает в присутствии воды.

Впервые сведения о фазовом превращении карбоната кальция при высоком давлении были опубликованы П. В. Бриджменом [5], который установил, что при комнатной температуре и давлении 1,45 ГПа кальцит переходит в более плотную модификацию $CaCO_3$-II и далее при 1,75 ГПа в $CaCO_3$-III. Эти сведения были подтверждены в связи с геофизическими исследованиями. По уточненным данным [4], фазовый переход кальцита в $CaCO_3$-II происходит при давлении 1,45 ГПа с уменьшением объема на величину 0,0048 $см^3/г$, а переход $CaCO_3$-II—$CaCO_3$-III при 1,74 ГПа сопровождается уменьшением объема на 0,0129 $см^3/г$. Было установлено также, что модификации $CaCO_3$-II и $CaCO_3$-III метастабильные фазы и при снятии давления переходят в кальцит или арагонит. В. А. Бассет и Л. Мерилл [4] с использованием аппаратуры для дифрактометрических исследований под давлением установили, что $CaCO_3$-II имеет моноклинную сингонию с пространственной группой $P2_1/C$ и параметрами кристаллической решетки: $a_0$=6,334 Å, $b_0$=4,948 Å, $C_0$=8,03 Å, β=107,9 °. Переход кальцит — $CaCO_3$-II является сместительным и включает поворот карбонатной группы на 12 ° с небольшим смещением атомов кальция в противоположном направлении, параллельном кристаллографической плотности кальцита (10$\bar{1}$4). Структура $CaCO_3$-III пока не выяснена.

Наиболее обоснованная фазовая диаграмма карбоната кальция приведена в работе [6] (рис. 1). Позднее были установлены некоторые особенности полиморфных переходов кальцита в $CaCO_3$-IV и $CaCO_3$-IV в $CaCO_3$-V. Первый переход кальцит — $CaCO_3$-IV в интервале 725—800 °С обнаруживает диффузионный характер, обусловленный разупорядочением анионных групп $CO_3$ в структуре кальцита. Второй переход $CaCO_3$-IV—$CaCO_3$-V, подтвержденный при температуре 985±5 °С, относится к лямбда-типу. Отмеченные фазовые переходы были изучены также под давлением до 0,5 ГПа. При этом установлено, что карбонат кальция претерпевает два обратимых фазовых перехода при 982±10 °С и 0,25 ГПа и при 876±10 °С и 0,68 ГПа.

К настоящему времени наметилось семейство полиморфных индивидов карбоната кальция: фатерит, кальцит, арагонит, $CaCO_3$-II, $CaCO_3$-III, $CaCO_3$-IV, $CaCO_3$-V. Из них наиболее стабильной фазой в природных условиях является кальцит.

Нами при давлениях 2,5—3,0 ГПа и температурах 1000—1200 °С в системах $CaCO_3$—$Li_2CO_3$—$MeCO_3$ (Me—Ni, Co, Mn) впервые синтезированы монокристаллы $Ca_{1-x}$ $Me_xCO_3$ игольчатого облика (рис. 2) размером до 1,5 мм, которые являются аналогом метастабильной фазы $CaCO_3$-II. При этом никель, кобальт и марганец служат стабилизирующими элементами. Термодинамические аспекты стабилизации структуры высокого давления с помощью изоморфных примесей рассмотрены в работе [2]. Синтез монокристаллов $Ca_{1-x}Me_xCO_3$ проводился в установке высокого давления для синтеза алмазов в камере

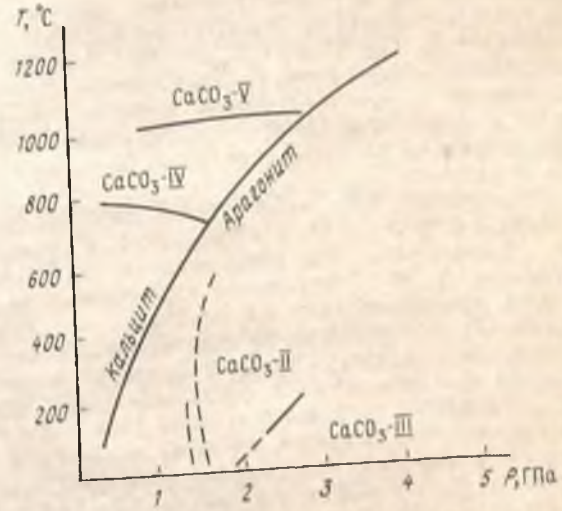



**Рис. 1. Фазовая P-T диаграмма $CaCO_3$ по данным [6]**

**Рис. 2. Облик кристаллов $Ca_{1-x}$ $Me_xCO_3$ (Me — Ni, Co, Mn) — аналогов метастабильной фазы $CaCO_3$=II. Увелич. 10°.**

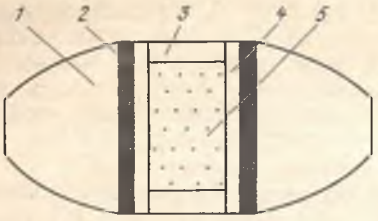



**Рис. 3. Схема заполнения реакционной ячейки для синтеза монокристаллов $Ca_{1-x}Me_xCO_3$ [Me — Ni, Co, Mn] при высоком давлении:**

1 — контейнер из литографского камня (тонкозернистый известняк); 2 — трубчатый нагреватель из графита; 3 — торцевые таблетки из литографского камня; 4 — втулка из литографского камня; 5 — шихта из смеси химреактивов

типа «наковальня с лунками». Давление оценивалось по фазовым переходам висмута и таллия, температура — по калибровочной кривой, построенной по данным измерений хромель-алюмелевой термопарой. В качестве среды, передающей давление, использовался литографский камень. Схема заполнения реакционной ячейки показана на рис. 3. Шихтой для синтеза служила смесь из химически чистых порошков $Li_2CO_3$, $CaCO_3$, $NiCO_3 \cdot mNi(OH)_2 \cdot nH_2O$, $CoCO_3 \cdot mCo(OH)_2 \times \times nH_2O$ и $MnCO_3 \cdot Mn(OH)_2 \cdot nH_2O$, которые брались в соотношении $Li_2CO_3$—$CaCO_3$—$MeCO_3$ (60:30:10 %). Известно, что карбонат лития является растворителем карбоната кальция при синтезе кальцита из раствора в расплаве. Время проведения опытов составляло от 60 мин до 3 ч. Полученные игольчатые кристаллы (см. рис. 2) не растворяются в HCl и в зависимости от вводимых примесей окрашены в розовый и светло-зеленый цвет. Рентгенограммы полученных кристаллов приведены в табл. 1, показатели преломления — в табл. 2. По показателям преломления и по данным спектральных анализов установлено, что количество изоморфных примесей карбонатов никеля, кобальта и марганца колеблется от 10 до 40 моль %. Для состава $Ca_{07}Ni_{03}CO_3$ рассчитаны по рентгеноструктурным данным параметры кристаллической решетки: $a_0=5{,}3\pm0{,}1$ Å, $b_0=4{,}8\pm0{,}1$ Å, $C_0=8{,}8\pm0{,}1$ Å, $\beta=102°$, что близко к вышеприведенным данным из работы (4) с учетом вхождения в кристаллическую решетку ионов никеля. Рассчитанная плотность полученных кристаллов составила 3,2 г/см$^3$, что на 18 % больше плотности кальцита.

Относительно возможности нахождения стабилизированной формы $CaCO_3$-II в природных условиях можно предположить, что обнаруженные В. К. Соболевым и А. Ф. Станкевичем карбонатные включения в хромшпинелидах из пластовых тел кимберлитов [3] вполне могут быть отнесены к этому минеральному индивиду. Включения эти представлены сферическим агрегатом с показателем преломления $n_0=1{,}710\pm0{,}004$ (определен методом фокального экранирования), что близко к среднему показателю преломления полученных нами кристаллов (см. табл. 2). Кроме того, эти включения, как и полученные кристаллы, не растворяются в HCl. Возможно, что в кимберлитах, карбонатитах и других породах, сформированных в условиях высоких давлений, можно ожидать находки стабилизированных форм $CaCO_3$-II и $CaCO_3$-III, так как по данным термодинамических расчетов карбонаты устойчивы в условиях верхней мантии.

**Таблица 1**

**Рентгенограммы полученных монокристаллов**
**Излучение Fe**

| № 1262 $Ca_{1-x}Ni_xCO_3$ | | № 1832 $Ca_{1-x}Co_xCO_3$ | | № 1848 $Ca_{1-x}Mn_xCO_3$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| *I* | *d/n* | *I* | *d/n* | *I* | *d/n* |
| 3ш | 3,34 | 4 | 3,6 | 3 | 3,34 |
| 10 | 3,00 | 10 | 3,05 | 1 | 3,21 |
| 5 | 2,97 | 8 | 2,55 | 3 | 2,99 |
| 2ш | 2,83 | 1 | 2,27 | 2 | 2,90 |
| 9ш | 2,57 | 4 | 2,13 | 5 | 2,52 |
| 7ш | 3,54 | 3ш | 2,04 | 3 | 2,34 |
| 3 | 2,24 | 3ш | 2,00 | 1 | 2,16 |
| 5 | 2,14 | 3ш | 1,922 | 1 | 2,01 |
| 4 | 2,04 | 3ш | 1,864 | 4 | 1,862 |
| 2 | 1,850 | 1 | 1,753 | 1 | 1,742 |
| 3 | 1,345 | 1 | 1,688 | 1 | 1,593 |
| 2 | 1,707 | 7 | 1,628 | 1 | 1,540 |
| 3 | 1,669 | 2 | 1,516 | 2 | 1,389 |
| 6ш | 1,627 | 3 | 1,410 | 2 | 1,333 |
| 3ш | 1,544 | 1 | 1,381 | — | — |
| 4 | 1,503 | 1 | 1,333 | — | — |
| 2 | 1,472 | 2 | 1,286 | — | — |
| 1 | 1,449 | 2 | 1,249 | — | — |
| 7 | 1,409 | — | — | — | — |
| 3 | 1,327 | — | — | — | — |
| 2 | 1,314 | — | — | — | — |
| 2 | 1,291 | — | — | — | — |
| 3 | 1,273 | — | — | — | — |
| 2 | 1,232 | 2 | — | — | — |
| 3р | 1,062 | — | — | — | — |
| 5р | 1,053 | — | — | — | — |

**Таблица 2**

**Показатели преломления полученных монокристаллов $Ca_{1-x}Me_xCO_3$ (Me—Ni, Co, Mn)**

| Кристаллы | Цвет | $n_o$ | $n_e$ |
|---|---|---|---|
| $Ca_{1-x}Ni_xCO_3$ | Светло-зеленый | 1,742 | 1,720 |
| $Ca_{1-x}MnCO_3$ | Светло-розовый | 1,675 | 1,661 |
| $Ca_{1-x}MnCO_3$ | Розовый | 1,735 | 1,718 |
| $Ca_{1-x}Co_xCO_3$ | Светло-розовый | 1,681 | 1,669 |
| $Ca_{1-x}Co_xCO_3$ | Ярко-розовый | 1,736 | 1,720 |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Горбунов Л. В.* Полиморфные семейства минеральных индивидов // Теория и методология минералогии.— Сыктывкар.— 1985.— Т. 1.— С. 116—117.
2. *Горбунов Л. В.* Экспериментальные и термодинамические исследования по синтезу минералов при высоком давлении. // Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии.— Киев: Наукова думка, 1981.— С. 14—20.
3. *Соболев В. К., Станкевич А. Ф.* Карбонатные включения в хромшпинелидах из пластовых тел кимберлитов. // Докл. АН СССР.— 1980.— Т. 251.— № 6.— С. 1477—1478.
4. *Basset W. A., Merill L.* The crystal strukture of $CaCO_3$ II, a metastable high pressure phase of calcium carbonate // Amer. Mineral.— 1973.— N 11—12.— P. 1106—1107.
5. *Bridgman P. W.* The high pressure behaviour of miscellaneous minerals // Amer. J. Sci.— 1939.— V. 237.— N 1.— P. 7—18.
6. *Mirwald P. W.* A differential analisis polymorphism of calcite at high pressure // Contrib. Mineral and Petrol.— 1976.— V. 59. 6 N1.— P. 33—44.

## ОТДЕЛ РАСПЛАВНЫХ МЕТОДОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ — это новейшие технологии получения высокотемпературных оксидов и силикатов.

**По разработанным технологиям опытно-экспериментальный завод института выпускает:**

- **фторфлогопит различного назначения в виде монокристаллических пластин размером от 5×5 до 30×30 мм при толщине от 0,03 до 0,3 мм и тонкодисперсные порошки;**
- **высококачественный нитевидный муллит, стойкий в кислотах и щелочах;**
- **бадделеитокорундовый порошок;**
- **монокристаллы германоэвлитина.**

**Отдел предлагает сотрудничество в области получения монокристаллов с перспективными техническими свойствами: тетрабората лития, тугоплавких оксидов на основе диоксида циркония, молибдатов.**

## THE LABORATORY OF CRYSTALLIZATION FROM THE MELT — newest technologies of obtaining high temperature oxides and silicates.

**The laboratory's novel developments have been introduced at the institute's plant. The production of the plant includes:**

- **sliced fluorphlogopite for various uses with the following dimensions: size — 5×5 mm to 30×30 mm; thickness — 0,03 to 0,3 mm;**
- **high quality acid — and alkali — resistant mullite;**
- **baddeleyite+corund powder**
- **single crystals of evlitine ($Bi_4Ge_3O_{12}$).**

**The laboratory is ready for cooperation in the field of synthesis of lithium tetraborate, high-melting oxides on the basis of zirconium dioxide and molybdates with improved characteristics.**

УДК 549.057:666.762.14 © Коллектив авторов, 1992

Е. Г. ЯРОЦКАЯ, В. П. ГОЛЕНКО, В. А. ВАНЫШЕВ,
М. Е. АНДРЕЕВ, В. Г. ЯРОЦКИЙ, Е. В. ПОЛЯНСКИЙ

# Легковесный муллитовый огнеупор

Новый кристаллический легковесный муллитовый огнеупор, разработанный во ВНИИСИМСе, отвечает требованиям, предъявляемым к современным футеровочным материалам. Получение огнеупора представляет собой процесс муллитизации, основанный на реакции взаимодействия фторида алюминия с оксидами кремния, алюминия и ванадия при нагревании шихты до температуры 1200 °С. При этом образуется активная газовая фаза, состоящая из оксифторидов кремния и алюминия, выполняющая роль транспортирующего агента при росте кристаллов и ускоряющая процессы кристаллизации. Схема суммарной реакции:

$$(6-2x)\,AlF_3+xAl_2O_3+(6{,}5-1{,}5x)\,SiO_2\rightarrow Al_6Si_2O_{13}+(4{,}5-1{,}5x)\,SiF_4. \quad (1)$$

Реальный процесс образования муллита включает ряд стадий. Первая из них представляет собой реакцию образования фтортопаза в интервале температур 700—900 °С. На второй стадии фтортопаз разлагается при температуре выше 1000 °С по реакции:

$$6AlF_3+6SiO_2 \xrightarrow{700-800\ ^\circ C} 3(Al_2[SiO_4]F_2)+3SiF_4 \quad (2)$$

$$\xrightarrow{1000-1200\ ^\circ C} 3Al_2O_3+2SiO_2+2HF+SiF_4\uparrow. \quad (3)$$

Возможен рост в эвтектических жидких пленках на границах зерен. Авторами экспериментально определена энергия активации процесса (1), описываемая уравнением: $E_A=141+117{,}6\ K$ (кДж/моль), где $K$ — отношение компонентов в шихте $Al_2O_3$: $AlF_3$, находящееся в пределах 0—2,5.

Согласно уравнению при уменьшении $K$ уменьшается энергия активации и возрастает скорость муллитообразования. В результате вхождения ионов ванадия в структуру муллита образуется жесткий пространственный каркас из нитевидных кристаллов, что придает огнеупору высокую механическую прочность. Усадка шихты в процессе синтеза составляет 0,8—1,5 %. Технологическая схема синтеза приведена на рис. 1.

Подготовка шихты заключается в измельчении исходных компонентов до крупности частиц не более 10 мкм, дозировании и смешивании их. Термообработка проводится в интервале 1100—1200 °С. Как правило, при работе с высокоагрессивными веществами, к которым относятся фториды при высоких температурах, возникают серьезные проблемы с коррозийной стойкостью оборудования, материалов тигля и нагревателей, а также защитой окружающей среды от летучих продуктов реакции. Печи, выпускаемые серийно, не удовлетворяют предъявляемым требованиям. Поэтому во ВНИИСИМСе была разработана оригинальная электропечь карусельного типа для синтеза силикатов и оксидов, работающая в атмосфере воздуха. Рабочая температура печи до 1400 °С.

Печь представляет собой установку непрерывного действия с вращающимся подом и сегментной кольцевой камерой. Вращающийся под состоит из металлического кольца с многослойной огнеупорной и теплоизоляционной футеровкой. Сегментная нагревательная камера, закрепленная на консоли, снабжена 18 вертикальными нагревателями из карбида кремния (силлита) общей мощностью 18 кВт. Скорость вращения пода регулируется в широких пределах от 0,01 до 0,14 ч$^{-1}$, автоматическое поддержание температуры обеспечивается регулятором типа ВРТ-3 и силовым блоком РНТТ через обратную связь по температуре. Производительность печи составляет (в зависимости от вида продукта) 50—100 кг/сут.

Печь малогабаритна (занимаемая площадь ~16 м$^2$), позволяет проводить многократное циклическое охлаждение до комнатной температуры, проста по конструкции и дешева в изготовлении. При температуре до 1400 °С на воздухе удовлетворительно работают тигельные материалы на основе корунда.

При синтезе муллитового огнеупора выделяется побочный продукт — токсичный газ $SiF_4$. В связи с высокой активностью фторидов возникает необходимость защиты окружающей среды от их воздействия. Газообразные фториды легко поглощаются водой с образованием кислот, которые затем могут быть переведены в нерастворимые фторсодержащие соединения, осадок отделен центрифугированием, а фугат возвращен в цикл нейтрализации. Растворение тетрафторида кремния происходит по реакции:

$$3SiF_4+2H_2O \longrightarrow 2H_2SiF_6+SiO_2\downarrow.$$

Оксид кремния отделяется от кремнефтористоводородной кислоты центрифугированием, отмывается водой и может вторично использоваться в цикле.

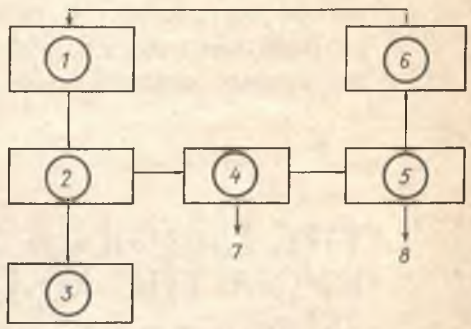



**Рис. 1. Технологическая схема синтеза муллитового огнеупора:**
1 — подготовка шихты; 2 — термообработка шихты при 1000—1300 °С; 3 — муллитовый огнеупор ($3Al_2O_3\times2SiO_2$); 4 — гидролиз S; $F_4$; 5 — получение $AlF_3$ и $SiO_2$; 6 — корректировка состава; 7 — кремнегель; 8 — вода (в канализацию)

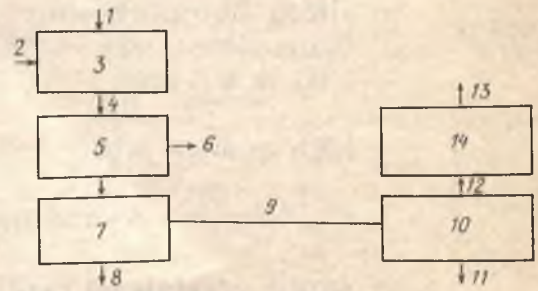



**Рис. 2. Технологическая схема утилизации тетрафторида кремния:**
1 — поступление $SiF_4$; 2 — подача воды; 3 — поглощение $SiF_4$ водой; 4 — раствор $H_2SiF_6+SiO_2$; 5 — фильтрация раствора $H_2SiF_6$; 6 — кремнегель $SiO_2\times nH_2O$ (в отвал); 7 — нейтрализация; 8 — поступление $Al(OH)_3$; 9 — пульпа; 10 — фильтрация и промывка; 11 — слив промывных вод в канализацию; 12 — извлечение $SiO_2\times nH_2O+AlF_3\times3H_2O$; 13 — возврат $SiO_2$ и $AlF_3$ в процесс; 14 — сушка

Кремнефтористоводородная кислота нейтрализуется по одной из приведенных ниже реакций:

$$H_2SiF_6 + CaO \longrightarrow CaF_2\downarrow + SiO_2\downarrow; \quad (4)$$

$$H_2SiF_6 + 2Al(OH)_3 \longrightarrow 2AlF_3\downarrow + SiO_2\downarrow + 12H_2O. \quad (5)$$

В результате реакции (5) получаются труднорастворимые фторид алюминия и оксид кремния, т. е. исходные компоненты шихты. Реакция проходит в две стадии с образованием промежуточного продукта — кремнефтористого алюминия.

Схема утилизации тетрафторида кремния приведена на рис. 2. Установка для утилизации $SiF_4$, разработанная во ВНИИСИМСе, представляет собой цепь аппаратов: абсорбер, бак для воды, насос, соединенные между собой системой трубопроводов с вентилями. Выделяющийся в электропечи газообразный фторид вентилятором подается в абсорбер, где в процессе орошения происходит поглощение фторидов водой и образование кремнефтористоводородной кислоты, которая далее поступает в емкость для нейтрализации. Затем следуют фильтраци , промывка, сушка и возврат в цикл смеси фторида алюминия и оксида кремния.

Муллитовый огнеупор изготавливают в виде блоков (кирпичей) размером 150×170×220 мм. По данным рентгенофазового анализа он представляет собой мономинеральный продукт (рентгеновский анализ выполнен В. С. Коваленко). Из блоков (кирпичей) были изготовлены шлифы, которые исследовались в проходящем свете на поляризационном микроскопе ПОЛАМ-Р-211 и в отраженном свете. При минералогическом изучении (исследователь Е. М. Сучкова) выявлена спутанноволокнистая структура, составленная микрокристаллами муллита длиной 7—15 мкм и диаметром 1—3 мкм, что придает материалу вязкость и высокую механическую прочность. Изучались также физические свойства огнеупора, в том числе его прочностные и термические характеристики: форма микрокристаллов — игольчатая; размеры (мкм): 7—15 (длина), 1—3 (толщина); кажущаяся плотность — 0,76—0,85 г/см$^3$; открытая пористость — 35—40 %; предел прочности при сжатии — 28—33 МПа; термостойкость, число теплосмен (900 °С — вода) — 44—47.

Среди свойств материала надо отметить его высокую прочность, значительно превосходящую прочность других легковесных огнеупоров (шамотный и корундовый — 4 МПа) *. Муллитовый огнеупор хорошо поддается механической обработке. Обладает высокой адсорбционной способностью (поглощает различные жидкости и удерживает их). Материал хорошо зарекомендовал себя в качестве футеровочного для электропечей, работающих до 1600 °С, а также перспективен для использования в качестве керамических фильтров и адсорбентов.

* *Химическая* технология керамики и огнеупоров. — М.: Изд-во литературы по строительству, 1972.

УДК 549.057:622.375

© Коллектив авторов, 1992

Л. И. КАЗАКОВА, В. С. КОВАЛЕНКО, В. М. ДУБОВСКАЯ, С. В. БЫКОВА

# Выращивание и физические свойства редкоземельных алюминиевых гранатов со скандием

Матрицы редкоземельных алюминиевых гранатов со скандием типа $R_3Sc_xAl_{2-x}Al_3O_{12}$; R. . .Tb, Gd; $0 \leqslant x \leqslant 2$ являются интересными объектами для изучения. Особенно это относится к изучению механизма вхождения ионов скандия в матрицу редкоземельных гранатов и определению возможного распределения данного иона по различным положениям в структуре граната [1, 3]. Кроме того, указанные гранаты находят практическое применение. Гадолиний-скандий-алюминиевый гранат (ГСАГ), активированный ионами $Nd^{3+}$ и $Cr^{3+}$, перспективен для использования в качестве эффективного рабочего тела ОКГ [5]. Кристаллы ГСАГ, легированные ионами $Ce^{3+}$, могут применяться как сцинтилляционные материалы для одновременного обнаружения низкоэнергетического и высокоэнергетического электромагнитных излучений (рентгеновское излучение и γ-кванты соответственно) и для определения нейтронов и заряженных (α и β) частиц [2].

Кристаллы с формулой $R_3Sc_xAl_{2-x}Al_3O_{12}$; R — Gd, Tb; $0 \leqslant x \leqslant 2$ выращивались методами вертикальной и горизонтальной направленной кристаллизации в вакууме в молибденовых контейнерах со скоростью движения фронта кристаллизации 1,55—8 мм/ч. Варьировалось соотношение между компонентами, слагаемыми в расплав, вносились сверхстехиометрические добавки оксидов Sc и Al. В качестве исходных компонентов шихты использовались порошкообразные оксиды: $Gd_2O_3$ (ГдО-Г), $Sc_2O_3$ (ОЧ-99,9), $Al_2O_3$ (чда) и $Tb_4O_7$ (ТбО-М). Получены прозрачные бесцветные монокристаллы гранатов, из которых изготовлены диски диаметром до 40 мм. Кристаллы системы $Tb_3Sc_xAl_{2-x}Al_3O_{12}$ имели слегка желтоватый оттенок.

Рентгенофазовый анализ производился на установке «ДРОН-2» в С- и $K_\alpha$-излучении. Магнитная восприимчивость изучалась на магнитных маятниковых весах от температуры 77 до 1000 °К. Спектры оптического поглощения исследовались на установке «Specord M40» в широком спектральном диапазоне 50 000—10 000 см$^{-1}$, спектры фотолюминесценции снимались на спектральном комплексе СДЛ-2 в области 200—800 нм.

Монокристаллы систем $R_3Sc_xAl_{2-x}Al_3O_{12}$ R — Gd, Tb, $0 \leqslant x \leqslant 2$ с различными концентрациями скандия выращивались на установке типа «Гранат» методом вертикальной направленной кристаллизации. В качестве затравки использовался молибденовый цилиндр, центры кристаллизации образовывались случайно, по мере продвижения контейнера в холодную зону. Были получены бесцветные монокристаллы редкоземельных гранатов со скандием диаметром 20 мм, высотой до 50 мм. Основной недостаток полученных кристаллов — трещиноватость, особенно сильно проявившаяся в системе $Tb_3Sc_xAl_{2-x}Al_3O_{12}$.

Трещиноватость, вероятно, связана с тем, что в качестве компонента шихты использовался реактив $Tb_4O_7$. Избыточный кислород, реагируя с молибденом контейнера, способствовал образованию включений металлического молибдена, вокруг которых и возникали многочисленные трещины.

**Свойства кристаллов**

| № | Вещество | Параметр ячейки | Магнитная восприимчивость при комнатной температуре, $\chi \cdot 10^{+6}$, $г^{-1} \times см^{+3}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | $Tb_3Al_5O_{12}$ | 12,067 | 130 |
| 2 | $Tb_3Sc_{0,5}Al_{4,5}O_{12}$ | 12,121 | 130 |
| 3 | $Tb_3ScAl_4O_{12}$ | 12,194 | 128 |
| 4 | $Tb_3Sc_{1,5}Al_{3,5}O_{12}$ | 12,309 | 128 |
| 5 | $Tb_3Sc_2Al_3O_{12}$ | 12,353 | 127 |
| 6 | $Gd_3Al_5O_{12}$ | Не получен | — |
| 7 | $Gd_3Al_{4,5}Sc_{0,5}O_{12}$ | 12,087 | 73 |
| 8 | $Gd_3Al_4ScO_{12}$ | 12,208 | 76 |
| 9 | $Gd_3Al_{3,5}Sc_{1,5}O_{12}$ | 12,315 | 82 |
| 10 | $Gd_3Al_3Sc_2O_{12}$ | 12,388 | 86 |

Исследования параметра элементарной ячейки (табл. 1) показали, что с увеличением содержания Sc происходит значительное расширение решетки кристалла (параметр $a$ увеличивается приблизительно на 0,3 Å), что свидетельствует о вхождении ионов Sc в основном в октаэдрические позиции структуры.

Для изучения структурного расположения редкоземельных ионов мы использовали магнитные методы. Установлено, что для всех гранатов системы $Tb_3Sc_xAl_{2-x}Al_3O_{12}$, $0 \leqslant x \leqslant 2$ качественный ход кривой температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости одинаков и нелинеен (рис. 1). Подобный ход кривой характерен для ферримагнетиков и свидетельствует о существовании двух противоположно направленных магнитных подрешеток в кристалле. В нашем случае парамагнитными ионами являются лишь ионы $Tb^{3+}$. Возможно, что часть этих ионов находится в октаэдрических положениях структуры граната.

Таким образом, исходя из рентгеновских данных и исследования магнитных свойств, можно предположить, что в системе $Tb_3Sc_xAl_{2-x}Al_3O_{12}$ происходит частичное перераспределение ионов тербия и скандия по октаэдрическим и додекаэдрическим позициям структуры граната.

В случае соединений системы $Gd_3Sc_xAl_{2-x}Al_3O_{12}$ при $x \leqslant 0,5$ монокристаллический рост не наблюдался. При увеличении концентрации скандия получены прозрачные бесцветные монокристаллы. Исследования магнитных свойств данных соединений показали, что кривые температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости линейны (рис. 2).

Параметры элементарной ячейки гадолиний-алюминиевых гранатов с введением ионов скандия растут также линейно. Ионы скандия при вхождении в данное соединение, по-видимому, занимают в основном октаэдрические позиции структуры, замещая ионы алюминия.

Магнитная восприимчивость при комнатной температуре в обеих системах с увеличением концентрации скандия растет незначительно. Определены величины констант Кюри $c = \chi_0\theta_\alpha$, где $\chi$ — начальная магнитная восприимчивость при $T = 0K$; $\theta_\alpha$ — асимптотическая температура. Эти параметры получены путем экстраполяции кривой $1/\chi$ к оси температур. Найдены эффективные магнитные моменты соединений, приходящиеся на атом РЗЭ по формуле $M_{эф} = \sqrt{(3KC/N_A)}$, где $K$ — постоянная Больцмана, $N_A$ — число Авогадро. Эффективный магнитный момент соединения $Tb_3Al_5O_{12} = \sim 9,2\mu_Б$, с увеличением содержания скандия происходило его небольшое возрастание (см. рис. 1, *б*). Эффективные магнитные моменты системы $Gd_3Sc_xAl_{2-x}Al_3O_{12}$ изменяются незначительно с увеличением содержания скандия и равняются $\sim 7\mu_Б$. Очевидно, что при последней системе введение ионов скандия не может существенно повлиять на перераспределение более крупных ионов гадолиния по различным позициям структуры граната.

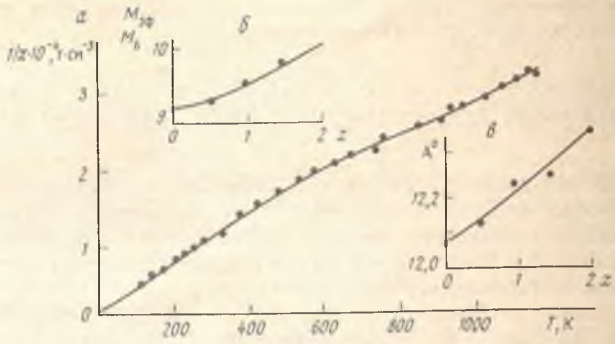



**Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединений $Tb_3Sc_xAl_{2-x}Al_3O_{12}$; $0 \leqslant x \leqslant 2$ (*а*); зависимость эффективного магнитного момента (*б*) и параметра элементарной ячейки (*в*) от концентрации скандия**

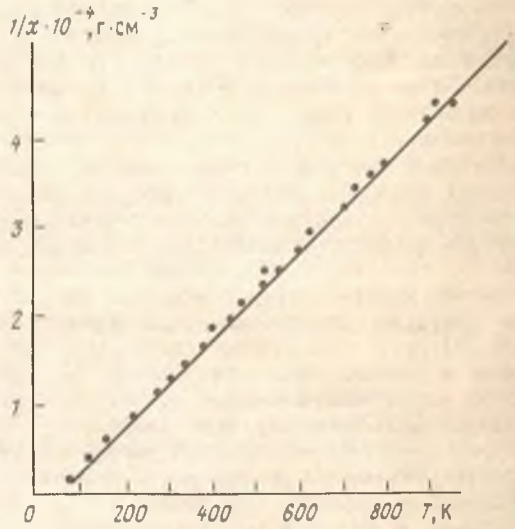



**Рис. 2. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости соединений $Gd_3Sc_xAl_{2-x}Al_3O_{12}$; $0 \leqslant x \leqslant 2$**

В спектрах оптического поглощения гранатов системы $Tb_3Sc_xAl_{2-x}Al_3O_{12}$ $0 \leqslant x \leqslant 2$ наблюдаются полосы, связанные с вхождением ионов Tb: широкие $d$—$f$-переходы 44 000, 36 800, 31 160 $см^{-1}$ и узкие $f$—$f$-переходы в области 26 000—30 000 $см^{-1}$ и 20 000—21 000 $см^{-1}$. В спектрах фотолюминесценции видны семь групп полос, характерных для ионов $Tb^{3+}$: 380, 418, 437, 493, 544, 590, 630 нм. Интенсивность люминесценции слабая, с увеличением концентрации скандия она возрастает незначительно. Самая интенсивная линия в спектрах всех кристаллов — 544 нм.

В спектрах оптического поглощения кристаллов системы $Cd_3Sc_xAl_{2-x}Al_3O_{12}$ ($0 \leqslant x \leqslant 2$) наблюдаются полосы, связанные с вхождением ионов гадолиния: узкие $s$—$f$-переходы 35 000—37 000 $см^{-1}$ и 32 000—33 000 $см^{-1}$. Кристаллы данной системы слабо люминесцируют в ультрафиолетовой области спектра на длине волны $\sim 315$ нм. Распределение полос в спектрах поглощения и люминесценции и соотношение их интенсивностей в обеих системах зависит от условий выращивания и концентраций ионов R, Sc и Al.

Кристаллы $Tb_3Sc_2Al_3O_{12}$ (ТСАГ) и $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$ (ГСАГ) выращивались также на затравку в

молибденовом контейнере в вакууме методом горизонтальной направленной кристаллизации. Данный метод позволяет получать кристаллы в виде пластин размерами до $90 \times 25 \times 210$ мм$^3$. Как и в случае выращивания кристаллов $Tb_3Sc_2Al_3O_{12}$ методом вертикальной направленной кристаллизации, данный материал сильно растрескивался после кристаллизационного цикла. Наиболее технологичным объектом для выращивания является матрица ГСАГ. Данный кристалл обычно выращивают методом Чохральского [4]. Недостатками получаемых указанным методом кристаллов являются их небольшие размеры, наличие объемного дефекта, сильное растрескивание, а также использование дефицитных и дорогостоящих иридиевых тиглей. При выращивании кристаллов ГСАГ нами было опробовано множество методик, включающих определение соотношения между основными компонентами кристалла для введения в расплав, определены причины, приводящие к снижению качества кристалла. В частности, установлено, что высокие сверхстехиометрические добавки скандия и алюминия в расплаве часто приводят к появлению напряжений и растрескиванию кристалла. Получены монокристаллы ГСАГ, из которых вырезаны диски диаметром до 40 мм. В процессе выращивания кристаллов методом горизонтально направленной кристаллизации происходит постоянное обеднение расплава оксидом алюминия вследствие его диссоциации. Измерения параметра элементарной ячейки показали, что $a$ увеличивается к концу кристалла. Это свидетельствует также о перераспределении ионов РЗЭ и скандия по различным структурным позициям. Как показали опыты, ГСАГ — технологичный материал, удобный для активации элементами с крупными ионными радиусами. В связи с этим большой интерес представляет в дальнейшем изучение физических свойств данного граната, активированного ионами легких РЗЭ и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Зиновьев С. Ю., Кржижановская В. А., Глушков В. Б.* Особенности твердофазного синтеза скандийсодержащих алюминиевых и галиевых гранатов РЗЭ // Изв. АН СССР. Неорган. матер.— 1989.— Т. 25.— № 5.— С. 808—812.
2. *Д. Е.* 3704813АЕ, ФРГ, МКИ С 30 В 29/28. Монокристалл на основе соединений редкоземельный металл — алюминиевый гранат. D. Matlika, D. Kollecov.— Заявл. 16.02.87; Опубл. 25.08.88.
3. *Применение* кристаллохимического подхода для определения состава гадолиний-скандий-алюминиевых гранатов / Г. М. Кузьмичева, Б. В. Мухин и др. // Неорган. химия.— 1989.— Т. 311.— Вып. 5—6.— С. 1129—1132.
4. *Braundle C. D., Barus R. L.* Crystal stoi chiomentry and growth of rare earth garnets containing scandium // J. Cryst. Growth.— 1973.— V. 20.— P. 1—5.
5. *Lutts G. B., Zharikov E. V., Zagemaniyi A. L.* Crystals of solid solutions based on scandium containing garnets for solid state lasers // Abstr. of the 2 Soviet Indian symposium on Crystal growth.— Moscow, 1991.— P. 1.



СПЕЦИАЛЬНОЕ КОНСТРУКТОРСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ БЮРО предлагает конструкторскую документацию на:

- **промышленные (емкостью 1,5 и 4 м$^3$) и различного объема лабораторные автоклавы для гидротермального синтеза минералов;**
- **системы управления гидротермальными технологическими процессами на базе элементов локальной автоматики для одного и группы автоклавов;**
- **различное нестандартное оборудование и остнастку для обеспечения технологических процессов синтеза кристаллов различными методами (агрегат для мойки и сортировки шихты, печь ПКС-2,5 для синтеза фторфлогопита, станки для резки заготовок бус из кристаллов с алмазными отрезными кругами и др.).**

DESIGN OFFICE possesses the documentation concerning:

- **industrial (1,5 and 4,0 m$^3$) and laboratory autoclaves of different capacity for the synthesis of crystal materials by hydrothermal method;**
- **growth technology control systems with elements of local automatics for one or for a set of autoclaves;**
- **non-standard equipment for technological process control (washing machine, PKS-2,5 furnace for fluorphlogopite synthesis, machines with ring saws ets.)**

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

УДК 549.057:549.514.53
© Л. А. Самойлович, 1992

Л. А. САМОЙЛОВИЧ

## Синтетические благородные опалы и иризирующие материалы

Высокая стоимость благородного опала делает его выгодным объектом производства. Цены на синтетический благородный опал в зависимости от его качества и места сбыта колеблются в широких пределах — от 15 до 2000 долл. США за карат. К настоящему времени, судя по литературным данным, получено большое количество иризирующих материалов, которые, по незнанию, относят к синтетическим благородным опалам. Это опалесцирующие керамики, стекла или пластики, иризирующие скорлупки и т. д.

Первая попытка синтеза опала относится к 1900 г., но по различным причинам коммерческое производство началось лишь в 1974 г., когда швейцарский ученый Пьер Джильсон представил на рынок первую партию синтетических белых опалов. Позднее фирмой Джильсона были получены черные и огненные опалы, которые по своему внешнему виду напоминали австралийские и мексиканские опалы. Черный опал Джильсона по описаниям Робертсона, Джоббинса и др. в интенсивном проходящем свете был непрозрачен, а в отраженном свете имел красные, голубые, зеленые вспышки на темно-коричневом фоне. Однако в отдельных цветовых пятнах наблюдались чешуйчатые образования, напоминающие кожу ящерицы. Цветовые пятна между собой резко и грубо разграничены, в то время как в природных опалах наблюдается плавный переход цветовых пятен.

В 1982 г. на мировом рынке появилась еще одна разновидность опалов Джильсона — огненный опал под названием «синтетический медовый». Визуально он был похож на медовый мексиканский опал, но с более яркой игрой цвета, преимущественно красной на желто-коричневом фоне. В отличие от черного и белого опалов, эта разновидность содержала до 16 % органического вещества, заполняющего межглобулярные поры в структуре опала. По мнению геммологов такой опал не может классифицироваться как синтетический благородный опал. Его следует отнести к имитации благородного опала.

В 80-х годах Джильсон передал право производства опала японской фирме Накацуми в Осаке. На мировом рынке появился также синтетический опал Инамори. Опалы Джильсона — Накацуми и Инамори называются синтетическими. Однако исследования показали, что их свойства сильно отличаются от природных и поэтому могут быть отнесены лишь к имитации благородного опала. В частности, в работе Г. Брауна [2] приведена следующая характеристика опалов Джильсона — Накацуми: визуально наблюдаются одноразмерные домены (зерна) и узкие мозаичные цветовые пятна. Границы зерен (цветовых пятен) «пиловидные». Беспорядочные индивидуальные зерна имеют гексагональную субструктуру, которая описывается как «кожа ящерицы», «медовые соты», «кожа змеи» или «цыплячья кожа». Зерна имеют тенденцию простираться в одном направлении, выстраиваясь в цветовые колонны, если на опал смотреть со стороны.

Исследование методом электронной сканирующей микроскопии выявило в рукотворных опалах трехмерную упорядоченность из гексагональных закрытых бесструктурных сфер, представленных аморфным кремнеземом, размером 200 нм в диаметре. Между сферами не отмечалось никаких пустот. Однако электронная микроскопия позволяет обнаружить на просвет сферы окиси циркония незначительных размеров (7—50 нм в диаметре). Небольшие (7—15 нм) сферы окиси циркония были обнаружены вокруг сфер кремнезема, а сферы окиси циркония большего диаметра (~50 нм) заполняли пустоты между сферами кремнезема.

Химическим анализом установлено, что рукотворный опал содержит до 96 % кремнезема. Количество воды (<1 %) значительно ниже, чем в природном опале. Кроме того в опале присутствует 5 % циркония, а также до 16 % органической компоненты. Рентгеновская диффракция показывает две фазы в опале — аморфный кремнезем и хорошо закристаллизованный гексагональный цирконий. В работе [2] подтверждено, что продукт Инамори можно классифицировать как керамику, являющуюся поликристаллическим неорганическим веществом, образованным скорее за счет низкотемпературных химических реакций, чем путем термической диффузии в твердом состоянии. Плотность продаваемых рукотворных опалов несколько выше (2,226—2,229 г/см$^3$), чем природных опалов (2,0—2,1 г/см$^3$) за счет значительных количеств окиси циркония.

Рукотворные опалы со значительным количеством органики, захваченной в виде остатков при приготовлении сфер, а именно, огненный опал Джильсона, отличаются низкой плотностью (1,91). Ранние опалы Джильсона очень пористые, но эта проблема в более поздних опалах решена — пустоты между частицами кремнезема заполнены. Продаваемые опалы Инамори справедливо именуются плотной керамикой. Их плотность в 3 раза больше, чем природных опалов. Твердость незначительно выше, а термическая стабильность — в 3 раза. Показатель преломления рукотворных опалов несколько ниже (1,44), чем у природных (1,45).

Известна еще одна имитация благородного опала, получившая название по имени его изобретателя — опал Слокума. Эту имитацию легко отличить от истинного благородного опала. Уже при слабом увеличении можно наблюдать разноцветные неправильной формы кусочки, беспорядочно распределенные внутри стекловатой матрицы (показатель преломления 1,49—1,52, плотность 2,41—2,51, твердость 5,5—6,5 ед. по Моосу [4]). Тем не менее камень Слокума красив, обладает высокой твердостью, полируемостью и используется американскими ювелирными фирмами. Кольцо с таким камнем стоит от 80 до 400 долл. США.

В 1974 г. впервые в нашей стране во ВНИИСИМСе по инициативе В. С. Балицкого были начаты поисковые работы по синтезу благородного опала. Спустя два года в связи с большими трудностями проведения работ и отсутствием положительных результатов, они были приостановлены почти на целое десятилетие. За это время в Новосибирске Д. В. Калинину, Н. Д. Денискиной, А. К. Казанцевой и др. [1] удалось разработать методику получения благородного опала, которая закончилась внедрением в производство. На разных этапах в доработке этой методики принимал участие Ленинградский ВНИИювелирпром и Львовское СКБ. Отечественные образцы белого и черного благородного опала этих

# ВНИИСИМС VNIISIMS

ВНИИСИМС — крупнейший в мире научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья — имеет исследовательские лаборатории, современные технические средства, высококвалифицированные кадры и обширную информационную базу.

**ВНИИСИМС предлагает широкий спектр синтетических кристаллов:**

- пьезо- и оптического кварца для всех видов применения;
- малодислокационного кварца;
- оптического кальцита;
- высокопрочных алмазов различного назначения;
- иттрий-редкоземельно-алюминиевых гранатов для акустоэлектроники;
- различные кристаллы для ювелирной промышленности и ограненные камни;
- композиционные минеральные материалы на основе муллита, бадделеита и фторфлогопита;
- фторфлогопит в виде пластин и заготовок.

Продукция может быть поставлена единичными партиями или по контракту в течение длительного времени.

*Мы готовы к сотрудничеству в области синтеза и исследования новых кристаллических материалов.*

VINIISIMS—one of the biggest research institutes for the synthesis of materials in the world—comprises the scientific laboratories, modern equipment, high quality personnel and vast information management facilities.

**VNIISIMS offers to you a wide spectrum of synthetic crystals:**

- piezo- and optical for various uses;
- low density dislocation quartz;
- calcite for optics;
- high resistant diamonds; for various applications;
- Y-rare earth-AL garnets for acousto-electronics, and: jewellery stones, faceted crystals;
- compositional materials made out of mullite, baddeleyite and fluorphlogopite;
- sliced fluorphlogopite.

The Institute provides both the instanteneous and contractual deliveries of the production.

*We are ready for cooperation in the field of research and synthesis of new cryctalline materials.*

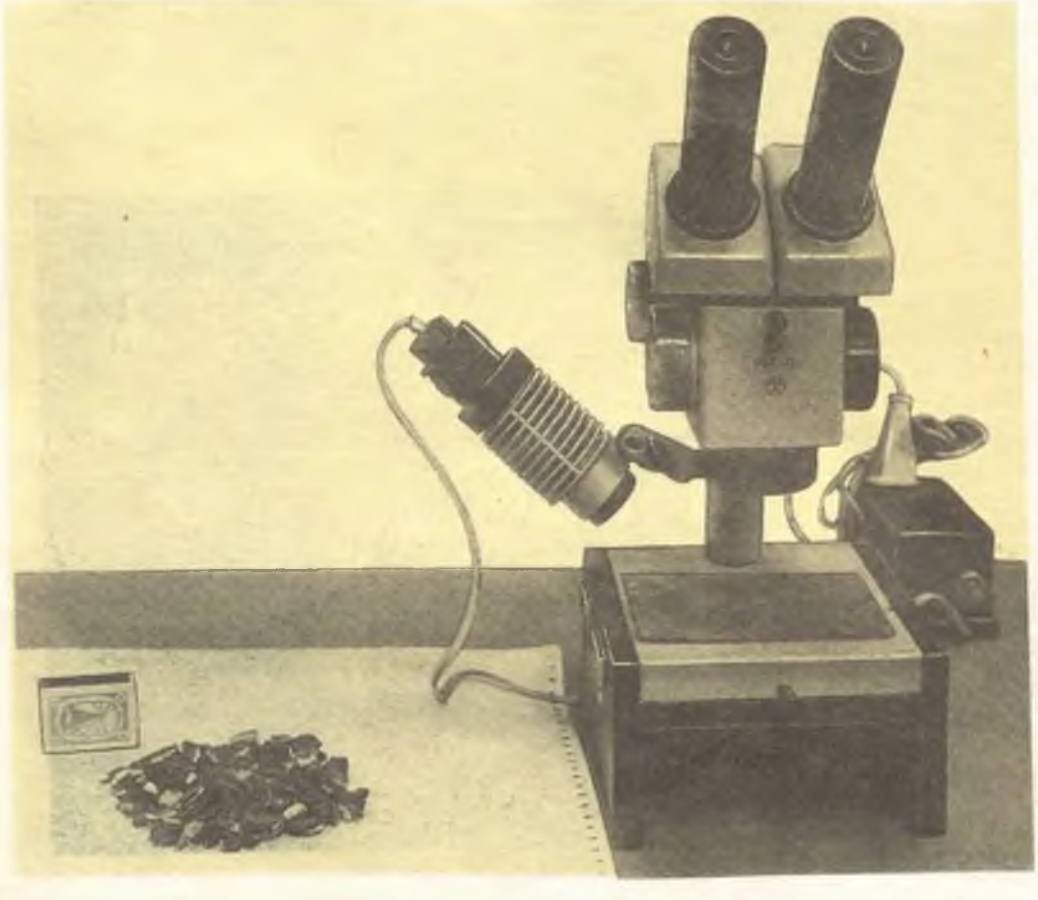
**601600 г. Александров**
**Владимирской обл.,**
**ул. Институтская, 1, ВНИИСИМС**
**Телефон: 584-58-08**
**Телетайп: 218518 РУБИН**
**Телефакс: 584-58-28**

**VNIISIMS, Aleksandrov**
**Vladimir obl.,**
**1, ul. Institytskaya**
**Telephone: 584-58-08**
**Teletype: 218518 RUBIN**
**Fax: 584-58-28**

# ВНИИСИМС

## ОТДЕЛ СИНТЕЗА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В отделе ведутся исследования по усовершенствованию аппаратуры и способов выращивания алмаза методом спонтанной кристаллизации и на затравках. Работы проводятся с целью замены природного алмазного сырья в различных видах алмазного инструмента, а также для использования синтетических алмазов в приборах радио- и микроэлектроники. В промышленном масштабе выпускаются алмазные порошки с зернистостью от 50/40 до 315/250 мкм и с показателем прочности при статическом сжатии от 12,4 Н до 41,4 Н. Исследования позволят повысить технико-экономические показатели процесса и расширить области применения полученных кристаллов. В работе используются более совершенные методы и аппаратура управления и контроля параметров кристаллизации. Применяются камеры высокого давления с увеличенным реакционным объемом и контейнеры с торцевыми нагревателями, пригодными для проведения опытов длительностью до 4 ч. Алмазы, изготовленные в институте, успешно применяются для бурения горных пород IX—XI категорий, обработки ювелирных и поделочных камней, стекла и других твердых и сверхтвердых природных и синтетических материалов. Осуществляются исследования по синтезу полупроводниковых монокристаллов алмаза. Исключительно высокая теплопроводность алмаза по сравнению с другими материалами позволяет использовать его в качестве тепловодов в полупроводниковых приборах и интегральных схемах. Применяемые пластмассовые корпуса с минеральным наполнителем имеют низкий коэффициент теплопроводности, что ограничивает рассеиваемую мощность СВЧ-приборов и ИС. Дополнительное введение в состав пластмассы моно-



# VNIISIMS

кристаллов синтетического алмаза с коэффициентом теплопроводности до 1200 Вт/м. к. дает возможность снизить тепловое сопротивление пластмассового корпуса, повысить мощность рассеивания и увеличить надежность СВЧ-приборов и интегральных схем.

Полупроводниковые алмазы найдут также применение в производстве геофизической аппаратуры.

Разработан технологический процесс рекуперации алмазов из отработанного инструмента на различной связке, включая твердосплавную. Технология предусматривает использование солевого метода рекуперации, исключающего применение высокотоксичных газовыделяющих кислот.

**601600 г. Александров Владимирский обл.**
**ул. Институтская, 1, ВНИИСИМС**
**Телефон: 584-58-08**
**Телетайп: 218518 РУБИН**
**Телефакс: 584-58-28**

**THE LABORATORY FOR THE SYNTHESIS OF MATERIALS AT HIGH PRESSURES**

features:

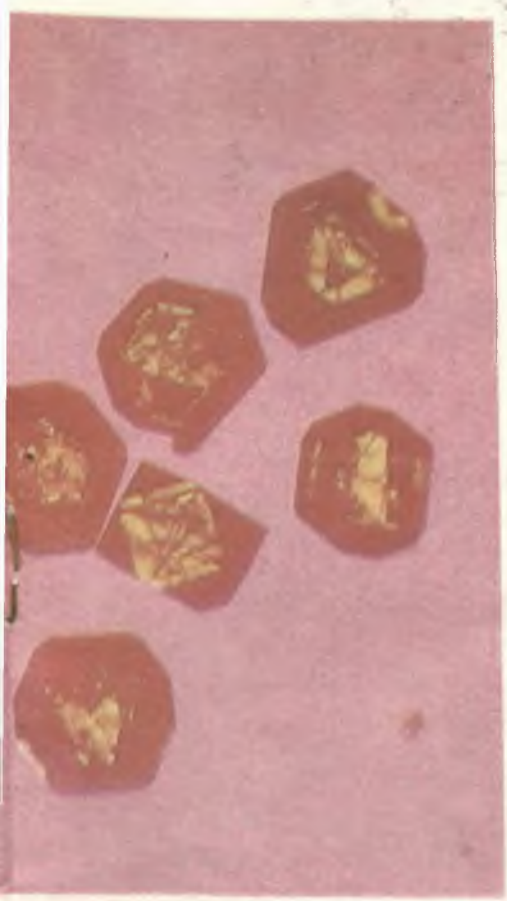
progressive technologies of diamond growth;

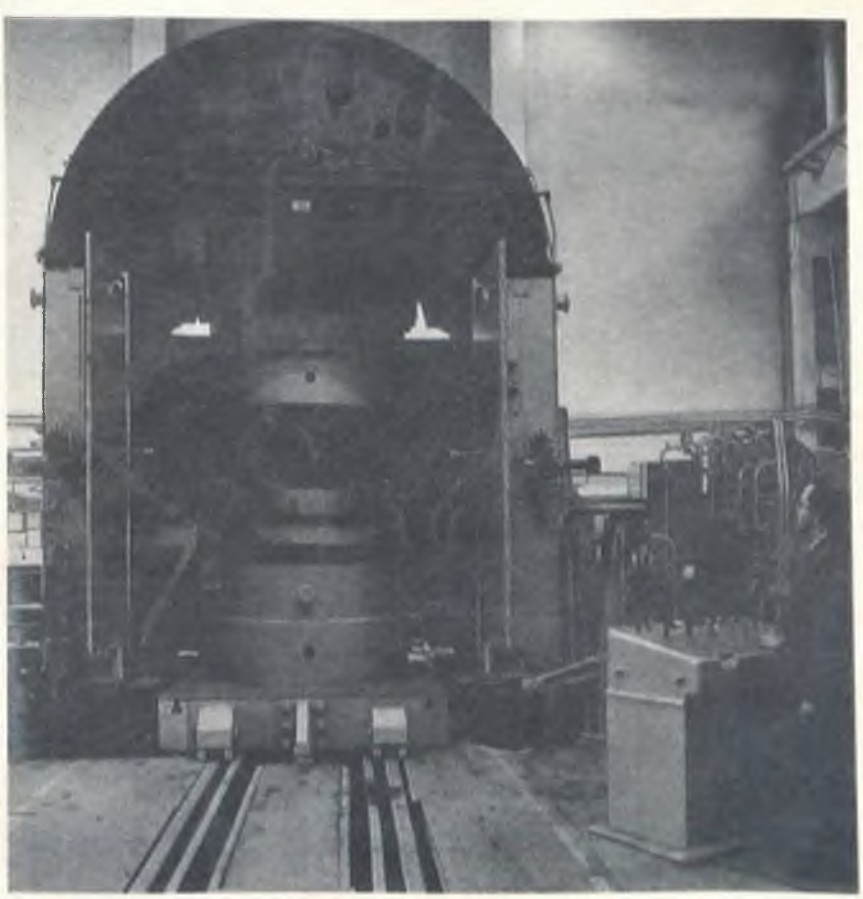
process of diamond recuperation from the utilized tools by salt melts (no high-toxicity acids).

Diamond single crystals are successfully used for rock drilling, for treatment of decorative and gem stones, glasses and other hard and superhard materials.

The Institute's plant is the deliverer of n-and p-type semiconductor diamonds and crystals for heat sink devices.

**VNIISIMS, Aleksandrov Vladimir obl., l. ul. Institutskaya**
**Telephone: 584-58-08**
**Teletype: 218518 RUBIN**
**Fax: 584-58-28**





# ВНИИСИМС VNIISIMS

**ОТДЕЛ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА, обладающий современным лабораторным оборудованием, разработал промышленные технологии получения:**

- пьезоэлектрического кварца для изготовления пьезоэлементов и акустоэлектронных устройств, в том числе монопирамидального, малодислокационного и без минеральных включений;
- оптического кварца и кальцита для всех видов серийных и уникальных оптических приборов;
- аметиста, цитрина, а также голубого кварца для ювелирной промышленности;
- волокнистых асбестоподобных силикатов для производства высококачественных электротеплоизоляционных материалов.

Все достижения отдела реализуются в промышленных масштабах. Возможна продажа перечисленных материалов и техпроцессов их производства.

Мы готовы обсудить с заинтересованными предприятиями возможность проведения совместных исследований, направленных на получение кристаллов-пьезоэлектриков, таких, как цинкит, берлинит, иттрий-алюминиевые бораты и др.

**THE LABORATORY FOR THE SYNTHESIS OF MATERIALS BY HYDROTHERMAL METHOD, equipped with up-to-date instruments, has developed the industrial technologies of obtaining:**

- piezoelectic quartz (including monopyramidal, low density dislocation quartz and quartz with no inclusions) for piezoelements and acoustoelectronic devices;
- optical quartz and calcite for all types of optical devices;
- amethyst, citrine and blue quartz for jewelry;
- fibrous asbestoslike silicates for high quality insulation materials.

We shall readily discuss with the organizations interested the opportunities for joint scientific research concerninig the synthesis of such crystals as zincite berlinite and yttrium-aluminum borates.

All the materials listed along with the technologies are offered for sale.

**601600 г. Александров**
**Владимирской обл.,**
**ул. Институтская, 1, ВНИИСИМС**
**Телефон: 584-58-08**
**Телетайп: 218518 РУБИН**
**Телефакс: 584-58-28**

**VNIISIMS, Aleksandrov**
**Vladimir obl.,**
**1, ul. Institytskaya**
**Telephone: 584-58-08**
**Teletype: 218518 RUBIN**
**Fax: 584-58-28**

| Характеристика | Природный огненный опал с игрой цветов и без игры [3] | Опал Джильсона с игрой цветов [3] | Опал ВНИИСИМСа | Опал ИГиГ Сиб. АН [1] |
|---|---|---|---|---|
| Химический состав | | $SiO_2$ 85 %<br>$H_2O$ 0,53 %<br>Органика 16 % или до 5 % $ZrO_2$ | $SiO_2$ 92—99 %<br>$H_2O$ — 1—2 %<br>Органики нет | $SiO_2$ 82—84 %<br>$H_2O$ — 1—2 %<br>Органики 16 % |
| Рентгеновские данные | СТ-опал | Аморфный | Аморфный | Аморфный |
| Термогравиметрия | Потеря массы 8—9 % между 20 и 1000 °С | Потеря массы около 16 % между 300 и 400 °С | Потеря массы 5 % между 200 и 400 °С | Потеря массы 23—30 % между 100 и 400 °С |
| Показатель преломления | 1,44±0,003—0,007 | 1,41±0,001 | 1,45±0,03 | 1,455—1,46 |
| Плотность (г/см³) | 2,15±0,007—0,009 | 1,91±0,001 | 2,10±0,06 | 1,9—2,04 |
| Чувствительность к воде | Гидрофильный | Гидрофильный | Гидрофильный | Гидрофильный |
| Люминесценция: | | | | |
| длинные волны | Слабая оранжевая | Сильная бело-голубая | Средняя голубая и зеленая | Нет свед. |
| короткие волны | Нет | Слабая бело-голубая | Нет | —»— |
| Термолюминесценция от 30 до 40 °С | Нет | Сильная молочная бело-голубая | Нет | —»— |

**Синтетические благородные опалы**

фирм имеют разнообразную игру цветов, но содержат до 18 % органического вещества, что делает их заменителями благородного опала. Такие опалы со временем могут утратить прозрачность и иризацию из-за старения органики.

В 1980 г. во ВНИИСИМСе работы по получению синтетического благородного опала возобновились. Была создана оригинальная методика, обеспечивающая получение синтетического опала — аналога природного. Наши синтетические благородные опалы обладают яркой иризацией во всей видимой части спектра. Количество одновременно наблюдаемых цветов не менее двух, чаще — от фиолетового до красного. При этом цветом иризации можно управлять в процессе синтеза опала. Микроструктура синтетического белого и черного благородного опала представляет собой трехмерную кубическую или гексагональную плотнейшую упаковку из частиц аморфного кремнезема, первоначальная сферическая форма которых в процессе дегидратации приобретает полигональные формы. Между собой частицы имеют общие поверхности соприкосновения в виде сегментов. Межглобулярное пространство частично или полностью заполнено кремнеземом.

Плотность опала находится в пределах 1,9—2,1 г/см³. Нижний предел плотности может быть увеличен за счет дополнительного заполнения порового пространства. Незаполненность пустот в различных образцах варьирует от 2 до 7 %. Микротвердость составляет 4—5,5 ед. по Моосу, но может быть увеличена за счет дополнительных технологических приемов. По химическому составу синтетический опал состоит на 92—98 % из кремнезема, 2—8 % $H_2O$.

По физико-химическим свойствам (иризации, микротвердости, плотности, химическому составу, микроструктуре) и декоративно-художественным качествам по заключению ВНИИювелирпрома опал ВНИИСИМСа является аналогом природного (рисунок). Более того, черный синтетический опал, исследованный в Геммологическом институте Америки, был квалифицирован природным опалом, обработанным с целью усиления черной окраски. Основные характеристики синтетического благородного опала, полученного различными фирмами, приведены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. Благородные опалы, природные и синтетические.— Новосибирск: Наука, 1987.
2. Brown G. Presions versus man-made opal // Gemmological Digest.— 1988.— V. 2.— N 3.— P. 25—28.
3. Gunawordene M., Martens R. Gilson created fire opal imitation with play of colours // J. Gemm.— 1984.— V. 19.— N 1.— P. 43—53.
4. Gübelin E. Uber eine neue Opal Imitation // Z. Dt. Gemmol. Ges.— 1976.— Vol. 25.— N 4.— S. 199—203.


УДК 535.372

© Коллектив авторов, 1992

Б. И. ЗАДНЕПРОВСКИЙ, М. В. КОРЖИК, В. И. МОРОЗ, В. А. НЕФЕДОВ, П. В. НЕФЕДОВ, В. Б. ПАВЛЕНКО, А. А. ФЕДОРОВ

## Быстродействующие, радиационно стойкие сцинтилляционные монокристаллы $Bi_4Ge_3O_{12}$:Yb

Создание ускорителей нового поколения, таких, как УНК, LHC, SSC предъявляет повышенные требования к детекторному оборудованию, планируемому к применению в перспективных экспериментах в области физики микромира. Разрабатываемые детекторные системы с необходимостью включают электромагнитные калориметры, причем наиболее вероятно использование в них детекторов полного поглощения на основе черенковских радиаторов либо сцинтилляционных монокристаллов. Но до сих пор не существует единого

мнения о выборе материала для детекторов полного поглощения. Конечно, вариант использования для этих целей свинцового стекла в качестве элементов черенковских радиаторов [4] еще не исчерпал себя, однако, в последнее время начаты интенсивные исследования по созданию новых сцинтилляционных материалов [1, 5]. Интенсификация эти работ обусловлена еще и отсутствием в настоящее время сцинтилляторов, удовлетворяющих одновременно требованиям, выдвигаемым условиями проведения планируемых экспериментов. Эти требования включают прежде всего малую радиационную длину ($X_0 < 1{,}5$ см), высокую радиационную стойкость ($> 10^5$ Гр), малое время высвечивания ($\tau < 30$ нс) и освоенность производства материалов. Наиболее обнадеживающие результаты достигнуты на монокристаллах $LaF_3$:Ce [6], но технология их выращивания находится в зачаточном состоянии.

Наряду с поиском новых материалов несомненный интерес представляет возможность совершенствования уже имеющихся и широко используемых сцинтилляторов. В этом плане приведение характеристик монокристаллов тригерманата висмута ($Bi_4Ge_3O_{12}$, BGO) в соответствие с изложенными требованиями представляется весьма перспективным. Технология получения монокристаллов BGO хорошо отработана, а радиационная длина их не превышает 1,2 см. Вместе с тем лишь недавно [7] получены монокристаллы BGO с радиационной стойкостью не менее $10^6$ Гр, однако, время высвечивания при температуре, близкой к комнатной, сократить не удалось.

Нами установлено, что значительное продвижение в повышении радиационной стойкости и сокращение времени высвечивания сцинтилляторов BGO может быть достигнуто посредством их дополнительного соактивирования иттербием. Примечательно, что при этом значительно снижаются требования к чистоте исходных материалов.

Цель настоящей работы — исследование спектроскопических и сцинтилляционных характеристик монокристаллов BGO, активированных иттербием. Ионы иттербия $Yb^{3+}$ ($4f^{13}$ — электронная конфигурация) обладают единственным абсорбционным внутриконфигурационным переходом $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$, локализованным в ближней ИК области спектра, а также межконфигурационным $4f \rightarrow 5d$, локализованным в оксидных матрицах в УФ диапазоне, как правило, в области $\tilde{\nu} > 4000$ см$^{-1}$. В монокристаллах BGO штарковские компоненты $5d$ уровня локализованы в зоне проводимости, что предполагает наряду с захватом термализованных электронов в этой зоне захват нелокализованных возбуждений за счет мультипольного взаимодействия. Это нашло подтверждение в работе [2] — было установлено эффективное тушение ионами $Yb^{3+}$ рекомбинационной люминесценции в стеклах. Исследованные монокристаллы выращивались методом Чохральского из платиновых тиглей. Активатор вводился в шихту в виде оксида $Yb_2O_3$. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Beckman UV5760, кинетика сцинтилляций определялась по форме сцинтилляционного импульса в диапазоне амплитуд $I = (1-0{,}01)I_0$. Сцинтилляционная эффективность относительно монокристаллов NaI (Tl) с идентичными исследуемым кристаллам размерами $d$ 26×1 мм измерялась по аттестованной методике.

Ионы $Yb^{3+}$ помимо мультипольного взаимодействия могут тушить возбуждения в монокристаллах BGO за счет радиационно-стимулированной перезарядки. Это происходит по следующей схеме: $Yb^{3+} + e \rightarrow (Yb^{3+})^* \sim (Yb^{3+}) + h \rightarrow Yb^{3+}$.

Термализованные электроны захватываются ионами $Yb^{3+}$ в зоне проводимости, после чего происходит снятие возбуждения — обозначено $(Yb^{3+})^*$ — преимущественно за счет внутрицентровых безызлучательных переходов состояний ионов $(Yb^{3+})^-$ с дальнейшим захватом дырок $h$ из валентной зоны. Отбор электронов из зоны проводимости фактически соответствует снятию возбуждения излучательных центров через виртуальные состояния ионов иттербия $(Yb^{3+})^-$ и, следовательно, может рассматриваться подобно тушению за счет мультипольного взаимодействия как процесс безызлучательной передачи энергии. Это подтверждается значительным нарушением экспоненциальности кинетики распада возбуждений сцинтиллирующих центров (рис. 1). В импульсах сцинтилляций наблюдается короткая компонента высвечивания с $\tau = 30 \div 13$ нс по мере увеличения содержания Yb. Такая компонента появляется лишь при возбуждении ионизирующим излучением. При фотовозбуждении кинетика люминесценции в кристаллах BGO:Yb близка к кинетике неактивированных кристаллов. Доля короткой компоненты в суммарной кинетике сцинтилляций в диапазоне содержания Yb 0,01—0,6 % (масс. доли) изменяется от 11 до 50 %. Относительная сцинтилляционная эффективность по сравнению с неактивированными кристаллами меньше на 15—20 % и составляет 9±1 % отн. NaI(Tl) в исследованном диапазоне концентраций активатора.

Создание короткой компоненты в сцинтилляционном импульсе позволяет повысить точность временной привязки к импульсу сцинтилляции. С другой стороны, большая доля заряда анодного импульса, используемого со сцинтиллятором фотоумножителя, сосредоточена в начальном участке сцинтилляций, что позволяет при относительно малых потерях заряда сократить время интегрирования начала регистрации.

Долевой вклад в кинетику сцинтилляций короткой компоненты сохраняется вплоть до поглощенной дозы $10^5$ Гр. При облучении дозой $10^6$ Гр ее доля сокращается в 2—3 раза, а время дальней стадии кинетики сцинтилляций возрастает до 500 нс.

Отличительной особенностью кристаллов BGO:Yb оказалось отсутствие спектров термостимулированной люминесценции. Это свидетельствует о высоком структурном совершенстве монокристаллов, активированных иттербием и, как следствие, предполагает их высокую радиационную стойкость к γ-излучению. На рис. 2 приведен спектр поглощения монокристаллов BGO с оптимальным содержанием иттербия, облученных дозами $10^6$—$2 \cdot 10^8$ Гр источника γ-излучения $^{60}$Co. Спектры поглощения не претерпевают существенных изменений вплоть до поглощенной дозы $10^5$ Гр, причем изменение пропускания в области спектрального максимума высвечивания сцинтилляций на $\lambda = 480$ нм при длине образца 1 см не превышает 5 %. В образцах с содержанием Yb более 0,1 % (масс. доли) облучение γ-лучами с поглощенной дозой более $10^5$ Гр приводит к появлению в спектрах

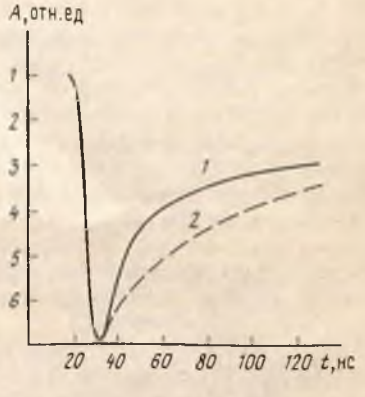



**Рис. 1. Кинетика сцинтилляций монокристаллов BGO (1) и BGO:0,05 % (масс. доли) Yb (2) $T = 300$ К**

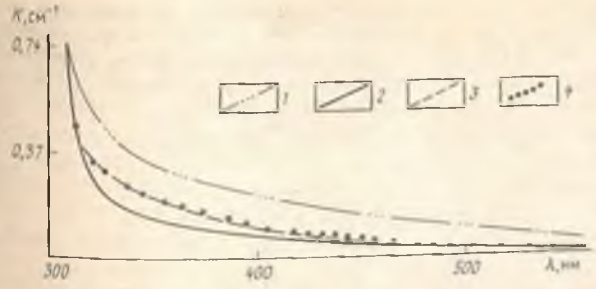



**Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов BGO: 0,05 % (масс. доли) Yb и выращенных из идентичной шихты в отсутствии активатора кристаллов BGO. $T$=300 К:**
*1* — BGO, облученный дозой $10^4$ Гр; *2* — необлученный и облученный дозой $10^4$ Гр; *3* — облученный дозой $10^6$ Гр; *4* — дозой $10^6$ Гр

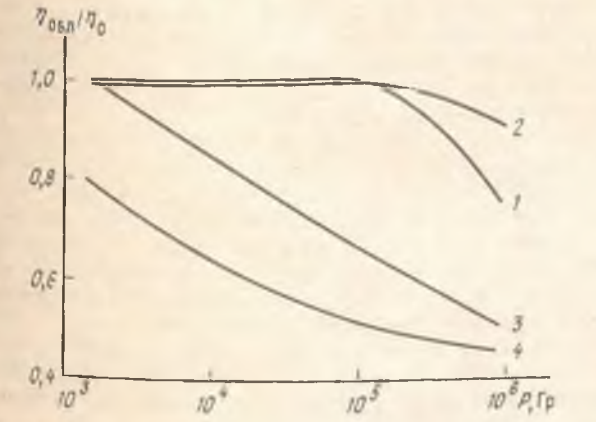



**Рис. 3. Зависимость соотношения сцинтилляционной эффективности после ($\eta_{обл}$) и до ($\eta_0$) облучения от поглощенной дозы кристаллов BGO с содержанием иттербия (масс. доли %):**
*1* — 0,01; *2* — 0,05; *3* — 0,6; *4* — неактивированного образца

поглощения монокристаллов BGO:Yb дополнительных полос поглощения с максимумами 360 и 570 нм. Указанные полосы могут быть обусловлены радиационно восстановленными ионами $Yb^{2+}$. Обнаруженные полосы поглощения 360 и 570 нм близки по положению к полосам ионов $Yb^{2+}$, обнаруженных ранее в других сложных оксидах [7]. Образование ионов $Yb^{2+}$ подтверждается уменьшением содержания ионов $Yb^{3+}$, оцененного по изменению коэффициента поглощения в максимуме полос поглощения внутрицентрового перехода $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ с $\lambda$=976 нм. При дозе $10^6$ Гр восстанавливается до состояния $Yb^{2+}$ 20 % ионов $Yb^{3+}$. Образование ионов $Yb^{2+}$ может стимулироваться также непосредственно образованием в решетке под действием $\gamma$-излучения структурных дефектов типа кислородных вакансий $V_0$. Образование вакансий $V_0$, равно как и ионов $Yb^{2+}$, приводит к снижению сцинтилляционной эффективности $\eta$ при облучении их дозой $10^6$ Гр, однако, для образцов с содержанием Yb менее 0,05 % (масс. доли) уменьшение не превышает 20 % при начальном значении $\eta$= =9—10 % (отн. доли) NaI (Tl).

Радиационное инициирование оптически активных структурных дефектов при больших дозах облучения является также причиной уменьшения доли короткой компоненты в кинетике сцинтилляций, равно как и удлинения дальней стадии кинетики сцинтилляций. Для неактивированных монокристаллов BGO сцинтилляционная эффективность уже при облучении дозой $10^4$ Гр падает на 20 %, а при $10^6$ Гр — более чем на 50 % (рис. 3).

Таким образом, легирование иттербием кристаллов BGO в количестве не более 0,1 % (масс. доли) приводит к увеличению их радиационной стойкости до величины $10^6$ Гр. Это качество в сочетании с короткой компонентой высвечивания монокристаллов BGO:Yb позволяет рассматривать их как перспективные сцинтилляционные монокристаллы для детекторов полного поглощения в экспериментах с регистрацией высокоэнергетических частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Викторов Л. В., Скориков В. М., Жуков В. М., Шульгин Б. В.* Неорганические сцинтилляционные материалы // Изв. АН СССР.— Неорган. матер.— 1991.— Т. 27.— № 10.— С. 2005—2029.
2. *Малашкевич Г. Е., Коржик М. В., Лившиц М. Г. и др.* Процессы сенсибилизации и тушения люминесценции ионов железа и лантаноидов в силикатных стеклах // Физика и химия стекла.— 1989.— Т. 15.— № 5.— С. 675—686.
3. *Ахметов С. Ф., Ахметова Г. Л., Колодиев Б. Н. и др.* Спектры оптического поглощения в кристаллах ИАГ ($Eu^{2+}$, $Eu^{3+}$) и ИАГ ($Yb^{2+}$, $Yb^{3+}$) // ЖПС.— 1988.— Т. 48.— Вп. 4.— С. 681—683.
4. *Buchner U., Donker J. P., Spaan B., Spengler J. et al.* Performance of a scintillating glass calorimeter for electromagnetic showers // Preprint DESY 88—051. Hamburg, 1988.
5. *Derenzo S. E., Moses W. W., Cahoon J. L. et al.* Prospects for new inorganic scintillators // IEEE Trans. Nucl. Sci.— 1990.— V. 37.— P. 170—176.
6. *Moses W. W., Derenso S. E.* The scintillation properties of cerium-doped lantanum fluoride // Proc. 7th Symp. Radiation Measur. and Applications.— May 1990.
7. *Yanovsky V. V., Chizhov V. A., Skortkov V. M.* BGO crystals — radiation hard scintillators // Preprint LINP. 1991.— N 1678.— P. 10.


УДК 550.835:539.1.074
© Коллектив авторов, 1992

Б. И. ЗАДНЕПРОВСКИЙ, В. А. НЕФЁДОВ,
П. В. НЕФЁДОВ (ВНИИСИМС), А. В. ГОРЕВ,
Е. А. СОКОЛОВ (НПО «Рудгеофизика»)

# Получение и испытание в приборах активационного каротажа сцинтилляторов $Bi_4Ge_3O_{12}$

Условия ядерно-геофизических исследований скважин требуют применения сцинтилляционных детекторов, обладающих при относительно малых геометрических размерах большой эффективностью регистрации жесткого гамма-излучения и повышенной устойчивостью к воздействию окружающей среды. Среди известных неорганических сцинтилляторов [2] этим требованиям в высокой степени отвечают монокристаллы триортогерманата висмута $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO). Основными преимуществами BGO по сравнению с широко применяемыми в ядерной геофизике сцинтилляторами — кристаллами NaI (Tl) являются его значительная плотность, большой эффективный атомный номер, малая радиационная длина, негигроскопичность, повышенная радиационная, химическая и механическая стойкость. BGO обладает высокой конверсионной и тормозной способностью, малым временем затухания сцинтилляций, очень низким уровнем послесвечения, а также в четыре раза меньшим, чем NaI (Tl), сечением захвата тепловых нейтронов [1].

Вместе с тем указанные достоинства BGO как сцинтиллятора для геофизической аппаратуры не снимают требования высокого качества кристаллов.

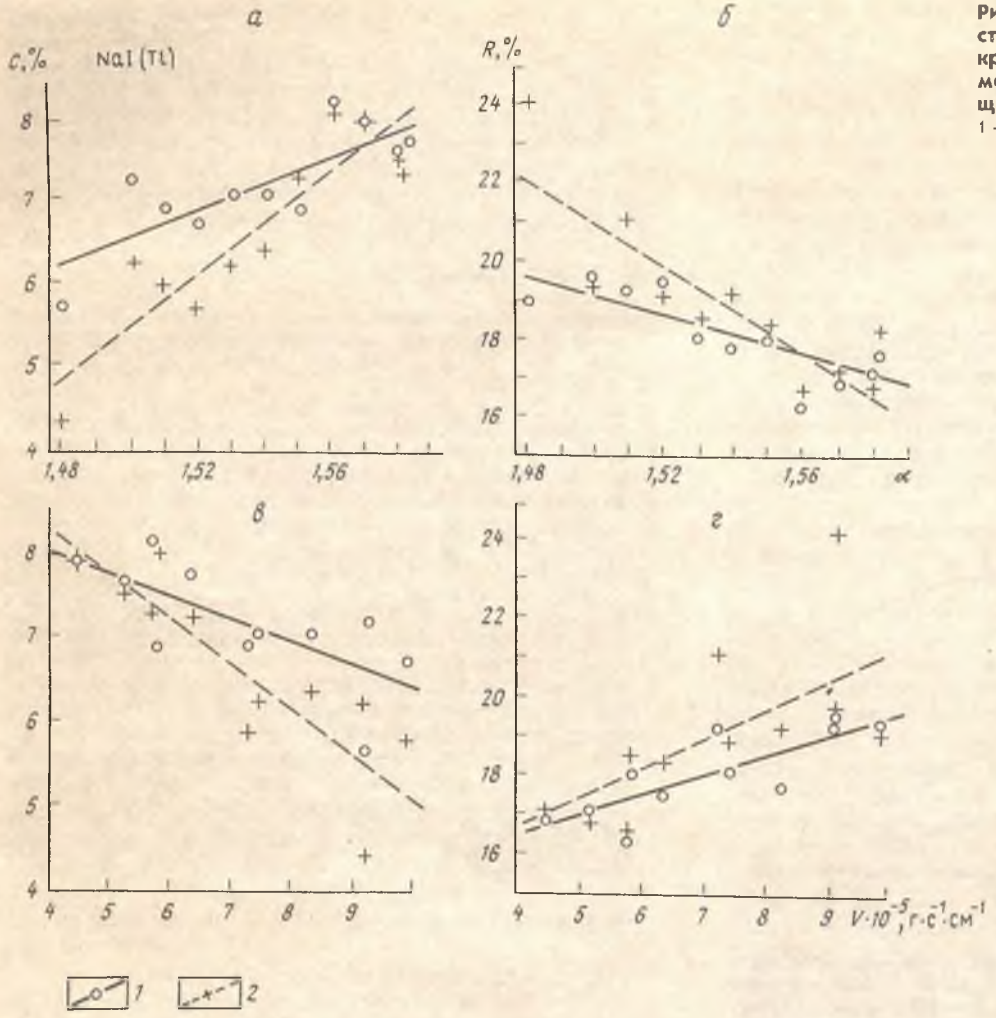



**Рис. 1. Зависимости световыхода и собственного энергетического разрешения кристаллов BGO от параметра стехиометрии шихты (а, б) и скорости выращивания (в, г) для зон кристаллов:**
1 — головной; 2 — хвостовой

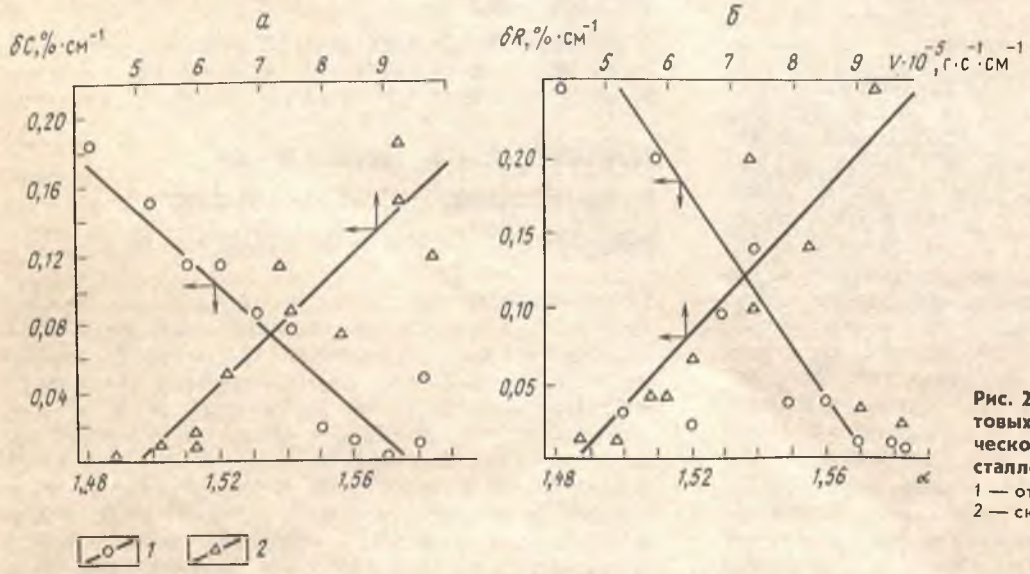



**Рис. 2. Зависимости однородности световыхода (а) и собственного энергетического разрешения (б) по длине кристаллов BGO:**
1 — от параметра стехиометрии шихты; 2 — скорости выращивания

Учитывая, что известный метод повышения качества монокристаллов BGO путем двух- и трехкратной кристаллизации материала [4] резко повышает его стоимость, экономически более эффективен синтез $Bi_4Ge_3O_{12}$ из расплава исходных оксидов $Bi_2O_3$—$GeO_2$ при оптимизированных технологических факторах процесса выращивания.

В настоящей работе с целью получения сцинтилляторов BGO, пригодных для использования в серийной ядерно-геофизической аппаратуре, проведено исследование влияния стехиометрии шихты и скорости выращивания на сцинтилляционные характеристики кристаллов и их испытания при активационном каротаже на фтор на одном из месторождений флюорита.

Кристаллы BGO выращивали методом Чохральского из платиновых тиглей. В качестве шихты использовали механически гомогенизированную смесь оксидов $Bi_2O_3$—$GeO_2$, стехиометрию которой характеризовали параметром $\alpha = (m_{GeO_2} \cdot M_{Bi_2O_3}) / (m_{Bi_2O_3} \cdot M_{GeO_2})$,

где $m_{MeO}$ и $M_{MeO}$ — соответственно масса оксидов в шихте и их молекулярная масса. Параметр $\alpha$ изменяли в диапазоне 1,48—1,58 ($\alpha_{Bi_4Ge_3O_{12}}=1{,}50$). Скорость роста, оценивавшуюся как приращение массы в единицу времени на единицу длины кристалла, варьировали в интервале $V=(4{,}44\div9{,}96)10^{-5}$ г·с$^{-1}\times$ $\times$см$^{-1}$. Длина полученных кристаллов составляла 70—110 мм, диаметр 22—28 мм. Для измерения сцинтилляционных характеристик из головной ($h$) и хвостовой ($t$) зон кристаллов изготавливали цилиндрические образцы диаметром 15 и высотой 10 мм с выходным окном, полированным по классу $R_z$ 0,025, и матированной остальной поверхностью. Контролировали световой выход ($C$), собственное энергетическое разрешение ($R$) и их однородность ($\delta C$ и $\delta R$), оценивавшуюся как перепад значений $C$ и $R$ между головной и хвостовой зонами, отнесенный к длине кристалла. Измерения проводили по стандартной методике [3] при возбуждении $\gamma$-квантами с энергией 0,662 МэВ (источник $^{137}$Cs). Кроме того, были определены кинетические характеристики высвечивания сцинтилляционного импульса.

На рис. 1 и 2 приведены экспериментальные зависимости сцинтилляционных характеристик BGO от параметра стехиометрии шихты и скорости выращивания. Очевидна общая тенденция снижения характеристик кристаллов при уменьшении параметра стехиометрии, т. е. возрастании массовой доли в шихте оксида висмута, и увеличении скорости выращивания. В области максимальных значений $\alpha$ и минимальных $V$ характеристики материала из головной и хвостовой зон кристаллов практически одинаковы. При снижении $\alpha$ и возрастании $V$ ухудшение показателей материала хвостовой зоны происходит более интенсивно, чем головной. Соответственно возрастает неоднородность $C$ и $R$ по длине кристалла (см. рис. 2).

Расчет в рамках линейной модели корреляционных коэффициентов связей световыхода, собственного энергетического разрешения и их однородности по длине кристаллов с каждым из технологических факторов и их комплексом ($\alpha$, $V$) выявил, что связь сцинтилляционных характеристик с параметром стехиометрии шихты более сильная, чем со скоростью выращивания. Причем связи характеристик BGO с комплексом факторов ($\alpha$, $V$) существенно сильнее, чем частные связи с $\alpha$ и $V$. Анализ значимости корреляционных связей показал, что с повышением требования их «жесткости» значимыми на высоких уровнях остаются связи сцинтилляционных характеристик с комплексом ($\alpha$, $V$) и частные связи с параметром стехиометрии.

Влияния вариаций технологических факторов и положения в кристалле зоны изготовления образца на кинетику высвечивания сцинтилляционного импульса не зафиксировано. Кривые затухания $\gamma$-сцинтилляций всех образцов идентичны и хорошо аппроксимируются двумя экспонентами с постоянными времени $\tau_1\simeq110$ нс и $\tau_2\simeq250$ нс при соотношении амплитуд компонент $I_2/I_1=1{,}5$, что вполне соответствует известным результатам [4].

Эти данные позволили выявить область состава шихты и скорости выращивания, обеспечивающие получение из расплава исходных оксидов монокристаллов BGO со световыходом не менее 8 % (отн. доли) NaI (Tl), собственным энергетическим разрешением не хуже 17 % и их однородностью по длине кристалла 0,01—0,015 %·см$^{-1}$. Из кристаллов,

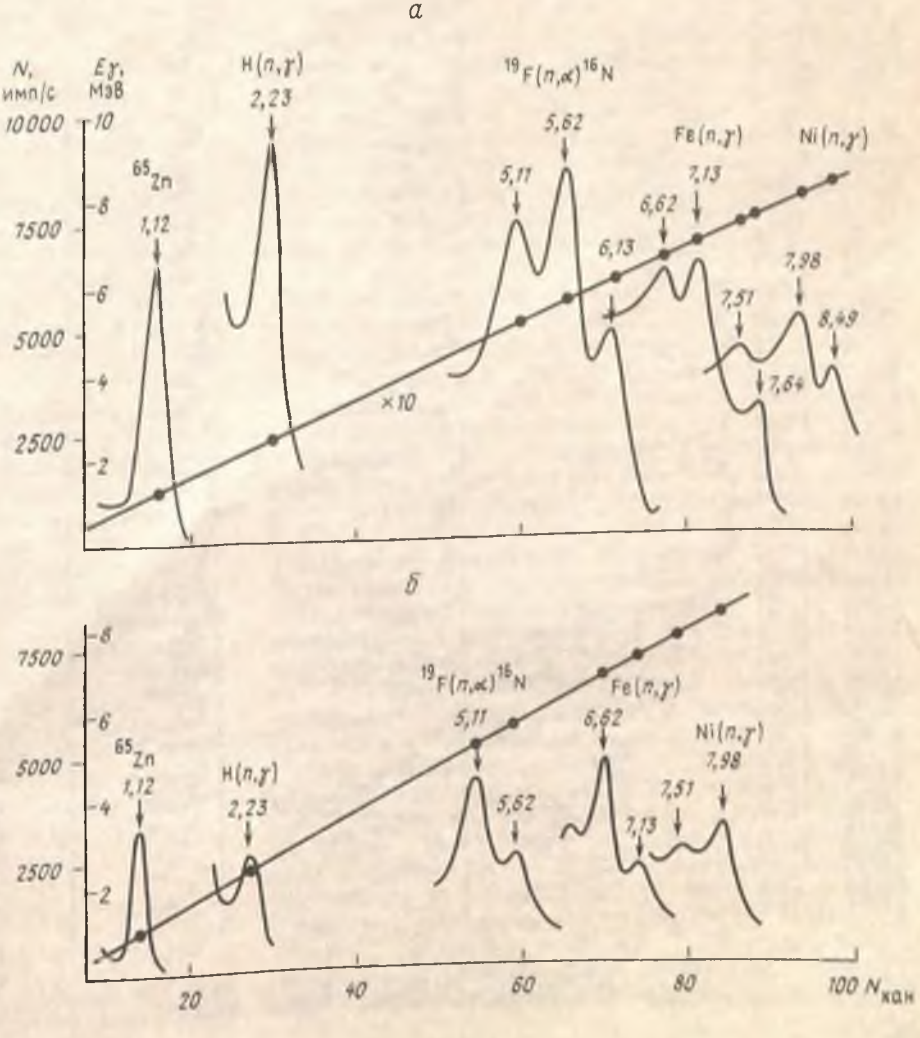



**Рис. 3. Аппаратурные спектры $\gamma$-излучения и амплитудно-энергетические характеристики спектрометра, полученные при измерениях с помощью детекторов на основе BGO (а) и NaI(Tl) (б)**

выращенных в оптимальном диапазоне технологических факторов, для дальнейших испытаний изготавливали элементы диаметром 20×40 мм и 18×30 мм. При испытаниях проводили сравнение с детекторами NaI (Tl). В качестве фотоприемника использовали ФЭУ-67Б.

Сцинтиллятор BGO и NaI (Tl) с диаметрами 20×40 мм поочередно устанавливали в скважинный прибор, с помощью которого измеряли аппаратурные спектры γ-излучения радионуклидов цинк-65 (энергия 1,12 МэВ), углерод-12 (4,43 МэВ), азот-16 (6,13 МэВ), а также γ-излучения радиационного захвата нейтронов в водороде (2,23 МэВ), железе (7,64 МэВ) и никеле (8,53; 9,0 МэВ). При регистрации излучения углерода-12, образующегося по реакции $^{4}Be(\alpha, n)^{12}C$ в полоний-бериллиевом источнике нейтронов, из общего амплитудного распределения вычитали фоновую составляющую захватного γ-излучения вещества кристаллов. Радионуклид азот-16 получали по реакции $^{19}F(n, \gamma)^{16}N$ активацией фторопласта быстрыми нейтронами (рис. 3).

Согласно приведенным данным, аппаратурные спектры сцинтилляторов BGO и NaI (Tl), соответствующие γ-излучению с энергиями выше 2,23 МэВ, различаются не только по скорости счета в каналах спектрометра, но и по форме пиков. Если в случае применения кристалла NaI (Tl) основной вклад в площадь под триадой пиков вносит излучение с энергией, обусловленной двухкратным вылетом γ-квантов, то при использовании детектора на основе BGO наблюдается заметное возрастание фотопика и пика однократного вылета. Сцинтиллятор BGO, как и NaI (Tl), обеспечивает прямо пропорциональную связь между энергией регистрируемого излучения и амплитудой импульсного сигнала в широком диапазоне энергий (см. рис. 3). Интегральная нелинейность характеристики преобразования не превышает 1,5 %.

По полученным аппаратурным спектрам оценены фотовклад, фотоэффективность $\varepsilon_ф$ и полная эффективность $\varepsilon_п$ регистрации γ-излучения различных энергий. Фотовклад определяли как отношение площади под фотопиком или триадой пиков к площади под полным амплитудным распределением. Сравнительные значения $\varepsilon_ф$ и $\varepsilon_п$ для детекторов на основе BGO (индекс 1) и NaI (Tl) (индекс 2) вычисляли согласно:

$$\varepsilon_{ф1}/\varepsilon_{ф2}=S_{ф1}/S_{ф2} \text{ и } \varepsilon_{п1}/\varepsilon_{п2}=S_{п1}/S_{п2},$$

где $S_ф$, $S_п$ — площади под фотопиком или триадой пиков и под полным амплитудным распределением.

В кристалле BGO (таблица) из-за большого эффективного атомного номера существенно возрастает фотовклад γ-излучения данной энергии, т. е. улучшается отношение интенсивности пика к интенсивности комптоновского распределения. Значительно (в 3,3—4,6 раза) увеличивается также фотоэффективность. Полные

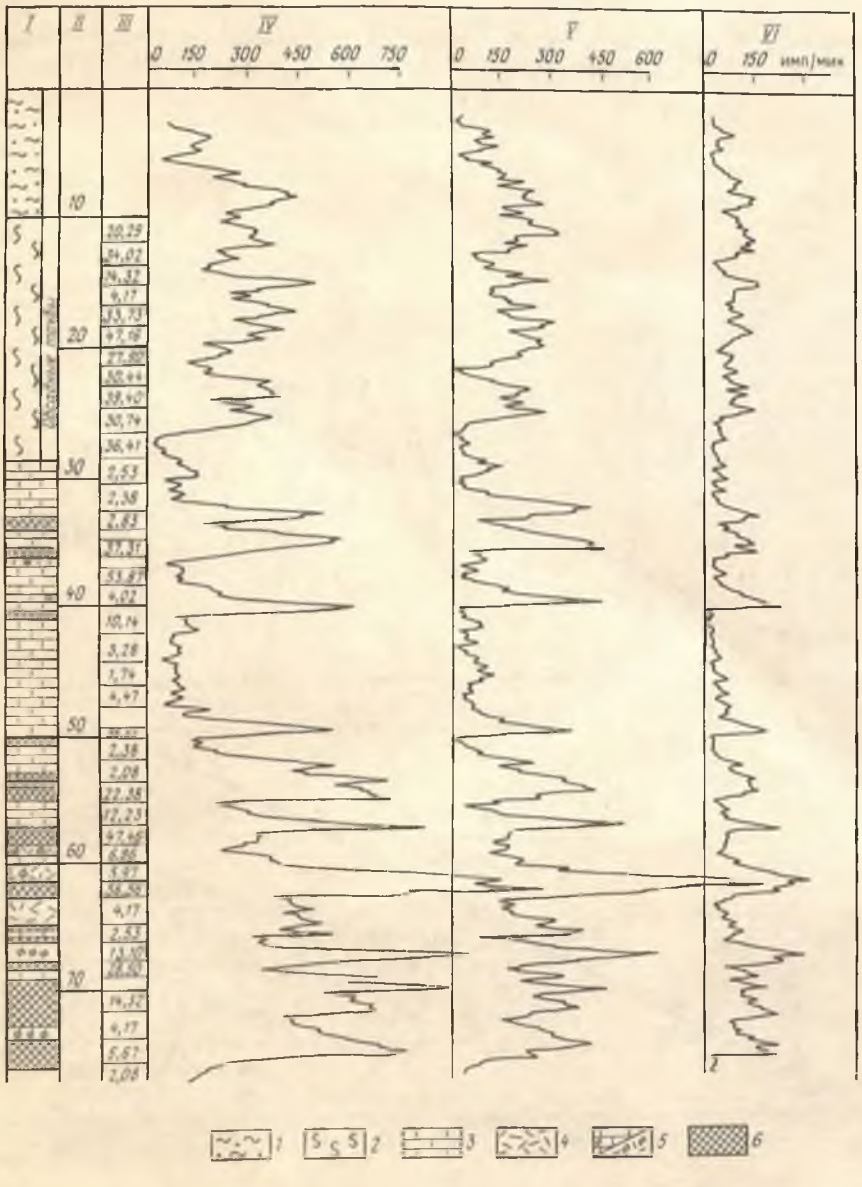



**Рис. 4. Результаты активационного каротажа на фтор, полученные в скважине флюоритового месторождения:**
I — геологическая колонка; II — глубина, м; III — содержание $CaF_2$, %; графики: IV — для NaI(Tl) $d$=30×70 мм, V — для $Bi_4Ge_3O_{12}$ $d$=18×30 мм, VI — для NaI(Tl) $d$=20×40 мм; 1 — элювиально-делювиальные отложения; 2 — порфириты; 3 — известняки; 4 — кварцево-топазовый грейзен, 5 — породы, обогащенные флюоритом; 6 — флюоритовые руды

**Значения некоторых параметров сцинтилляционных детекторов**

| Параметры | BGO | NaI (Tl) |
|---|---|---|
| Эффективный атомный номер для γ-излучения с энергиями, МэВ: | | |
| <1 | 74 | 50 |
| >1 | 60 | 46 |
| Фотовклад для γ-излучения с энергиями, МэВ: | | |
| 1,12 | 2,70 | 1,0 |
| 4,43 | 1,84 | 1,0 |
| 6,13 | 1,85 | 1,0 |
| Фотоэффективность для γ-излучения с энергиями, МэВ: | | |
| 1,12 | 4,6 | 1,0 |
| 4,43 | 3,3 | 1,0 |
| 6,13 | 3,4 | 1,0 |
| Полная эффективность регистрации γ-излучения с энергиями, МэВ: | | |
| 1,12 | 1,7 | 1,0 |
| 4,43 | 1,8 | 1,0 |
| 6,13 | 1,8 | 1,0 |
| Макроскопическое сечение захвата тепловых нейтронов, $см^{-1}$ | 0,026 | 0,100 |

счетные эффективности BGO и NaI (Tl) различаются в несколько меньшей степени, что обусловлено одинаковой для сравниваемых кристаллов вероятностью поглощения мягкой компоненты рассеянного γ-излучения.

В процессе полевых испытаний детекторов BGO и NaI (Tl) измерения проводили методом активационного каротажа на фтор в энергетическом окне 3,0—6,2 МэВ при скорости каротажа 600 $м \cdot ч^{-1}$. Результаты измерений против рудного тела, пересеченного скважиной, показаны на рис. 4.

Очевидно, что кривые наведенной активности радионуклида азот-16, полученные с помощью сравниваемых детекторов, по своей конфигурации идентичны. Наряду с этим эффективность регистрации излучения сцинтиллятором BGO в среднем в 2,5 раза выше, чем NaI (Tl) близких размеров ($d=20\times40$ мм). Из анализа результатов измерений с детекторами существенно разных размеров следует, что применяемый при активационном каротаже на фтор детектор на основе NaI (Tl) ($d=30\times70$ мм) можно заменить без заметной потери чувствительности к определяемому элементу кристаллом BGO в шесть раз меньшего объема.

Таким образом, кристаллы-сцинтилляторы BGO, полученные из системы исходных оксидов при оптимизированных технологических факторах процесса выращивания, обладают характеристиками, позволяющими с успехом использовать их в детекторах аппаратуры активационного каротажа. Замена сцинтиллятора NaI (Tl) на BGO обеспечивает повышение эксплуатационных показателей детекторов. При этом несколько худшее энергетическое разрешение BGO, чем NaI (Tl), не является существенным, так как при исследованиях ядерно-геофизическими методами с использованием жесткого γ-излучения спектрометрические измерения обычно выполняются в достаточно широких энергетических окнах. Вместе с тем при регистрации γ-излучения в присутствии нейтронов сцинтиллятора BGO обеспечивают более благоприятные фоновые условия, что также способствует улучшению показателей аппаратуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Беди А. Г.* Детекторы из германата висмута // Атомная техника за рубежом.— 1986.— № 11.— С. 10—16.
2. *Викторов Л. В., Скориков В. М., Жуков В. М., Шульгин Б. В.* Неорганические сцинтилляционные материалы // Неорган. матер.— 1991.— Т. 27.— № 10.— С. 2005—2029.
3. *ГОСТ* 17038.2—79, 17038.—79 Детекторы ионизирующих излучений сцинтилляционные. Методы измерения сцинтилляционных параметров.— С. 16—19, 29—32.
4. *Сцинтилляционные* свойства кристаллов германоэвлитина / Л. В. Викторов, А. Р. Волков, А. В. Кружалов и др. // Радиационно-стимулированные явления в твердых телах.— Свердловск, 1988, С. 114—120.


УДК 621.372.54

© К. В. Шестопалов, В. А. Нефёдов, Б. И. Заднепровский, 1992

К. В. ШЕСТОПАЛОВ, В. А. НЕФЁДОВ, Б. И. ЗАДНЕПРОВСКИЙ

# Тетраборат лития — перспективный пьезоматериал для создания полосовых фильтров

Разработка недорогих селективных устройств, совместимых схемотехнически и конструктивно с интегральными микросхемами в функциональных узлах приемно-передающей аппаратуры, является непременным условием дальнейшей миниатюризации, увеличения надежности и снижения стоимости микросхем. Особенно важно это для создания широкополосных (полоса пропускания 1,0—2,5 %) фильтров.

Традиционный пьезоматериал — кварц имеет малый коэффициент электромеханической связи, что позволяет получить заданные полосы пропускания. Перспективным для решения данной задачи может быть использование синтетических пьезоматериалов с большим коэффициентом электромеханической связи.

Исследованные в последние годы ниобат и танталат лития, берлинит и лангасит имеют большую стоимость или неудовлетворительные характеристики по температурной стабильности, что ограничивает их широкое применение в приемно-передающей аппаратуре.

В настоящее время синтезирован новый пьезоматериал — тетраборат лития ($Li_2B_4O_7$), который привлек внимание разработчиков в связи с возможным использованием его в приборах на ПАВ и ОАВ. Настоящая работа посвящена изучению свойств отечественного тетрабората лития (ТБЛ).

Кристаллы ТБЛ относятся к тетрагональной сингонии, класс симметрии 4 $mm$ и имеют шесть независимых постоянных упругости, три независимые пьезоэлектрические постоянные и две независимые диэлектрические постоянные. В работах [3, 4] изложены результаты исследований тетрабората лития, проведенных с целью поиска срезов с нулевым температурным коэффициентом частоты. Одним из наиболее перспективных срезов является повернутый на 51° $Y$-срез, имеющий нулевой температурный коэффициент первого порядка и высокий коэффициент электромеханической связи (26 %).

Исследованные монокристаллы ТБЛ выращивали методом Чохральского из платиновых тиглей в воздушной атмосфере при максимальной температуре расплава 940 °С. Шихта была предварительно синтезирована в системе $B_2O_3 — Li_2CO_3$, содержание основных компонентов в которой отвечало стехиометрии ТБЛ. Скорость вытягивания кристаллов составляла 1 $мм \cdot ч^{-1}$, вращения —12 $мин^{-1}$. Кристаллы выращены в $z$-направлении [001]. Полученные образцы были прозрачны, бесцветны, практически не содер-

| Тип волны | K (эксперимент) | K (теория) | |
|---|---|---|---|
| | | [3] | [4] |
| Быстрая сдвига по толщине | 2422 | 2296 | 2348 |
| Расширенная по толщине | 3671 | 3478 | 3625 |
| Медленная сдвига по толщине | 1740 | 1658 | 1676 |

жали дефектов, локализованных в осевой зоне. Диаметр кристаллов 30—35 мм, длина 60—70 мм.

Из кристаллов изготавливали шлифованные пьезопластины повернутого на 51 °*Y*-среза с геометрическими размерами 5,0×4,0×0,13 мм (длинная сторона вдоль оси $x_1$). Экспериментально полученные частотные постоянные $K$ для трех типов волн данного среза приведены в таблице.

На главные поверхности пьезопластин были нанесены серебряные электроды с геометрическими размерами 0,5×0,75 мм. Спектральная и температурно-частотная характеристики созданного резонатора представлены на рис. 1.

В процессе исследований были также изготовлены двухрезонаторные структуры (ДС) с акустической связью и геометрическими размерами электродов 1,3×0,738 мм, ширина диэлектрического зазора между электродами 0,187 мм. На рис. 2 приведены спектральная характеристика ДС и температурно-частотные характеристики ее симметричной и антисимметричной мод акустических колебаний.

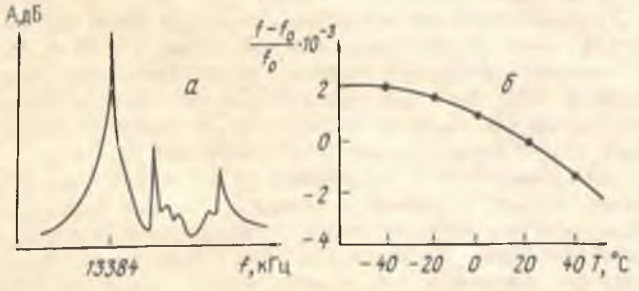



**Рис. 1. Спектральная (а) и температурно-частотная (б) характеристики резонатора на основе ТБЛ**

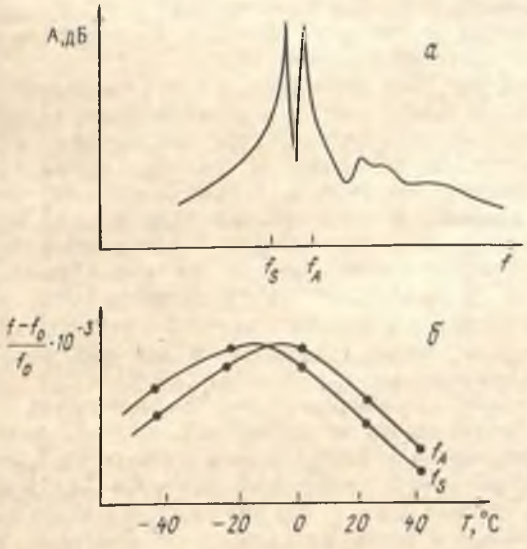



**Рис. 2. Спектральная (а) характеристика двухрезонаторной структуры и температурно-частотные характеристики (б) ее симметричной ($f_S$) и антисимметричной ($f_A$) мод акустических колебаний**

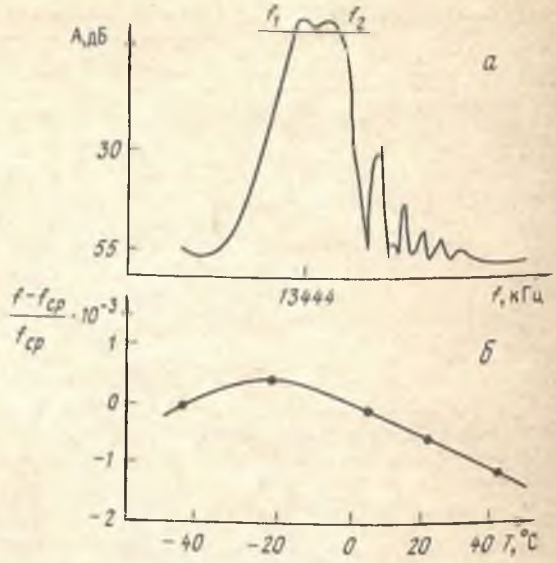



**Рис. 3. Амплитудно-частотная (а) и температурно-частотная (б) характеристики фильтра на основе ТБЛ**

Анализ экспериментальных результатов позволил сделать следующие выводы:

резонаторы и ДС, созданные на основе пьезопластин повернутого на 51 °*Y*-среза, обладают параболической температурно-частотной характеристикой (ТЧХ) с точкой перегиба в области комнатных температур;

местоположение точки перегиба ТЧХ на оси температур зависит от угла среза пьезопластин и от размеров электродов, а для ДС еще и от типа колебаний (симметричная или антисимметричная мода);

выбранные геометрические размеры электродов далеки от оптимальных и требуют дальнейшей корректировки на основе математического анализа распространения акустических волн в тонких пьезопластинах [1, 2].

Созданная ДС является двухполюсным фильтром. Методом генератора и вольтметра были измерены его параметры. На рис. 3 изображены амплитудно- и температурно-частотные характеристики фильтра. Амплитудно-частотная характеристика имеет малые потери в полосе пропускания (0,3 дБ), ширину полосы пропускания по уровню минус 3 дБ — 133 кГц и гарантированное затухание 55 дБ. Экспериментальная температурно-частотная характеристика хорошо согласуется с теоретически предсказанной.

Таким образом, полученные результаты подтверждают перспективность применения ТБЛ для создания полосовых фильтров с шириной полосы пропускания 1,0—2,5 %. В дальнейших исследованиях по созданию таких фильтров необходимо провести расчет оптимальных топологических размеров резонансных структур на основе экспериментально измеренных пьезоэлектрических, упругих и диэлектрических свойств выращиваемых кристаллов, а также разработать методику расчета ТЧХ фильтров, учитывающую ориентацию пьезоэлементов и геометрические размеры электродов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шестопалов К. В., Крамарская Т. А.* Моделирование пьезоэлектрических фильтров в программе «PELICAN» // Электронная техника.— 1990.— Сер. 5.— Вып. 4 (81).— С. 36—37.

2. *Шестопалов К. В., Листовничий В. Ф.* Расчет кварцевых двухрезонаторных структур с учетом четных ангармонических мод // Электронная техника.— 1990.— Сер. 5.— Вып 2 (79).— С. 52—54.

3. *Adachi M., Shiosaki T.* Themperature compensated lithium tetraborate crystal of high frequency surface acoustic wave and bulk wave device application // Ultrasonics simposium, 1985.— P. 228–285.
4. Emin C. D. Y., Werner Y. F. The bulk acoustik wave properties of lithium tetraborate // Proceedings of the 37-th Annual frequency control simposium.— 1983.— P. 136—143.

УДК [541.124.7:546.655]:[549.73:546.662.004.12] © Коллектив авторов, 1992

И. С. БЫКОВ, В. М. ДУБОВСКАЯ, А. Б. ДУБОВСКИЙ, И. Г. САВИНОВА, С. А. СМИРНОВА

# Влияние ионов церия на физические свойства алюмината гадолиния

Кристаллы, легированные ионами церия, находят широкое применение в различных областях приборостроения. Нами изучалось влияние ионов церия в монокристаллах гадолиния на его физические свойства в зависимости от условий выращивания и концентрации оксида церия в расплаве. Алюминат гадолиния имеет структуру перовскита (тип $GdFeO_3$), плавится конгруэнтно при 2300 К±50, обнаруживает устойчивость при нагревании вплоть до температуры плавления.

Выращивание монокристаллов $GdAlO_3$ проводилось методом Чохральского с использованием отечественной ростовой установки «Кристалл-603» с индукционным нагревом в рениевом тигле объемом 550 $см^3$ в инертном газе и в вакууме. Шихту для выращивания кристаллов $GdAlO_3$:Ce получали твердофазным синтезом оксидов гадолиния (марки ГдО-3), алюминия (марки чда) и церия (марки CeO-M) при 2000 °К в течение 20—24 ч в вакууме в закрытом контейнере.

В качестве затравки использовали неориентированный монокристалл $GdAlO_3$, выращенный методом вертикальной направленной кристаллизации в вакууме со скоростью перемещения Мо-контейнера 3,2 мм/ч, а также желтоватые, полупрозрачные, нелегированные церием монокристаллы $GdAlO_3$, полученные методом Чохральского из рениевого тигля в вакууме и из иридиевого тигля в газе. При температурах, близких к температуре затравления, в вакууме наблюдается сильное испарение расплава и взаимодействие паров с керамикой кристаллизатора. Выращивание монокристаллов $GdAlO_3$ в инертной атмосфере показало, что оно требует температур, приближающихся к максимально допустимой рабочей температуре иридиевого тигля 2473 °К, что, естественно, ведет к сокращению сроков его эксплуатации.

Монокристаллы $GdAlO_3$ выращивали при скорости вытягивания от 3 до 6 мм/ч и скорости вращения 10—20 об/мин. Такое варьирование скоростями вращения и вытягивания не оказало желаемого влияния на улучшение качества кристаллов.

Получены полупрозрачные (из-за наличия двойников) монокристаллы $GdAlO_3$:Ce диаметром до 35 мм и длиной до 130 мм, с мелкими и крупными трещинами. Размеры отдельных блоков достигали приблизительно 5×7×5 мм. Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие фазы алюмината гадолиния во всех образцах.

Орторомбическая кристаллическая решетка полученных кристаллов $GdAlO_3$ относится к пространственной группе $D_{2h}^{16}(P_{nma})$ и в элементарной ячейке содержатся четыре формульные единицы. Ионы Gd в решетке занимают позиции симметрии $C_s$ с координационным числом (К), равным 12. Ионы Al находятся в искаженных октаэдрических позициях симметрии $C_i$ (К=6). Кислород занимает общую позицию $C_1$. Кристаллы $GdAlO_3$ относятся к структурному типу искаженного перовскита, что можно представить в виде $YO_{12/6}+AlO_{6/6}=YAlO_3$. Кристаллическая решетка образует 60 колебательных состояний. Корреляция типов симметрии групп $D_{2h}$, $C_i$, $C_s$ и $C_1$ и число колебаний в кристалле приведены в таблице.

| $D_{2h}$ | $C_i$ | $\frac{(xy)}{C_s}$ | $\frac{(zx)}{C_s}$ | $\frac{(yz)}{C_s}$ | $C_1$ | $N_{Al}$ | $N_{Gd}$ | $N_O$ | $N$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_g$ | $A_g$ | A′ | A′ | A′ | A | — | 2 | 3 | 5 |
| $B_{1g}$ | $A_g$ | A′ | A″ | A″ | A | — | 2 | 3 | 5 |
| $B_{2g}$ | $A_g$ | A″ | A′ | A″ | A | — | 1 | 3 | 4 |
| $B_{3g}$ | $A_g$ | A″ | A″ | A′ | A | — | 1 | 3 | 4 |
| $A_u$ | A′ | A″ | A″ | A″ | A | 6 | 1 | 3 | 10 |
| $B_{1u}$ | A | A″ | A′ | A′ | A | 6 | 1 | 3 | 10 |
| $B_{2u}$ | A | A′ | A″ | A′ | A | 6 | 2 | 3 | 11 |
| $B_{3u}$ | A | A′ | A′ | A″ | A | 6 | 2 | 3 | 11 |

Примечание. A — трехкратное векторное представление.

Теоретико-групповой анализ колебаний решетки методом порционной симметрии, представленный в таблице, показал, что колебательные состояния в центре зоны Бриллюэна раскладываются по неприводимым представлениям в следующем порядке: $\Gamma=6A_g+B_{1g}+$

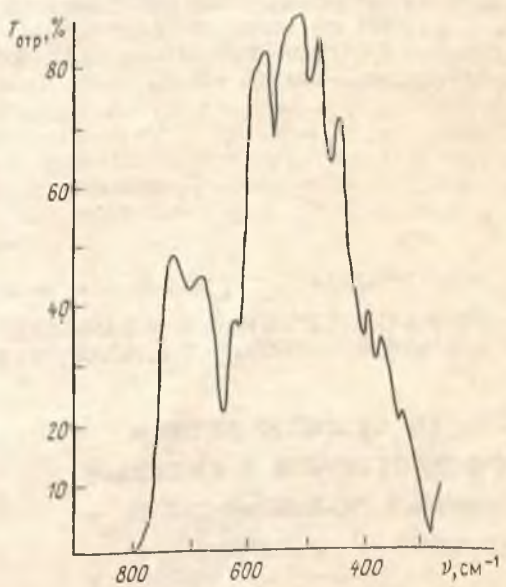



**Рис. 1. Спектр зеркального отражения кристалла $GdAlO_3$[z-срез] под углом 20°**

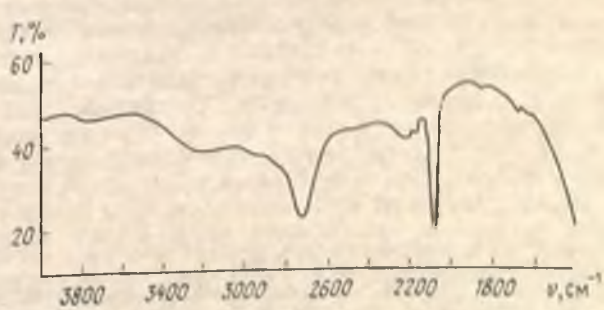



**Рис. 2. Спектр пропускания кристалла $GdAlO_3$:Ce**

**Рис. 3. Спектр рентгенолюминесценции кристалла $GdAlO_3$:Ce, Tb**

$+6B_{2g}+B_{3g}+9A_u+9B_{1u}+9B_{2u}+9B_{3u}$. В спектрах ИК-пропускания активны колебания $9B_{1u}+9B_{2u}+9B_{3u}$, в КРС — $6B_{1g}+6B_{2g}+6B_{3g}$. На спектре зеркального отражения кристалла $z$-среза под углом 20° (рис. 1) колебания в области 750—630 $см^{-1}$ можно интерпретировать валентными колебаниями, а в области 600—300 $см^{-1}$ деформационными колебаниями $AlO_6$. На спектре пропускания (рис. 2) в области 1400—4000 $см^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения с максимумом 2070 $см^{-1}$, связанные с электронными переходами $^5Fe_{5/2}\rightarrow{}^5Fe_{7/2}$ иона $Ce^{3+}$, а полосы 2210, 2710 $см^{-1}$ обусловлены переходами $^7F_6\rightarrow{}^7F_5$, $^7F_6\rightarrow{}^7F_4$ иона $Tb^{3+}$.

Коротковолновый край оптического поглощения находится в области 31000 $см^{-1}$. В спектре рентгенолюминесценции (рис. 3) наблюдаются широкая полоса с максимум 360 нм (переход $4f\text{—}5d$ $Ce^{3+}$) и серии узких полос в области 410—440 нм, 470—500 нм и 540—620 нм (переходы $^5D_4\rightarrow{}^5F_8$ $Tb^{3+}$).

УДК 549.057:549.623.53
© Коллектив авторов, 1992

Е. Г. ЯРОЦКАЯ, В. П. ГОЛЕНКО, В. А. ВАНЫШЕВ,
М. Е. АНДРЕЕВ, В. Г. ЯРОЦКИЙ, Е. В. ПОЛЯНСКАЯ

# Область существования фторфлогопита в системе калиевый полевой шпат — периклаз — селлаит

Синтетическая слюда — фторфлогопит применяется в различных областях науки и техники благодаря уникальным свойствам, которые присущи лишь мономинеральной слюде. Для синтеза слюды необходимы шихтовые материалы определенной степени чистоты. Это достигается использованием химически чистых компонентов и тщательной корректировкой состава шихты. На основе этой шихты организован синтез крупнокристаллического фторфлогопита на единственном в стране опытно-промышленном производстве при ВНИИСИМС. Стоимость получаемой слюды слишком высока, а выпуск не превышает нескольких тонн в год, что отнюдь не способствует ее широкому использованию в народном хозяйстве.

Проблема организации крупномасштабного производства фторслюды при резком снижении ее себестоимости разрешима при получении мелкокристаллической слюды с максимальным использованием природных минералов в качестве шихты, поскольку слюдоматериалы из мелких чешуек фторфлогопита по своим свойствам лишь немного уступают монокристаллическому, а структура слюды обладает большой изоморфной емкостью. Это позволяет широко замещать одни элементы другими практически без изменения свойств. Авторы исследовали возможности получения мономинеральной мелкокристаллической фторслюды с использованием в качестве шихты природных компонентов. Определена область с наиболее высоким содержанием фторфлогопита в продуктах синтеза.

В физико-химическом аспекте фторфлогопит — это сложное соединение, образующееся в результате взаимодействия оксидов и фторидов в пятикомпонентной системе: $K_2O\text{—}MgO\text{—}MgF_2\text{—}Al_2O_3\text{—}SiO_2$. Информация о реакциях в этой системе крайне ограничена, что обусловлено как ее сложностью, так и методологическими трудностями в изучении оксифторидных систем вообще, в связи с высокой летучестью фторидов при повышенных температурах. Наиболее детально изучена система лейцит — форстерит — селлаит* в области составов, отвечающих шихтам с дефицитом кремния и положительными отклонениями по калию, магнию и фтору. Фторфлогопит в этих составах кристаллизуется из высокотемпературного раствора, и исследования спонтанного процесса мало информативны. Системы, в которых реально выращивают фторфлогопит, в настоящее время изучены крайне недостаточно.

Шихты для синтеза фторфлогопита отличаются большим разнообразием составов и включают различные компоненты, что обусловлено технологическими условиями: необходимостью снижения температуры плавления, уменьшения летучести, предотвращения коррозии тиглей, экономическими соображениями и др. Помимо химического состава, не менее важен вещественный состав шихты; ее компоненты должны быть компактны, негигроскопичны, отвечать санитарным требованиям в отношении пылеобразования и токсичности и, кроме того, желательно, чтобы структура какого-либо компонента была близка структуре слюды. Многолетними исследованиями во ВНИИСИМС установлено, что этим требованиям в наибольшей мере отвечает шихта на основе калиевого полевого шпата (КПШ), периклаза и селлаита. Предпочтительно использовать полевой шпат, состав которого варьирует в пределах (%): $SiO_2<65$; $Al_2O_3=16\text{—}18$; $K_2O>14$; $Na_2O<2$; $Fe_2O_3<0{,}7$; свободного $SiO_2$ в виде кварца менее 2 %.

Один из основных поставщиков калиевого полевого шпата в стране — Чупинская помольно-обогатительная фабрика, работающая на основе Чупинских пегматитовых месторождений (Карелия). Состав производимых ею продуктов приведен в таблице.

В наших экспериментах использовались калиевый полевой шпат (ГОСТ 7030—75), технический периклаз (ГОСТ 13236—73) с содержанием основного продукта не менее 96,5 % и фторид магния — реактив квалификации «ч» (ГОСТ 7204—77) содержащий не менее 98 % основного вещества.

Химический состав выбранного шпата в значительной мере отличается от стехиометрического состава КПШ, поэтому получить из него фторслюду, отвечающую стехиометрии фторфлогопита, сложно. Однако, следует отметить, что состав слюд чрезвычайно лабилен. Их структура позволяет проводить изоморф-

---

* *Akhmetova G. L., Poutilin Y. M., Akhmetov S. F.* On the conditions during the fluorphlogopite crystallization in the leucite forsterite sellaite system // *Int. Congr. Cryst., Col. Abstr.*— Warszawa, 1978.— P. 35—37.

| Компоненты | Содержание, в % | | |
|---|---|---|---|
| | ТУ 21—25—97—77 | ГОСТ 7030—75 | Стехиометрический состав КПШ |
| $K_2O$ | 13 | 6,50 | 10,64 |
| $Na_2O$ | 2 | 3,25 | — |
| $Al_2O_3$ | 18 | 17,27 | 19,70 |
| $SiO_2$ | 66 | 73,80 | 69,66 |
| $CaO+MgO$ | 0,7 | 1,23 | — |
| $Fe_2O_3$ | 0,1 | 0,18 | — |
| Кварц | 4 | 27 | — |

ные замещения всех ионов в широких пределах. Так, ионы алюминия могут замещать ионы кремния в тетраэдрах или магния в октаэдрах. Возникающий при этом избыток заряда компенсируется уменьшением количества ионов калия в межслоевых промежутках. При избытке магния в расплаве он может замещать ионы калия и т. д. Недостаток фтора компенсируется кислородом. Возможны следующие изоморфные замещения:

$K^+ \rightarrow Na^+$; $K^+ \rightarrow Ca^{2+}$; $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$; $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ и т. п.

Следовательно, можно подобрать такие составы шихт на основе низкокачественного калиевого полевого шпата, периклаза и фторида магния, из которых при спонтанной кристаллизации можно получить достаточно мономинеральный продукт в виде фторслюды состава; $(K, Na, Ca, Mg)_x Mg_y [(Al, Si, Fe)_z O_m] (F, O)_n$, при этом общее количество примесей не превысит 5 %, что вполне устраивает большинство потребителей.

Указанные выше особенности позволили предположить, что в системе калиевый шпат — периклаз — селлаит должно существовать довольно значительное поле кристаллизации беспримесной слюды некоторого переменного состава со структурой фторфлогопита. С целью его выявления была проведена серия экспериментов.

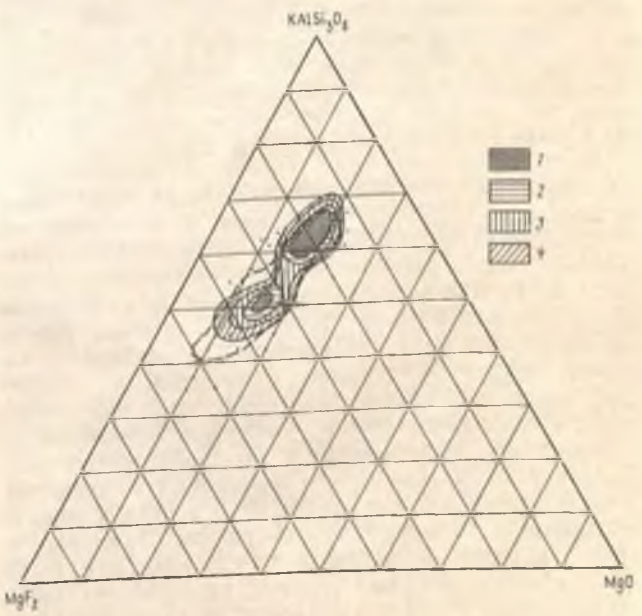
Техника и методика этих экспериментов сводилась к следующему. Начиная от точки, отвечающей стехиометрии фторфлогопита через интервал в несколько процентов в направлениях к вершинам концентрационного треугольника системы $KAlSi_3O_8$—MgO—$MgF_2$ готовились шихты и проводился расплавный синтез фторслюды. Продукты синтеза анализировали рентгенофазовым и минералогическим методами. Если содержание фторслюды в продуктах синтеза составляло менее 40 %, опыты в данном направлении прекращались.

Поскольку диапазон составов шихт был достаточно широк, температуры их плавления различались. Поэтому, чтобы упростить обработку полученных результатов, все эксперименты были проведены по единой методике, в одинаковых температурных условиях. Это позволило получить сопоставимые результаты не только между различными шихтами, но и между реальным и экспериментальным процессами.

Методика эксперимента заключалась в следующем. Навеска шихты массой 0,2 кг загружалась в молибденовый тигель и помещалась в электропечь СШВ 1 — 2,5/25-И1 с водородной защитной средой. После герметизации установки и ее продувки водородом тигель разогревали до 1450 °С. Температура измерялась термопарой ВР 5/20. При указанной температуре расплав выдерживали в течение одного часа для гомогенизации. После этого установка отключалась, и расплав кристаллизовался в режиме произвольного охлаждения печи. Длительность полного цикла составляла около 2,5 ч. Охлажденный до комнатной температуры тигель извлекался, раскалывался вместе со слитком, который затем исследовался визуально, минералогическим и рентгенофазовым анализами, а наиболее интересные образцы дополнительно изучались методом ВРЭМ.

Всего было исследовано 76 составов с дублированием около 20 % проб. Сопоставимость результатов по дублированным пробам полная. Результаты экспериментов сводятся к следующему. Поле кристаллизации фторслюды в системе $KAlSi_3O_8$—MgO—$MgF_2$ чрезвычайно широко. На рисунке пунктиром оконтурена область, где слюда визуально оценивается как доминирующая фаза. Текстура слитков листоватая или шестоватая, с хорошо развитыми кристалликами слюды. Эта область имеет форму овала с длинной осью, лежащей субпараллельно изолинии MgO 15 %, и заключена между изолиниями (%): $KAlSi_3O_8$ — 50—70; MgO — 10—20; $MgF_2$ — 13,5—50. Интересны особенности морфологии агрегатов слюды в разных частях этого поля. В области с минимальным содержанием MgO и максимальным $KAlSi_3O_8$ габитус кристаллов ближе к игольчатому, пластинки приобретают металлический блеск, хотя, как показывают рентгеновские и кристаллографические исследования, оба типа кристаллов аналогичны по своим показателям.

Более детальные минералогические рентгенофазовые исследования позволили уточнить содержание фторслюды в продуктах синтеза и определить основные минеральные примеси. По данным минералогического анализа выделено две зоны, где фторслюда безусловно доминирует. Первая — широкая область в пределах теоретического стехиометрического состава $KAlSi_4O_{10} \times MgO \times MgF_2$, несколько вытянутая в сторону угла селлаита. Она ограничена изолиниями содержания исходных компонентов (%): $KAlSi_3O_8$ 60—66; MgO 14—19; $MgF_2$ 14—24. Основной продукт кристаллизации расплавов этого состава — фторслюда, содержащая менее 5—10 % примесей, представленных в основном форстеритом и норбергитом. При этом сами кристаллы насыщены сингенетичными микровключениями этих минеральных фаз. Наиболее чистая слю-




**Область максимальной кристаллизации фторслюды в системе калиевый полевой шпат (ГОСТ 7030—75) — периклаз — селлаит по данным рентгенофазового и минералогического анализов:**
содержание фторслюды, %: 1 — ⩾90, 2 — 80, 3 — 70, 4 — 60

ла кристаллизуется при следующих соотношениях компонентов (%): $KAlSi_3O_8$ 65,2—67; MgO 16,5—18; $MgF_2$ 15—18,3, т. е. при некотором увеличении сверх стехиометрии $MgF_2$. Состав шихты такого типа можно описать как $KAlSi_3O_8 \times 1{,}8\ MgO \times 1{,}2\ MgF_2$.

Вторая зона с максимальной кристаллизацией фторслюды характеризуется областью составов с центром в точке (%): $KAlSi_3O_8$ 52; MgO 15; MgF 33. Продукт кристаллизации этого состава на 90 % представлен фторслюдой. В качестве примеси фиксируются селлаит и неопределенная фаза с показателем преломления 1,540. Электронно-микроскопические исследования продуктов синтеза в этой области показывают, что полученная слюда очень легко диспергируется до чешуек толщиной 10 нм. При этом чешуйки слюды совершенно свободны от сингенетических включений других минералов. Методом микродифракции установлено, что некоторые образцы фторслюды из этой области имеют вытянутые рефлексы базальных отражений, что может интерпретироваться как некоторая структурная неупорядоченность по оси С, вызванная изоморфизмом.

Для идентификации фаз, сокристаллизующихся со фторслюдой, были проведены дополнительные дифрактометрические исследования полученных образцов. По данным рентгенофазового анализа в продуктах синтеза, кроме собственно фторфлогопита, содержатся такие соединения как натриевый фторфлогопит $NaMg_3\ (AlSi_3O_{10})\ F_2$ $d/n$=0,9648; 0,3203; 0,2879; 0,2512; 0,2163 нм и т. д.; селлаит $MgF_2$ $d/n$=0,3265; 0,2545; 0,2231:, 0,2067; 0,1712; 0,1635 нм и т. д.; магниевая слюда (K, Mg) $Mg_3$ [(Mg, Al) $Si_3O_{10}$] $F_2$ $d/n$=0,9612; 0,4822; 0,3226; 0,1935 нм и т. д.; норбергит $Mg_2SiO_4 \times \times MgF_2$ $d/n$=0,5141; 0,4432; 0,4371; 0,4283; 0,4149; 0,3227; 0,3058 нм и т. д.; периклаз MgO $d/n$=0,2431; 0,2109; 0,1491 нм и т. д.

Калиевый фторфлогопит, образующийся из шихт с высоким содержанием натрия и кальция, характеризуется несколько меньшим межплоскостным расстоянием базального отражения от грани (001). Поскольку соответствующий параметр элементарной ячейки у фторфлогопита прямо связан с размером межплоскостного катиона (у калиевого $c_0$=1,0155 нм, у натриевого $C_0$=0,9820 нм), можно предположить, что наряду с образованием собственно натриевых или кальциевых фторслюд, некоторая часть катионов натрия или кальция входит в кристаллическую структуру калиевого фторфлогопита и вполне вероятно, что в реальных условиях в отливках из фторслюды наряду с калиевым фторфлогопитом присутствует и натриевый либо в виде самостоятельных кристаллов, либо в виде послойно чередующихся слоев с калиевым.

Более тонкое изучение продуктов синтеза было выполнено методом высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ). При этом установлено, что микрокристаллы фторслюды обладают различной чувствительностью к радиационному воздействию электронного пучка. Время их существования до разрушения в пучке колеблется от нескольких десятков секунд до нескольких минут. Наименьшей устойчивостью характеризуются те образцы фторслюды, в которых петрографическими методами обнаружено наибольшее количество бурого стекла. Суммируя данные петрографических, рентгеновских и электронно-микроскопических исследований можно предположить, что существуют эпитаксиальные пленки натриевой фторслюды на поверхности калиевого фторфлогопита. Возможно та фаза, которую петрографы определяют как бурое слабокристаллизованное стекло, представляет собой слабостойкие к пучку электронов листочки натриевой фторслюды.

В результате экспериментов была определена область с доминирующим содержанием фторслюды в системе $KAlSi_3O_8$—MgO—$MgF_2$. При этом установлено, что в данной системе существуют две области, в которых выход фторслюды в продуктах синтеза превышает 90 %. Первая область имеет достаточно большие размеры и следующие координаты в концентрационном треугольнике (%): $KAlSi_3O_8$ 65,2—67; MgO 16,5—18; $MgF_2$ 15—18,3. Вторая занимает незначительную площадь с центром в точке (%): $KAlSi_3O_8$ 52, MgO 15; $MgF_2$ 33. Наличие второй области объясняется тем, что по мере удаления от точки стехиометрии фторфлогопита в область с повышенным содержанием магния, в структуре слюды сначала происходит замещение калия на магний до некоторого определенного предела. При этом избыток магния находится в продуктах синтеза в виде норбергита, форстерита, селлаита и других магнийсодержащих минералов. По мере увеличения магнийсодержащих компонентов в шихте в еще большей степени ощущается дефицит калия и алюминия, что приводит к качественным изменениям в структуре слюды, а именно, магний замещает алюминий в кремнекислородном тетраэдре, это выражается в уменьшении содержания примесей, сокристаллизующихся с фторслюдой. Дальнейшее увеличение в шихте магния после перехода через определенный максимум исчерпывает изоморфную емкость слюды, что вновь приводит к увеличению примесей и ухудшению качества продукта.

УДК 549.623.5:543.226

© Б. Н. Колодиев, Г. П. Клиентова, 1992

Б. Н. КОЛОДИЕВ, Г. П. КЛИЕНТОВА

# Экзотермические эффекты синтетического фторфлогопита

Фторфлогопит, как и другие слюды, применяется в различных областях техники, особенно в качестве электроизоляционного материала. Не удивительно, что проблема высокотемпературных превращений в слюдах привлекает внимание исследователей. По термическим свойствам слюд существует обширная литература, но, несмотря на это, целый ряд проблем, связанных с превращениями в их кристаллах, остается до настоящего времени нерешенным. К ним относится проблема числа и природы экзотермических эффектов на кривых дифференциально-термического анализа (ДТА) флогопитов.

По мнению авторов [4], по кривым ДТА природного флогопита видно отсутствие каких-либо превращений и изменений в структуре и составе данного вида слюд в интервале от комнатной температуры до 1100 °С. В работе же [9] на кривой нагревания флогопитов четко показан экзотермический эффект при 360 °С, усиливающийся по мере увеличения степени дисперсности образца, а у тонкорастертого флогопита — еще и дополнительный экзоэффект в области 800—900 °С, отсутствующий у настриженных образцов. Авторы [2], изучавшие влияние механической активации на структуру флогопитов, на кривой ДТА исходного флогопита не наблюдали никаких экзотермических эффектов, хотя у растертых (мельницей М-3) образцов появлялся экзоэффект с максимумом при 840 °С. В публикациях [5, 7] показано, что и природный флогопит, и синтезированный во ВНИИСИМСе фторфлогопит характеризуется тремя экзотермическими эффектами при 280—380, 450—500, 840—860 °С; в этих работах впервые отмечается связь наблюдаемых экзоэффектов с резкими потерями массы.

Спустя несколько лет публикуются результаты термического анализа фторфлогопита в [1, 6, 8], также выращенного во ВНИИСИМСе. На термо-гравиметрических кривых (ТГ) заметен перегиб в области температур около 500 °С, но о потерях массы в синтетических слюдах ничего не говорится. Никаких термических эффектов не было зарегистрировано. Ссылок на предыдущие работы по термическому анализу слюд авторы не приводят. Общее для всего интервала температур (до 1300 °С) сильное увеличение потери массы растертых образцов флогопита и других слюд по сравнению с настриженными отмечается (без связи с термическими эффектами) в работе [9].

Таким образом, на сегодняшний день у исследователей нет единого мнения о самом факте существования экзотермических эффектов во флогопитах. В связи с этим не вызывает удивления и неоднозначность интерпретации этих эффектов. Так, для объяснения экзоэффекта при температурах 300—360 °С, наблюдающегося у разных видов слюд, различные авторы выдвинули ряд гипотез, не всегда согласующихся между собой. Они включают в себя такие основные факторы, как окисление содержащихся в слюде металлов (железа, хрома и т. д.), выгорание органических примесей, сгорание слюдяной пыли, образующейся при подготовке проб, сжатие кристаллической решетки, снятие напряжений, т. е. упорядочение решетки слюды за счет восстановления в ней при нагревании оборванных связей, термический отжиг радиационных дефектов, гидратация за счет реакции между ОН-группами, уход сорбированных газов различной природы и т. д. При этом авторы [9, стр. 37], например, высказали мнение, что нельзя связывать термический эффект 360 °С с переходом $FeO \rightarrow Fe_2O_3$, так как тогда «необъяснимо увеличение экзотермики в растертых образцах», по сравнению с настриженными.

Данные о происхождении экзотермического эффекта флогопитов при 450—500 °С в литературе отсутствуют. Что касается экзоэффекта при 800—900 °С для растертого флогопита, то авторы [9] доказали, что он появляется вследствие окисления содержащегося во флогопите закисного железа.

Цель настоящей работы заключается в более детальном, чем ранее, экспериментальном изучении представительных образцов синтетических фторфлогопитов с последующим аналитическим сопоставлением вариантов интерпретации экзотермических эффектов в слюдах для выбора модели, наиболее соответствующей наблюдаемым процессам.

**Методы исследования.** Термические кривые в интервале 20—1000 °С снимали на венгерском дериватографе МОМ ОД-102 в режиме: скорость нагрева — 10 град/мин, эталон — $Al_2O_3$, термопара Pt—Pt+10 %Rh, чувствительность ДТА — 1/5, ДТГ — 1/10, ТГ — 20. Параллельно с термическим анализом слюд проводилось количественное химическое определение (объемным методом) двух- и трехвалентного железа до и после прогрева образцов последовательно до трех-четырех температур, каждая из которых превышала температуру (Т) проявления соответствующего экзотермического эффекта. Параметры элементарной ячейки порошковых образцов синтетического фтористого флогопита измерялись до и после термического отжига. Отжиг проводили вместе с предназначенными для химического определения железа образцами. Температурные интервалы отжига: 315—430 °С (12 ч), 520—625 °С (~10 ч) и 860—905 °С (~2 ч). По измеренным межплоскостным расстояниям были рассчитаны параметры решетки: $a$ — с точностью ±0,04 %, $b$ — ±0,03 %, $c$ — ±0,01 %. Угол β — ±0,04 %.

Для термического и химического анализов образцы измельчались настригом. Размер частиц во всех пробах не превышал 1 мм. Образцы для измельчения выбирались без визуально различимых включений. Тем

Таблица 1

| Компонент | Синтетический фторфлогопит | | Природный фторфлогопит | Природный флогопит | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Обр. № 33 | Обр. № 70 | Месторождение Усть-Тюнгере, обр. № К7-УТ | Месторождение Кондор, обр. № 58/73 | Месторождение Курашах, обр. № 227/52 |
| $SiO_2$ | 42,28 | 42,6 | 40,6 | 38,6 | 38,88 |
| $TiO_2$ | 0,01 | 0,04 | 0,34 | 1 | 0,19 |
| $Al_2O_3$ | 12,81 | 14,16 | 17,16 | 14,77 | 16,52 |
| $Fe_2O_3$ | 0,03 | 0,09 | 1,51 | 4,07 | 1,99 |
| FeO | 0,22 | 0,07 | 0,66 | 2,86 | 3,64 |
| MnO | Не обн. | Не обн. | 0,03 | 0,03 | 0,1 |
| MgO | 28,76 | 26 | 25,4 | 24,89 | 23,37 |
| CaO | 0,16 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,43 |
| $Na_2O$ | 0,05 | 0,28 | 0,28 | 0,35 | 0,15 |
| $K_2O$ | 9,48 | 10,24 | 9,5 | 10,24 | 10,28 |
| BaO | — | 0,08 | 0,98 | 0,69 | 0,35 |
| $P_2O_5$ | — | 0,005 | Не обн. | — | — |
| $H_2O^-$ | 0,46 | — | — | — | 0,81 |
| $H_2O^+$ | 0,2 | — | — | — | 2,86 |
| F | 9,13 | 8,44 | 3,6 | <0,2 | 1,75 |
| П.п.п. | — | 0,4 | 0,76 | 0,76 | — |
| F=O | 3,84 | 3,54 | 1,51 | 0,08 | 0,73 |
| Σ | 99,65 | 99,715 | 100,16 | 99,23 | 100,09 |

Примечание. Слюдяные пробы для химического анализа во ВНИИСИМСе измельчались настригом и были отсеяны через сито с размером ячеек 0,63 мм. В химико-спектральной лаборатории ВНИИСИМС образцы № 70, К7-УТ и 58/73 анализировались В. Н. Овчинниковой, а № 33 — Л. Ф. Матерных. Анализ образца № 227/52 (аналитик Д. И. Князев) проводился в ИГЕМ.

не менее большинство пластин синтетического фтористого флогопита не были свободны от микроскопических включений металлического железа или молибдена, неизбежно внедряющихся в слюду при ее выращивании в железных или молибденовых тиглях. Термический анализ проводился на образцах, которые выбирались из кристаллов, синтезированных методами спонтанной кристаллизации и на затравках. В железных тиглях фторфлогопит выращивался на опытно-экспериментальном заводе ВНИИСИМСа. В тиглях из молибдена слюда синтезировалась И. Н. Аникиным. Природный фторфлогопит, который исследовался для сравнения с синтетическим, был представлен образцами месторождений Арябиловского и Усть-Тюнгере; образцы содержали от 3,3 до 4 % фтора, отличались заметной концентрацией бария (табл. 1).

**Основные результаты эксперимента.** Результаты химического анализа (в %) приведены в табл. 1. На всех термограммах (рис. 1—4) фторфлогопита (синтетического и природного), флогопита и мусковита отчетливо проявляется экзотермический эффект в области температур 330—380 °С. Пик экзотермического эффекта приходится на область наиболее интенсивного изменения массы на кривых ТГ. На дифференциально-термогравиметрической кривой (ДТГ) наблюдается сопряженный с этим пиком минимум. Указанный пик ДТА для образца № 43 синтетического фторфлогопита (см. рис. 3) наблюдается при 378 °С, а минимум ДТГ — при 326 °С, излом на графике ТГ (в области максимального изменения массы с ростом Т) для этого образца приходится на 380 °С. При нагреве до данной температуры образец теряет 0,3 % массы. Потери массы у мусковита в области рассматриваемого экзотермического эффекта больше, чем у фторфлогопитов и флогопитов (см. рис. 1—4). При охлаждении после нагрева до 500 °С вышеперечисленные изменения на кривых ДТА, ТГ и ДТГ не воспроизводятся (см. рис. 4). Не повторяются эти эффекты и при повторном нагревании на следующий день (рис. 5).

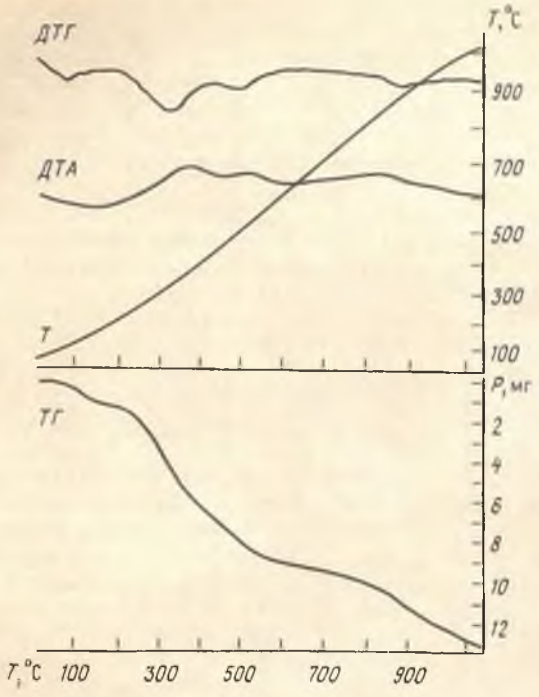



**Рис. 1. Дериватограмма пробы настриженного природного алданского флогопита (месторождение Куранах).** Размер частиц <1 мм. Навеска 2340 мг

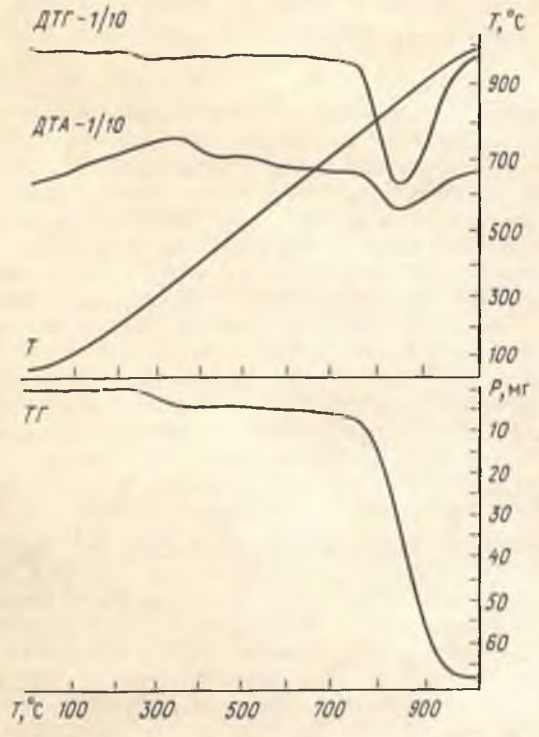



**Рис. 2. Дериватограмма образца настриженного природного мусковита (Мамское месторождение, Колотовка).** Навеска 1500 мг

Проведенное нами исследование потерь массы в пробах слюд разной дисперсности после нагревания до 400 °С привело к заключению о значительном влиянии размера частиц пробы на потери массы. Например, проба синтетического фторфлогопита с размером частиц <0,7 мм при однократном нагреве (10 град/мин) до 400 °С теряет 0,28 % массы, а в монолитном образце (3×10×15) мм$^3$ потери массы обнаружить не удалось. Даже после прокаливания при 400 °С в течение 205 ч (и более) двух брусков фторфлогопита размером 1,5×

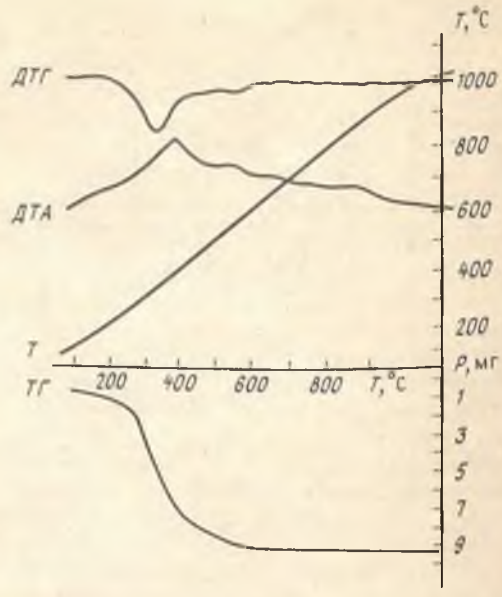



**Рис. 3. Дериватограмма настриженного образца (№ 43) синтетического фторфлогопита с размером частиц <0,7 мм.** Навеска 2309,3 мг

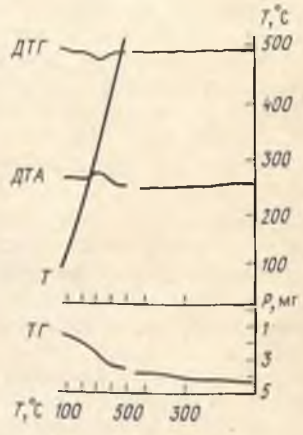



**Рис. 4. Дериватограмма настриженного образца (№ 33) фторфлогопита при его нагревании до 500 °С и охлаждении.** Размер частиц <0,7 мм. Навеска 898,5 мг

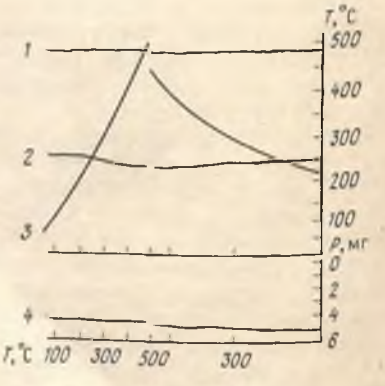



**Рис. 5. Дериватограмма образца фторфлогопита (№ 33) после его повторного нагревания и охлаждения на следующий день**

×13×14,5 мм$^3$ суммарная потеря массы не превышала 0,03 % исходной массы брусков. Аналогично ведут себя исследованные природные слюды.

При температуре 500—550 °С для флогопитов, при-

**Таблица 2**

| Максимальная температура нагрева, °С | Синтетический фторфлогопит, обр. № 70 (анализ проводился в ИГЕМе) | | Синтетический фторфлогопит, обр. № 33 (анализ проводился во ВНИИСИМСе) | | Синтетический фторфлогопит, обр. № 33 (анализ проводился в ИГЕМе) | | Природный флогопит месторождения Ковдор, обр. № 58/73 | | Природный фторфлогопит месторождения Усть-Тюнгере, обр. № К7-УТ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Fe^{2+}$ | $Fe^{3+}$ | $Fe^{2+}$ | $Fe^{3+}$ | $Fe^{2+}$ | $Fe^{3+}$ | $Fe^{2+}$ | $Fe^{3+}$ | $Fe^{2+}$ | $Fe^{3+}$ | П.п.п. |
| Исходный образец | 0,19 | 0,04 | 0,38 | Не обн. | 0,22 | 0,03 | 2,86 | 4,07 | 0,66 | 1,51 | 0,76 |
| 400 | 0,13 | — | 0,24 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 432 | — | — | — | — | 0,15 | 0,08 | 2,64 | 4,26 | 0,37 | 1,85 | 0,17 |
| 600 | 0,14 | — | 0,29 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 623 | — | — | — | — | 0,22 | 0,13 | 0,92 | 6,28 | 0,4 | 1,81 | 0,06 |
| 900 | 0,14 | — | 0,27 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 904 | — | — | — | — | 0,15 | 0,13 | Не обн. | 7,3 | Не обн. | 2,22 | — |
| 1000 | — | — | — | — | — | — | Не. обн. | 7,3 | — | — | 0,1 |

Примечание. Анализировались настриженные образцы с размером частиц <0,63 мм. Аналитики В. Н. Овчинникова (обр. № К7-УТ, № 58/73, № 33 — ВНИИСИМС), О. С. Шевелева (обр. № 33, № 70 — ИГЕМ).

родных и синтетических фторфлогопитов проявляется второй экзотермический эффект. Он, как и предыдущий (330—380 °С), сопровождается минимумом на кривой ДТГ и изломом на кривой потери массы (см. рис. 1 и 3). Потеря массы при нагревании в интервале 380—560 °С для этого эффекта меньше и составляет 0,1 %.

Как видно из рис. 2, на кривых ДТА мусковита этот эффект проявляется очень слабо. На термических кривых, снятых в процессе охлаждения или повторного нагревания фторфлогопита после его первичного нагрева до 600 °С, никаких эффектов не наблюдается.

Третий экзотермический эффект имеет место при температуре порядка 830—860 °С для синтетического и природного фторфлогопита и природного флогопита; причем, в отличие от того, что утверждалось в монографии [9], этот эффект наблюдается не только для растертых проб природного флогопита, но и для проб, полученных настригом. Начиная с этих температур, в отличие от предыдущих экзотермических эффектов, уменьшение массы проб с ростом температуры не замедляется, а усиливается (кривая ТГ на рис. 1).

Так как основной объект изучения настоящей работы — синтетический фторфлогопит, результаты измерения параметров его решетки в зависимости от температуры прогрева необходимо было сопоставить с возможными изменениями содержания железа в образцах из той же синтетической слюды. Однако проследить изменения характера железистости не представилось возможным, поскольку незначительное содержание структурного железа в искусственном фторфлогопите (табл. 2) сопоставимо с ошибкой химического определения Fe, составляющей ±0,08 %. Поэтому содержания $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$ в слюде после различных температур отжига достоверно определялись на природных образцах фторфлогопита и флогопита. Качественное совпадение изменений термических свойств всех флогопитов и фторфлогопитов свидетельствует, что в синтетическом фторфлогопите характер изменений концентрации $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$ после нагревания должен быть такой же, как и в природных фторфлогопитах и флогопитах. Отсюда естественным, хоть и вынужденным, можно считать сопоставление изменений структурных параметров и концентраций железа не в одних и тех же, а в разных фторфлогопитовых и флогопитовых образцах.

В табл. 3, 4 представлены результаты измерения межплоскостных расстояний фторфлогопита и изменение параметров элементарной ячейки после отжига при различных температурах (на примере обр. № 70), соответственно. Сравнивая данные табл. 2—4 с результатами, проиллюстрированными на рис. 1—4, видно, что в интервале 20—430 °С происходит окисление двухвалентного железа в слюде, выделение воды, уменьшение параметров $a$, $b$ и $c$ элементарной ячейки, уменьшение ее объема примерно на 0,2 %. В диапазоне температур 430—620 °С процесс окисления $Fe^{2+}$ продолжается, причем в различной степени у разных флогопитов; изменения параметров и плотности кристаллической решетки в пределах погрешности измерений не наблюдается (см. табл. 4). В интервале 620—905 °С происходит дальнейшее окисление железа и уменьшение параметров $a$ и $c$, а также угла $\beta$ элементарной ячейки (см. табл. 2—4). При этом заметно сжатие (на 0,2 %) кристаллической решетки слюды.

Рассмотрим природу отмеченных выше экзотермических эффектов во фторфлогопите, начиная с высоких температур. В отличие от данных монографии [9], экзоэффект 830—860 °С наблюдается, как отмечено выше, и в растертых, и в настриженных пробах флогопитов. Отсутствие этого и двух других экзотермических эффектов у (фтор)флогопитов в работах некоторых авторов может быть связано, во-первых, с недостаточной

**Таблица 3**

| Исходный образец | $d/n$, Å после прогрева до Т, °С | | | hkl |
|---|---|---|---|---|
| | 432 | 623 | 904 | |
| 2,607 | 2,605 | 2,604 | 2,601 | 200 |
| 2,488 | 2,486 | 2,486 | 2,481 | 202 |
| 2,421 | 2,419 | 2,419 | 2,415 | 201 |
| 2,159 | 2,159 | 1,158 | 2,156 | 202 |
| 1,6601 | 1,6593 | 1,6597 | 1,6582 | 204 |
| 1,5272 | 1,5259 | 1,6265 | 1,5258 | 060 |
| 1,2456 | 1,2451 | 1,2452 | 1,2446 | 008 |

Примечание. Условия съемки: дифрактометр ДРОН-3, $Cu_{K\alpha}$ — излучение, V=36kV, I=36mA, скорость движения ленты 600 мм/ч, скорость вращения гониометра 0,25 град/мин, внешний эталон — кварц. Аналитик С. Ф. Ахметов (ВНИИСИМС).

**Таблица 4**

| Параметр | Температура отжига, °С | | | | Погрешность измерения |
|---|---|---|---|---|---|
| | Исходная, 22 | 432 | 623 | 904 | |
| $a$, Å | 5,293 | 5,288 | 5,286 | 5,279 | ±0,002 Å |
| $b$, Å | 9,163 | 9,155 | 9,159 | 9,155 | ±0,003 Å |
| $c$, Å | 10,116 | 10,110 | 10,112 | 10,104 | ±0,001 Å |
| $\beta$, градус | 99°54′ | 99°50′ | 99°54′ | 99°47′ | ±2′ |
| $V$, Å$^3$ | 483,3 | 482,2 | 482,3 | 481,2 | ±0,5 Å$^3$ |

чувствительностью термоаналитической методики. Во-вторых, возможно, указанный эффект маскируется превалирующим влиянием процесса дегидратации или, в-третьих, модификацией при нагреве посторонних включений и примесей в образце, или иных тепловых явлений.

Приведенное в [9] объяснение эффекта при 800—900 °С у растертых флогопитов полностью применимо к описываемым нами экзоэффектам разновидностей флогопитов при 830—860 °С. Именно окисление присутствующего в слюде железа при выделении высокотемпературной воды, является, на наш взгляд, причиной экзотермического процесса при 830—860 °С во фторфлогопитах. Это следует из таблицы 2, демонстрирующей уменьшение содержания $Fe^{2+}$ и, соответственно, увеличение концентрации $Fe^{3+}$ после прогрева образцов слюды до 904 °С. Процесс дегидроксилации — дегидратации, способствующий окислению железа, может быть инициирован фазовым переходом, который происходит во флогопитах, по данным Г. А. Кузнецовой, В. М. Калихмана, М. С. Мецика (1988, 1989), при ~750—880 °С. Эти авторы считают, что образуется новая кристаллическая фаза с меньшими, чем у исходного флогопита, значениями базальных межплоскостных расстояний. Подтверждением сказанному в нашем случае могут служить данные, приведенные в табл. 3, 4.

Экзотермический эффект, максимум которого с несколько различающейся у разных флогопитов температурой проявления, приходится на интервал 450—550, чаще 500—550 °С, вероятнее всего также обусловлен окислением железа при дегидратации. Такой механизм возникновения экзоэффекта при 500—800 °С убедительно, как нам кажется, доказан для биотитов авторами работы [9]. В «биотитовой» трактовке экзоэффекта во флогопитах в интервале 450—550 °С противоречий не прослеживается. Можно добавить, что дегидратация фтор- и гидроксилфлогопитов в указанном температурном интервале может быть, в свою очередь, связана со структурными изменениями в слюде. Так, по данным Х. Такеды (1975), выше 400 °С в структуре синтетического фторфлогопита происходит резкое удлинение Mg-октаэдра. Поэтому возможно частичное вытеснение гидроксильной и молекулярной воды.

Что касается самого низкотемпературного экзотермического эффекта (~330—380 °С), то он наблюдался разными авторами не только у флогопитов и мусковита, но и у биотита, гидробиотита, вермикулита, парагонита, у литиевых слюд и др. В публикациях [5, 7] для объяснения этого эффекта была высказана гипотеза о сжатии кристаллической решетки слюд в результате удаления части молекулярной воды. Такие предположения были основаны на данных рентгеноструктурных анализов, полученных Г. П. Клиентовой и И. В. Архангельским, а также на результатах измерения плотности и инфракрасного пропускания фторфлогопита (аналитик И. В. Архангельский). Следует, однако, заметить, что погрешность измерений этих характеристик и межплоскостных расстояний оказалась велика, и на эти результаты нельзя ориентироваться.

В [3] опубликованы результаты проверки гипотезы о сокращении межслоевого промежутка слюды и данные об отсутствии необратимых изменений параметров после нагревания монокристаллов синтетического фторфлогопита до 670 К. В работе Б. М. Бишуи др. (1961) показано, что экзотермический эффект 350 °С у мусковита усиливается с увеличением степени дисперсности образца. Похожие результаты можно видеть в статье Г. В. Шмаковой (1942), где на кривых нагревания пластин неизмельченного мусковита видно отсутствие экзоэффекта в интервале 300—365 °С (наблюдавшегося, однако, у растертых проб).

Таким образом, эти и вышеприведенные литературные и оригинальные данные свидетельствуют о зависимости

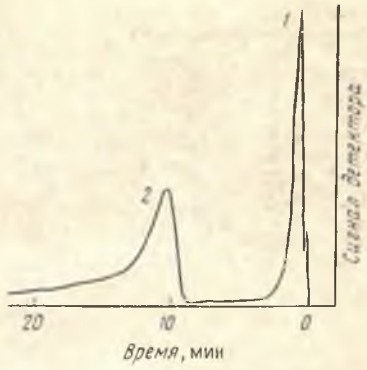



**Рис. 6. Хроматограмма монокристалла синтетического фторфлогопита (обр. № 33)**

экзотермического эффекта в области ~300—380 °С и сопровождающих его потерь массы от дисперсности проб, то есть от величины поверхности слюдяных образцов. Подтверждением этого может также служить впервые публикуемая хроматограмма синтетического фторфлогопита (рис. 6), демонстрирующая, что при температуре 450 °С из монокристалла массой 2,2707 г выделяется заметное количество воды. Однако, содержание воды у монолитного образца сравнительно большого объема, как было отмечено выше, невелико (<0,01 %). Вода входит характерным асимметричным пиком (второй на рисунке), время удерживания совпадает со значениями, полученными в контрольных опытах с $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Первый пик соответствует выделению перманентных газов ($CO_2$, $N_2$, $H_2$, $O_2$).

При нагревании синтетических и природных флогопитов до ~430 °С в них происходит окисление двухвалентного железа (образцы 58/73 и К7-УТ в табл. 2) и выделение воды, видимое по потерям при прокаливании (табл. 2) и потерям массы на дериватограммах (см. рис. 1—4), то есть идет дегидроксилация — дегидратация. Значит, экзотермический процесс около 360 °С — давняя загадка минералогии — вызывается тем же окислительным процессом при дегидроксилации — дегидратации, что и более высокотемпературные экзоэффекты. Изменение валентности окисляющегося железа согласуется с предположением авторов [9] об уплотнении образца мусковита при нагревании в области 300—600 °С. Роль окисляющегося компонента в слюде, который вызывает появление экзопика 300—380 °С, могут выполнять, наряду с железом хром, присутствующий в природных слюдах в качестве примеси (Е. К. Лазаренко, 1955), и другие металлы.

Наряду с отмеченными в интервале 20—430 °С процессами дегидратации и окисления, наблюдается также уменьшение структурных параметров и объема элементарной ячейки (см. табл. 3 и 4). Приуроченность же резких изменений массы к определенному температурному интервалу наводит на мысль о связи потерь массы с фазовым переходом 2-го рода в плоскости (001), о возможности которого сообщается в теоретической статье И. Н. Аникина (1970) на основании экспериментально обнаруженных Китадзимой и Даймоном (1969) изломов в температурном ходе коэффициентов термического расширения фторфлогопита при температуре около 350 °С.

Х. Такеда также указывает, что при этих температурах происходит незначительное изменение структуры фторфлогопита, выражающееся в постепенном превращении дитригональной сетки алюмокремнекислородных тетраэдров в близкую к гексагональной. Такой фазовый переход подтверждается и другими, косвенными признаками. Так, измерение удельной поверхности порошкового образца фторфлогопита до и после нагрева до 410 °С показало увеличение поверхности в 5 раз: от

0,4 для исходного образца до 2 г/м$^2$ после нагревания (аналитик Ю. Н. Сычев). Это можно объяснить только тем, что частицы слюды сильно деформированы при измельчении (напильником), а во время нагревания при достижении соответствующей температуры эти частицы со значительно разупорядоченной кристаллической решеткой уже не могли выдержать происходящие фазовые изменения (упомянутый фазовый переход 2-го рода) и «взрывались», разлетаясь каждая на несколько частичек. Общая поверхность образца при этом увеличивалась.

Таким образом, из полученных экспериментальных результатов ясно, что экзотермический эффект 500—550 °С вызывается окислением железа, а экзотермические эффекты 330—360 и 830—860 °С обусловлены окислением $Fe^{2+}$ и сокращением параметров элементарной ячейки, приводящим к уменьшению ее объема. Ранее [3] отмечалось отсутствие изменений параметров решетки фторфлогопита при прецизионных рентгеновских измерениях на прогретых при ~430 °С монокристаллах, в то же время дифрактометрические измерения на порошках аналогичных образцов в настоящей работе показывают, что параметры их после отжига меняются. Эти факты, а также зависимость экзотермических эффектов и сопровождающих их потерь массы от размера образца (частиц в пробе) свидетельствуют о том, что указанные термические процессы и изменения структурных параметров происходят практически только в приповерхностных слоях слюдяных частиц, а не во всем их объеме.

По мнению Г. О. Пилояна (частное сообщение), в данном случае к слюдам применима модель Аддисона—Шарпа, разработанная для крокидолита, согласно которой окислению железа в слюдах препятствует магний, не пропускающий потоки электронов. Лишь увеличение поверхности, первоначально доступной кислороду, и растрескивание образца, увеличивающее доступ кислорода, способствуют окислению и усилению экзотермических эффектов.

В результате проведенного термоаналитического изучения слюд можно сформулировать следующие положения.

Для фторфлогопита (синтетического и природного), природного флогопита и мусковита характерен экзотермический эффект ~300—380 °С, сопровождающийся изменением потери массы, которое проявляется перегибом на кривой ТГ и минимумом кривой ДТГ.

У флогопита, как и фторфлогопитов, наблюдается второй экзотермический эффект ~500—550 °С, также сопровождающийся потерями массы, рост которых выше температуры проявления эффекта (как и у предыдущего экзоэффекта) замедляется.

Экзотермический эффект ~830—860 °С природного флогопита (как и синтетического фторфлогопита) наблюдается не только у растертых образцов, но и, в противоположность литературным данным, у нестриженных. Этот эффект сопровождается потерей массы, причем дальнейший рост потери массы, в отличие от двух предыдущих экзоэффектов, не замедляется, а усиливается.

Экзотермический эффект ~500—550 °С вызывается окислением железа в слюдах при дегидроксилации — дегидратации, а экзотермические эффекты ~300—380 °С и ~830—860 °С обусловлены окислением $Fe^{2+}$ и сжатием кристаллической решетки за счет уменьшения параметров ее элементарной ячейки.

Ослабление экзотермических эффектов и связанных с ними потерь массы при увеличении размера слюдяных частиц в пробе указывает на то, что вызывающие эти эффекты процессы окисления и уменьшения параметров решетки, а также дегидроксилация и дегидратация происходят не во всем объеме образца, а лишь в определенных приповерхностных слоях каждой частицы в нагреваемой пробе.

В заключение выражаем искреннюю признательность Г. О. Пилояну и О. Р. Рафальской за помощь в работе и предоставленную возможность проводить ее в лаборатории термических исследований ИГЕМ, а также М. А. Лицареву за предоставление образцов природного фторфлогопита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аснович Э. З., Елинек В. И., Литвинова Л. Ф., Бебчук Т. С.* Рентгенофазовое и дифференциально-термическое исследование материалов из фторфлогопита и алюмофосфата. // Изв. / АН СССР.— 1982.— Т. 18.— № 2.— С. 313—317.— (Сер. Неорганич. материалы).
2. *Григорьева Т. Н., Корнева Т. А.* Термографическая и рентгеновская характеристики механически активированных флогопитов. // Молекулярная спектроскопия и рентгенография минералов.— Новосибирск: Наука, 1981.— С. 56—62.
3. *Квитка С. С., Колодиев Б. Н., Федотова И. Г.* О рентгеноструктурном исследовании слюд // Использование минералогических методов исследований при прогнозе, поисках, оценке месторождений полезных ископаемых. Т. 2 / Каз ИМС.— Алма-Ата, 1981.— С. 108—109.
4. *Мельчакова Л. В., Топор Н. Д.* Высокотемпературные изменения теплосодержания и теплоемкости минералов группы слюд — мусковита, флогопита и биотита. // Вестн. Моск. университета.— 1973.— № 1.— С. 102—107.— (Сер. Геология).
5. *Пилоян Г. О., Клиентова Г. П., Колодиев Б. Н., Лицарев М. А.* Об экзотермическом эффекте 280—380 °С на кривой ДТА синтетического фторфлогопита. // Новые данные о минералах СССР: Тр. Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана.— 1976.— Вып. 25.— С. 190—192.
6. *Свойства* кристаллов фторфлогопита, полученных на затравке / М. М. Ладыгина, В. Г. Ярощкий, Ю. М. Путилин и др. // Синтез монокристаллического минерального сырья.— М.: Недра.— 1982.— С. 74—76.
7. *Свойства* слюд и их изменение при нагревании / Б. Н. Колодиев, Г. П. Клиентова, М. А. Лицарева и др. // VI Всесоюзное совещание по термическому анализу 1—4 ноября 1976 г., Москва: Тез. докл.— М.: Наука, 1976.— С. 158—159.
8. *Фторфлогопит* и материалы на его основе. // Ю. М. Путилин, Э. З. Аснович, В. П. Голенко и др.— М.: Недра, 1984.
9. *Цветков А. И., Вальяшихина Е. П.* Материалы по термическому исследованию минералов: III. Слюды.— М.: Изд.-во АН СССР, 1956.

УДК 549.623.5:548.75

© Б. Н. Колодиев, 1992

Б. Н. КОЛОДИЕВ

# Инфракрасные спектры фторфлогопита в области 3000 — 200 см$^{-1}$

В настоящей работе представлены не публиковавшиеся ранее колебательные спектры фторфлогопита, в которых, наряду с известными полосами, например, 1100, 1033, 990, 807 (810), 771, 689 (690), 488, 472 см$^{-1}$, наблюдается ряд не отмечавшихся до этого полос поглощения. Спектры получены с помощью приборов, указанных в подписях к рисункам.

Спектр отражения синтетического фторфлогопита приводился в единственной до нашей работе [10], но в ней не были названы значения волновых чисел полос отражения, которые даются нами. Волновым числам полос отражения соответствуют максимумы или перегибы на кривых спектров поглощения.

Рассмотрим новые данные по инфракрасным спектрам фторфлогопита в интервале 3000—200 см$^{-1}$, начиная с его высокочастотной части.

В работах [1, 4] в спектрах фторфлогопита наблюдалась группа полос в области 2960, 2925, 2875 и

2855 $см^{-1}$, о них говорится и в тезисах докладов [5, 6]. В работе [5] предполагалось, со ссылкой на работу Т. С. Вэддингтона, что полосы поглощения около 2920 и 2850 $см^{-1}$ связаны с обертонами и комбинационными частотами NH-связей иона аммония. Полосу 2854 $см^{-1}$ у канадского флогопита В. Веддер [9] считал составной, частота которой является разностью частот $\nu_{OH}$ и низкочастотных мод кристалла. В книге А. И. Болдырева [2] появление дублета в области 2900—2800 $см^{-1}$ у природного флогопита и некоторых других минералов объясняется поглощением паров воды.

На самом же деле, согласно данным по колебательным частотам углеводородных радикалов [3], полосы 2925 и 2850 $см^{-1}$ относятся соответственно к полно- и антисимметричному валентным колебаниям группы $CH_2$, а частоты 2960 и 2870 $см^{-1}$ — к полносимметричному и дважды вырожденному валентным колебаниям группы $CH_3$ (указанные углеводороды адсорбируются слюдой). Именно эту, давно существующую в литературе и наиболее обоснованную интерпретацию, согласующуюся с выводами многочисленных работ по самым различным соединениям, следует отнести к группе полос в области 2960, 2925, 2875 и 2855 $см^{-1}$, наблюдавшейся нами в спектрах фторфлогопитов и природных флогопитов. Возможно, и симметричный максимум 2720 $см^{-1}$, видимый в спектрах синтетического фторфлогопита [1], также должен относиться, судя по данным Ж. Леконта (1958) для *n*-гексана, к валентным CH-колебаниям, а их составные частоты, вероятно, вызывают появление прилегающих к данному максимуму перегибов 2800 и 2660 $см^{-1}$ [1]. Разумеется, всюду речь идет о поверхностных углеводородах, адсорбированных слюдой.

Впервые наблюдалось для фторфлогопита и разрешение некоторых известных полос. Так, для любых ориентировок синтетической слюды в диапазоне 2200—2000 $см^{-1}$ нами обнаружены два максимума поглощения, в среднем в областях 2085 и 2025 $см^{-1}$ (рис. 1), а не один, как можно видеть в спектрах М. С. Лейзерзона (1958, 1962) и в работах других авторов. Два подобных максимума (дублет) наблюдались нами и у флогопита — при 2040 и 2010 $см^{-1}$ [6]. Вместо них у флогопита на указанных частотах бывают максимум поглощения и перегиб.

И. И. Плюснина и Т. А. Капитонова (1972) считают, что поглощение природного флогопита в этой области представляет собой «комбинацию деформационных колебаний молекул воды и, вероятнее всего, либрационных колебаний ОН-групп». Но если бы полосы в этой области у указанных слюд относились к $H_2O$, то они сильно изменились бы у фторфлогопита после проведенного нами нагревания его до 1439 К. Однако таких изменений не наблюдалось.

Не может данное поглощение быть связанным с деформационными колебаниями молекул воды и потому, что в подобном случае в области около 4000 $см^{-1}$ должны были бы наблюдаться еще более интенсивные полосы поглощения за счет валентных колебаний этих молекул. Но таких сильных полос у фторфлогопита нет. Кроме того, значительное поглощение в области 2200—2000 $см^{-1}$ не может быть обусловлено и либрационными колебаниями ОН-групп, так как гидроксила в синтетическом фторфлогопите ничтожно мало [1].

На самом деле, наблюдаемые в диапазоне 2200—2000 $см^{-1}$ интенсивные максимумы фторфлогопита, а значит и аналогичные максимумы флогопита около 2000 $см^{-1}$ относятся к колебаниям связей основных элементов кристалла и представляют собой обертоны (удвоенные частоты) хорошо известных валентных колебаний Si—O, проявляющихся в интервале ~1120—1010 $см^{-1}$. При хорошем разрешении прибора у некоторых образцов бывает видно расщепление полос 2085 и 2025 $см^{-1}$ на более мелкие компоненты 2154, 2120, 2090, 2075, 2032, 2015 $см^{-1}$, появляющиеся за счет взаимодействия указанных фундаментальных колебаний Si—O с различными другими модами колебаний.

В каждом из диапазонов 1800—1700 и 1700—1600 $см^{-1}$ нам также удалось наблюдать у образцов фторфлогопита не по одному, как отмечалось в работах предыдущих исследователей (Т. Нода, 1957; М. С. Лейзерзон, 1958, 1962; Т. И. Шишелова, М. С. Мецик, З. Н. Епифанцева, 1971), а по два максимума поглощения: при 1773 и 1742 $см^{-1}$ и при 1675 и 1653 $см^{-1}$ (см. рис. 1). Н. П. Орлова и М. С. Мецик (1974) относят наблюдавшиеся ими полосы природного флогопита 1730 и 1630 $см^{-1}$ к деформационным колебаниям соответственно структурных гидроксидов и молекулярной объемной воды. Эти же авторы, со ссылкой на других исследователей указывают, что полоса поглощения с частотой максимума 1870 $см^{-1}$, характерная для диоктаэдрических слюд, обусловлена колебаниями иона оксония. Предположительно к ним же Н. П. Орлова и М. С. Мецик относят и наблюдавшуюся ими при температуре 1273 К полосу мусковита 1820 $см^{-1}$.

В работе Т. И. Шишеловой, М. С. Мецика и З. Н. Епифанцевой (1971) максимум поглощения искусственного фторфлогопита в интервале 1800—1700 $см^{-1}$ и другой максимум в интервале 1700—1600 $см^{-1}$ прямо связываются с деформационными колебаниями молекул воды. Однако наблюдающиеся нами у синтетического фторфлогопита полосы 1840—1860 $см^{-1}$ (перегиб), 1773, 1742, 1675, 1653 $см^{-1}$ не могут относиться к $(OH)_n$-группировкам.

Дело в том, что их содержание в структуре монокристаллов этого вида слюды настолько мало, как уже отмечено выше, что поглощение за счет валентных ОН-колебаний не обнаруживается в инфракрасных спектрах тонких (толщиной <0,4 мм) образцов. Поэтому и сильные полосы в интервале волновых чисел 1900—1600 $см^{-1}$ (см. рис. 1) у монокристальных пластин фторфлогопита толщиной 0,1—0,6 мм (в отличие от пластин природных слюд — флогопита и мусковита) не могут соответствовать колебаниям незначительных количеств ОН-, $OH_2$- и $OH_3$-группировок. Тем более, что полосы деформационных ОН-колебаний, наоборот, должны быть слабее полос валентных ОН-колебаний в диапазоне 3800—3000 $см^{-1}$, но последних, как уже сказано, совсем не видно в спектрах образцов фторфлогопита тоньше 0,4 мм.

Кроме того, несмотря на ряд публикаций, авторы которых считают, что недостающее до стехиометрического количество калия и других замещающих его металлов в межслоевых промежутках слюды компенсируется оксонием, вызывающим появление полос в диапазоне 1900—1800 $см^{-1}$, в работах [7, 8] и во многих других приводятся экспериментальные доказательства отсутствия компенсации оксонием дефицита калия.

Очень слабые максимумы поглощения в спектре поглощения фторфлогопита 1550 и 1515 $см^{-1}$ (рис. 1 и 2) явно связаны с примесями, возможно, органическими.

Сравнивая общий вид спектров поглощения монокристаллического и порошкового образцов фторфлогопита в области 1200—400 $см^{-1}$, можно отметить следующее. У них могут незначительно отличаться волновые числа полос поглощения, например, максимума 1025 $см^{-1}$ у порошка (рис. 3) и максимума 1030 или 1034 $см^{-1}$ у монокристальной пластинки (рис. 4), имеются полосы поглощения, соответствующие по волновым числам линиям отражения. У того и у другого образца, как можно видеть в спектрах на рис. 2—5, различаются контуры полос и их относительные интенсивности. Есть и более существенные отличия, заключающиеся в присутствии или отсутствии видимой в спектре полосы поглощения. При порошковом методе съемки у фторфлогопита в области 1200—900 $см^{-1}$ имеют место интенсивный, часто острый, максимум 1025—1020 $см^{-1}$, перегибы 1100—1080, 1000—900 и

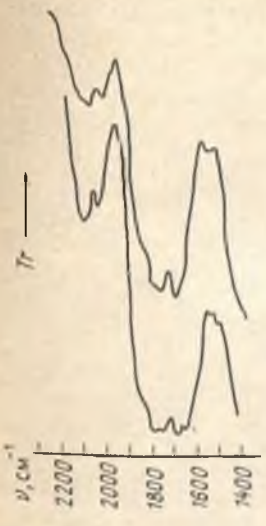



Рис. 1

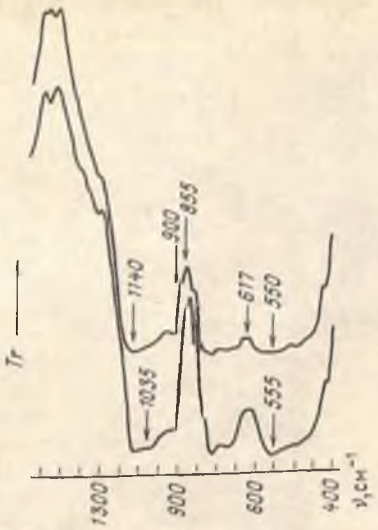



Рис. 2

**Рис. 1. Спектры пропускания ($T_r$) монокристаллических образцов синтетического фторфлогопита, записанные в масштабе 100 см$^{-1}$ на 4 мм**

**Рис. 2. Спектры пропускания монокристаллов синтетического фторфлогопита.** Спектрофотометр UR=10

**Рис. 3. Спектр пропускания порошкового образца фторфлогопита, полученного осаждением из суспензии в изопропиловом спирте на кристалле KBr**

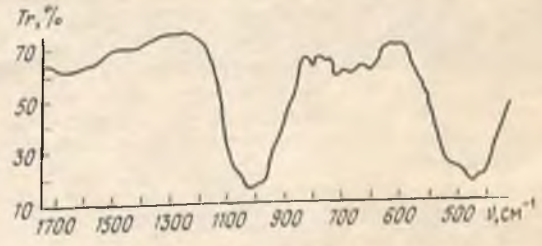



Рис. 3

900 см$^{-1}$ (см. рис. 3). Полосы 855 и 617 см$^{-1}$ или не наблюдаются (см. рис. 3), или проявляются, но имеют очень слабую интенсивность — в пределах погрешности измерений спектрофотометра.

Далее, у порошка синтетического фторфлогопита наблюдается максимум поглощения или дублет в области 470 см$^{-1}$ и перегиб при 503 см$^{-1}$. Других полос в частотном диапазоне 600—450 см$^{-1}$ нет. У монокристаллов же налицо несколько иная картина. В диапазоне 1200—900 см$^{-1}$ у них наблюдается либо плоская вершина в области 1150—950 см$^{-1}$ (рис. 5), либо на фоне широкой вершины полосы поглощения проявляется нечеткий размазанный максимум ~1140 см$^{-1}$ (см. рис. 2, кривая 1), или, судя по спектрам отражения рис. 4, должен иметь место максимум поглощения 1100 см$^{-1}$, плохо разрешающийся. Кроме того, имеются перегиб 1056 см$^{-1}$, максимум или перегиб 900 см$^{-1}$ (см. рис. 2, 4, 5). В интервале волновых чисел 600—450 см$^{-1}$ для монокристаллического образца фторфлогопита характерны две сильные полосы с широкими максимумами в области 555—530 и при 490—486 см$^{-1}$. Полоса 503 см$^{-1}$ здесь уже не наблюдается.

Поглощение порошков фторфлогопита около 503 см$^{-1}$, на основании данных В. Веддера (1964) по природному флогопиту, можно связать со смешанными Si—O- и Mg—O-колебаниями. Интенсивное поглощение фторлогопитов в области 1020 см$^{-1}$ относится к валентным колебаниям кремнекислородных связей в тетраэдре (Д. К. Архипенко и др., 1965; М. А. Пластинина и др., 1969). Изменение частоты полосы поглощения природного флогопита и синтетического фторфлогопита в диапазоне волновых чисел ~1100—900 см$^{-1}$ в литературе приписывают влиянию изменения химического состава слюды. Было показано, что чем меньше содержится тетраэдрического алюминия в слюдах (М. А. Пластинина и др., 1969; М. А. Пластинина, 1971; Р. Д. Лайон, В. М. Тадденхем, 1965) и чем больше содержание в них фтора (К. Левиллэн и П. Море, 1980), тем выше частота валентных колебаний Si—O. Поэтому все полосы фторфлогопита в диапазоне 1150—900 см$^{-1}$ можно отнести к указанным колебаниям, в той или иной степени возмущенным изоморфными замещениями в кристаллической решетке. В публикации В. К. Фармера у порошка фторфлогопита отмечались сразу три полосы (1091, 1019, 992 см$^{-1}$) в данной области спектра. Присутствие семи полос поглощения монокристаллов фторфлогопита (1140, 1100, 1056, 1035, 990, 940, 900 см$^{-1}$) в рассматриваемом частотном диапазоне впервые отмечается в настоящей работе (см. рис. 2, 4, 5). В литературе полоса поглощения 940 см$^{-1}$ у синте-

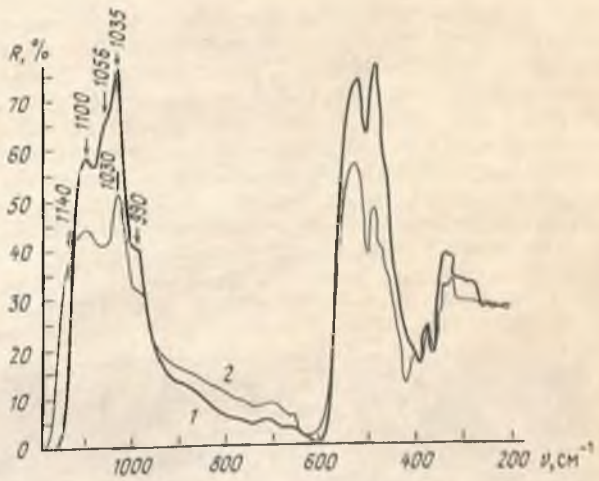



**Рис. 4. Спектры отражения (R) монокристаллов синтетического фторфлогопита:**
*1* — обр. № 1, излучение под углом 20° к плоскости (001); *2* — обр. № 2, излучение под углом 55°

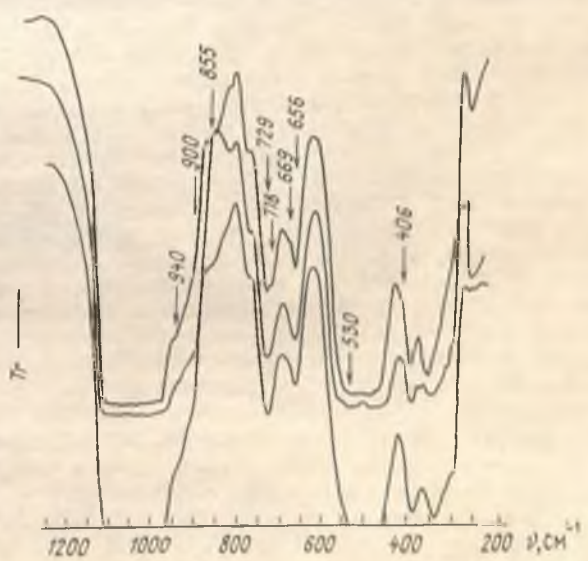



**Рис. 5. Спектры пропускания монокристаллов фторфлогопита.** Излучение перпендикулярно плоскости (001) образца. Спектрофотометр Beckman IR4260

тической слюды типа F-флогопита упоминалась только в статье М. А. Пластининой, Е. С. Луговской, Е. Г. Куковского (1969). Но там эта полоса, во-первых, наблюдалась не у калиевой слюды, а у стронциевой, и, во-вторых, была единственной в диапазоне 1100—900 $см^{-1}$, представляя собой основную полосу валентных Si—O-колебаний, смещенную из области 1100—1000 $см^{-1}$ в более низкочастотную за счет изоморфных замещений в кристалле.

Из новых, отмеченных выше полос поглощения фторфлогопита наиболее интенсивна полоса в области ~550 $см^{-1}$ (см. рис. 2.5), обусловленная деформационными колебаниями кремний-кислородного тетраэдра. Ее у фторфлогопита раньше не наблюдали, поскольку в спектре порошков она не проявляется, а у пластин слюды линия имеет очень большую интенсивность, обычно выходящую за пределы градуировочной шкалы спектра. Этот максимум для различных образцов синтетического фторфлогопита проявляется при разных волновых числах в пределах 575—520 $см^{-1}$. Наличие здесь максимума (чаще в области 555—530 $см^{-1}$) подтверждает и наблюдающийся у фторфлогопита при тех же волновых числах максимум отражения (см. рис. 4).

В публикации В. К. Фармера (1974) в спектре поглощения фторфлогопита у порошкового образца отмечалась линия при 724 $см^{-1}$, а в статье Л. Т. Ковалевой, А. А. Бобр-Сергеева, Т. Н. Григорьевой, Д. К. Архипенко (1965) — при 730 $см^{-1}$. Однако данная полоса поглощения, считавшаяся одиночной, на самом деле и у порошкового образца (см. рис. 3), и у монокристаллического (см. рис. 2. 5) состоит из двух четко разрешенных полос с частотными центрами при 728 и 717 $см^{-1}$. И отмеченная в литературе полоса поглощения фторфлогопита 659 $см^{-1}$ (В. С. Фармер, 1974) или 660 $см^{-1}$ (Л. Т. Ковалева, А. А. Бобр-Сергеев, Т. Н. Григорьева, Д. К. Архипенко, 1965) также на самом деле состоит из двух полос: 669 и 657 $см^{-1}$ (см. рис. 5).

Рассматриваемые области, согласно данным В. С. Фармера (1974) для природных флогопитов, возможно, относятся к колебаниям Al—O. Ю. А. Багдасаров, Е. В. Власова, М. В. Скосырева (1985) считают полосу природного тетраферрифлогопита 730 $см^{-1}$ связанной с плоскостными колебаниями связей Al—O. По мнению Н. П. Орловой и М. С. Мецика (1974), полосу поглощения триоктаэдрических природных слюд на частоте 655 $см^{-1}$ дают валентные колебания Mg—O-связей, а поглощение при 730 $см^{-1}$ обязано колебаниям связей Si—O—$Al_{VI}$. В. Стабичен и Р. Рой (1961) поглощение при 730 $см^{-1}$ отнесли за счет валентных колебаний связи Si—O—Al. Е. В. Власова и Е. И. Доломанова (1980) считают, что слабая полоса 725—710 $см^{-1}$ у природных триоктаэдрических слюд связана с колебаниями вершинной связи $Al^{VI}$—O—Si, а слабое поглощение около 655 $см^{-1}$ может быть отнесено к либрационным колебаниям R—OH. Последнее, так же, как и объяснение В. Веддером (1964) поглощения природного флогопита при 728 $см^{-1}$ за счет либрационных OH-колебаний, не может быть отнесено к синтетическому фторфлогопиту, для которого не коррелируется заметное поглощение в этих областях с очень малым общим содержанием гидроксильных групп в тонкой пластинке. На основании отмеченных литературных данных можно считать, что полосу поглощения фторфлогопита в области 730—710 $см^{-1}$ дают колебания связей Al—O—Si, а при 670—650 $см^{-1}$ — валентные Mg—O-колебания.

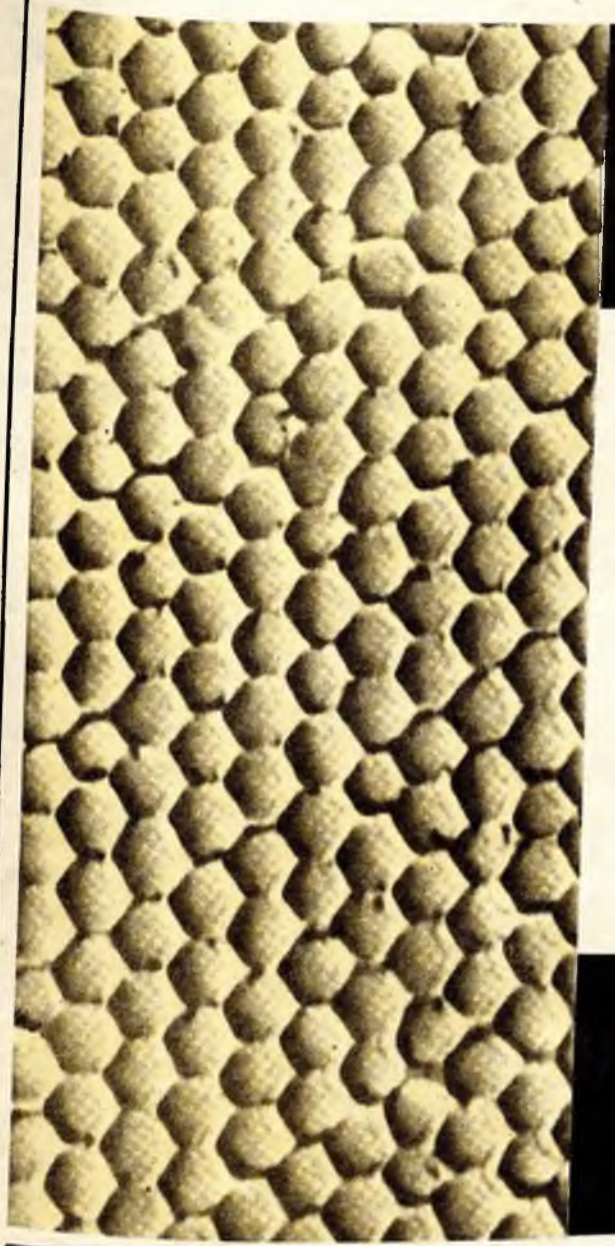
Отметим следующие наблюдаемые нами в спектре (см. рис. 4) полосы отражения синтетического фторфлогопита для образца, поставленного под углом 20° к ИК-излучению: сильные — при 1100, 1035, 521, 486, 377 $см^{-1}$, полоса средней интенсивности 710 $см^{-1}$, очень слабые 305, 286 $см^{-1}$ и 249, перегибы 1064, 990, 880, 764, 654, 527, 462, 439, 422, 410, 400, 385, 354, 316, 271, 256 $см^{-1}$, а также триплет 344—337—330 $см^{-1}$.

Для образца фторфлогопита под углом 55° наблюдаются следующие полосы отражения (см. рис. 4): сильные — при 1100, 1030, 528, 488, 374 $см^{-1}$, средняя — при 706 $см^{-1}$, слабые — при 652, 472, 350, 314, 302, 289, 276, 266, 249 $см^{-1}$, очень слабые — при 666, 382, 289, 256 $см^{-1}$, перегибы 990, 457, 434 $см^{-1}$, дублет 405—396 $см^{-1}$ и триплет с максимумами 340—334—326 $см^{-1}$.

Отражение и поглощение фторфлогопита в области около 400 $см^{-1}$ может быть ассоциировано с вибрациями иона кислорода, занимающего в тетраэдрическом слое место двух характерных для флогопита гидроксилов, по отношению к ближайшему окружению, как считают В. Веддер и Р. У. Т. Уилкинс (1969) применительно к природному мусковиту. В диапазоне 400—200 $см^{-1}$ в триоктаэдрических минералах смешиваются колебания кремнекислородной сетки, октаэдрических катионов и гидроксильной группы. Для природного биотита в литературе (Г. К. Лизе, 1967) в данной области отмечен низкочастотный максимум поглощения при 352—330 $см^{-1}$, который связывается с колебаниями Fe—O—Al (?). Для фторфлогопита, содержащего небольшие концентрации железа, такую интерпретацию можно предположить в отношении слабого отражения (поглощения) при 354 $см^{-1}$. В [10] в области спектра, близкой к этой частоте, видно сильное поглощение фторфлогопита, очевидно, имеющего больше примесей железа, чем содержится в наших образцах. Остальные полосы диапазона 390—200 $см^{-1}$ (см. рис. 4), судя по данным Л. С. Солнцевой, Б. П. Солнцева, Т. Н. Шуриги (1977) для природных литиевых слюд, возможно, представляют различные колебания Al—$O_6$ и Mg—$O_6$.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Архангельский И. В., Колодиев Б. Н., Комиссарова Л. Н., Фотченков А. А.* OH-группы в монокристаллах синтетического фторфлогопита // Докл. АН СССР.— 1971.— Т. 199.— № 6.— С. 1307—1309.
2. *Болдырев А. И.* Инфракрасные спектры минералов.— М.: Недра, 1976.
3. *Григорьев А. И.* Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений.— М.: Изд-во МГУ, 1977.
4. *Колодиев Б. Н., Комарова Л. М., Самойлович М. И.* Инфракрасные спектры синтетического фторфлогопита в области 3100—3800 $см^{-1}$ // Зап. Всесоюз. минерал. общ-ва.— 1978.— Вып. 3.— С. 358—361.
5. *Колодиев Б. Н., Комарова Л. М., Самойлович М. И.* Инфракрасные спектры синтетического фторфлогопита и природного флогопита в области 2300—4500 $см^{-1}$ // Всесоюзн. науч. конферен. «Физика диэлектриков и новые области их применения (секция Оптическая спектроскопия диэлектриков)»: Тез. докл.— Караганда.— 1978.— С. 59—60.
6. *Колодиев Б. Н., Дубовский А. Б., Ладыгина М. М.* Применение низкотемпературного метода ИК-спектроскопии к исследованию воды в слюдах // Использование минералогических методов при прогнозе, поисках и оценке месторождений полезных ископаемых.— Алма-Ата.— 1981.— Т. 2.— С. 72—73.
7. *Колодиев Б. Н.* О проблеме оксония в минералогии слюд // Тезисы докладов VI Всесоюзного симпозиума по изоморфизму. Звенигород, ноябрь 1988.— М.: Опытно-полиграфическое предприятие ЦНИИТЭИлегпрома, 1988.— С. 102.
8. *Шандрик Л. Л., Хвостенков С. И., Залкинд О. А., Мартынова Т. Ф.* ИК-спектроскопия дейтерированного вермикулита // Химия и технология переработки силикатного сырья.— Л.: Наука, 1975.— С. 145—151.
9. *Vedder W.* Correlation between infrared spectrum and chemical composition of mica // Amer. Miner.— 1964.— Vol. 49.— P. 736—768.
10. *Ishii M., Nakahira M., Takeda H.* Far infrared absorption spectra of micas // International Clay Conference.— 1969.— P. 247—259.



# ЛАБОРАТОРИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

располагает методами и оборудованием для:

- идентификации и количественного определения любых парамагнитных примесей или радиационных дефектов методом ЭПР и ДЭЯР-спектроскопии;
- высокоразрешающей электронной микроскопии;
- оптической спектроскопии в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра в широком температурном диапазоне;
- определения стандартных характеристик кристаллов;
- всех видов рентгенографических исследований на образцах размером от 0,5 мм до 10 см;
- всех видов люминесцентных исследований;
- определения диэлектрических и электрических характеристик в широком температурном и частотном диапазонах;
- сертификации различных видов кристаллических материалов.

ВНИИСИМС — НАДЕЖНЫЙ ПАРТНЕР
ДЛЯ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ЗАРУБЕЖНЫХ ФИРМ!

**601600 г. Александров Владимирской обл.,**
**ул. Институтская, 1, ВНИИСИМС. Телефон: 584-58-08**
**Телетайп: 218518 РУБИН**
**Телефакс: 584-58-28**

# THE LABORATORY OF PHYSICAL RESEARCH

has available methods and instruments for:

- identification and quality determination of any paramagnetic impurities or radiation defects by EPR and ENDOR studies;
- high resolution transmission microscopy;
- optical spectroscopy from UV up to IR speactrum in a wide temperature range;
- determination of standard crystal characteristics;
- all types of X-ray topograghy on samples of 0,5 mm to 10 cm;
- all types of luminescence studies;
- determination of dielectric and electric characteristics in wide temperature and frequency ranges;
- certification of different types of crystalline materials.

VNIISIMS IS A RELIABLE PARTNER
FOR FOREIGN FIRMS!

VNIISIMS, Aleksandrov Vladimir obl.,
1, ul. Institutskaya Telephone: 584-58-08
Teletype: 218518 RUBIN Fax: 584-58-28

# КОММЕРЧЕСКИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ БАНК (ГЕОЛБАНК)

## Главная цель — благополучие клиента

**Принципы взаимоотношений:
порядочность и надежность,
компетентность и ответственность,
оперативность и доброжелательность.**

Уставный фонд Геолбанка (100 млн. руб.) позволяет вовлечь в оборот 200 млн. руб. кредитных ресурсов. Геолбанк предоставил более 800 млн. руб. кредитных ресурсов для производственного и социального развития организаций.

Пайщиками Геолбанка могут стать любые предприятия и организации, банки, кооперативы и общественные организации, а также зарубежные компании, фирмы и банки.

Право одного голоса в Геолбанке предоставляет паевой взнос 25 тыс. руб.

Геолбанк гарантирует пайщикам на размещенный капитал не менее 40 % годовых и обеспечивает их приоритетное кредитное и консультационно-справочное обслуживание.

Геолбанк на условиях делового сотрудничества предоставляет кратко- и долгосрочные кредиты на производственное и социальное развитие всем заинтересованным предприятиям и организациям.

Геолбанк на договорных условиях привлекает временно свободные средства предприятий и населения на депозитные счета с выплатой 40 % годовых.

Геолбанк выполняет факторинговые операции, расчетно-кассовое обслуживание и другие виды деятельности.

Подробную информацию по всем вопросам можно получить по телефонам: (095) 230-71-66 (факс): 230-75-33, 238-69-74.

**Адрес Геобанка:
109180 Москва,
ул. Б. Полянка, 54.**

**Установив деловые контакты с Геолбанком, Вы убедитесь: Геолбанк — надежный партнер в решении многообразных финансовых проблем!**

ISSN 0034-026X. Разведка и охрана недр. 1992. № 9. 1—40. 1 р. Индекс 70778