



РАЗВЕДКА ЦЕДР И ОХРАНА ПЕДР

ОСНОВАН В 1931 ГОДУ



*С Новым
годом!*

1•1996



Все возвращается на круги своя. Человек разумный, пройдя каменный, бронзовый и железный века, на новом уровне возвращается в новый каменный век.

Уже сейчас нет ни одной отрасли хозяйства, где бы не применялись изделия из кристаллов. Это и сложнейшие научные приборы, и бытовая техника, космос и микромир — всюду необходимы и всюду работают кристаллы.

Крупнейший в России научно-производственный комплекс по разработке промышленных технологий выращивания кристаллов — ВНИИСИМС — владеет всеми известными способами их получения, обеспечивая потребности современной опто-, пьезо- и акустоэлектроники.

Научный потенциал института позволяет уже сейчас разрабатывать технологические процессы синтеза ультрасовременных кристаллических материалов, которые будут применяться в XXI веке.

Заместитель Генерального директора
ВНИИСИМСа по научной работе

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Полянский Евгений Васильевич'. The signature is stylized and written in a cursive hand.

Полянский Евгений Васильевич

РАЗВЕДКА НЕДР И ОХРАНА НЕДР

1 • ЯНВАРЬ • 1996

Содержание

Основан в июле 1931 года

Ежемесячный
научно-технический
журнал

Учредители:
Роскомнедра,
Минприроды России,
Геолбанк,
НПГП "Герс"

Главный редактор М.В. ТОЛКАЧЕВ

Редакционная коллегия:
В.В. Антонов, Ю.А. Арский,
Н.З. Беденков,
зам. гл. редактора
П.А. Бродский,
Ю.Д. Бугаков, А.М. Быбочкин,
Г.С. Вартамян, 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.С. Тарасенко, В.П. Федорчук,
В.Ф. Череповский,
Е.Д. Черный, Т.Г. Шаякубов

ПРИРОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ

Шатнов Ю.А., Костелов Н.П. Метаморфогенные кварцевые жилы Алданского щита и перспективы их практического освоения 2
Зюзин А.Я. Типы геофизических аномалий Южного Урала и Центрального Казахстана 6

СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ

Заднепровский Б.И., Нефедов В.А., Ахметова Г.Л., Быков И.С., Смирнов А.А. Выращивание и спектральные характеристики сцинтилляционных монокристаллов $PbWO_4$ 9
Смирнова С.А., Егорычева О.А. Выращивание кристаллов иттрий-алюминиевых перовскитов с редкоземельными элементами 13
Махина И.Б., Кожбахтеева Т.Н., Марьин А.А., Хаджи В.Е. Влияние примеси фосфора и условий кристаллизации на рост кристаллов розового кварца 15
Степанов С.Ю., Колосов К.О., Степанова Т.А. Гидротермальный синтез сцинтилляционного фторида бария 16
Муханов В.А., Соложенко В.Л. Аммонийтермальное получение кубического нитрида 18

СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Талис А.Л. Обобщенная симметрия модульных тетракоординированных структур 20
Балакирев В.Г., Лаптев В.А., Помчалов А.В. Особенности морфологии граней {100} и {111} монокристалла синтетического алмаза по данным электронной микроскопии 23
Майер А.А., Савинова И.Г. Еще раз о термической устойчивости моноалюмината иттрия 25
Колодиев Б.Н. Температурные изменения объемного сопротивления слюды 26
Колодиев Б.Н. О радиационной устойчивости диэлектрических свойств фторфлогопита 27

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА

Морохов В.А. Статистические решения при подсчете запасов рудных месторождений с высоким уровнем изменчивости распределения полезных компонентов 29
Гольшев В.Д., Гоник М.А., Полянский Е.В., Цветовский В.Б. Особенности подачи шихты при выращивании германозелитина бестигельным методом 33
Муханов В.А. Разработка методики сжатия газов и жидкостей до сверхвысоких давлений 35
Репина О.В. Взаимосвязь степени металлизации алмазных микропорошков и скважности импульса 37
Штеренлихт Л.М., Переверзев Д.В., Пыров М.С. Исследовательская автоклава установка гидротермального синтеза 38

ЭКОЛОГИЯ

Степанова Т.А., Стрижко Л.С. Применение электролиза для извлечения серебра из фотоотходов 39



Номер подготовлен Всесоюзным научно-исследовательским институтом синтеза минерального сырья (ВНИИСИМС).

© Ю.А. Шатнов, Н.П. Костелов, 1996

Ю.А. ШАТНОВ, Н.П. КОСТЕЛОВ

МЕТАМОРФОГЕННЫЕ КВАРЦЕВЫЕ ЖИЛЫ АЛДАНСКОГО ЩИТА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ОСВОЕНИЯ

До последнего времени площадь Алданского щита рассматривалась как область преимущественного развития гидротермальной кварцевой минерализации (хрусталеносные кварцевые жилы, безрудные кварцевые тела, жильные образования кварцеворудных формаций). Перспективы в отношении различных видов кварцевого сырья связывались исключительно с хрусталеносными объектами (источник пьезокварца) и в какой-то мере - с безрудными кварцевыми жилами (потенциальный источник кварца для оптического стекловарения). Возможности обнаружения метаморфогенных образований с дефицитными видами кварцевого сырья (высокочистого гранулированного и прозрачного кристаллического кварца для плавки) в практической плоскости не рассматривались. Специализированные работы носили очень общий характер, и перспективы на высококачественное сырье в лучшем случае определялись как "неясные" (А.Н. Лукашев, Г.П. Ступаков и др., 1985).

Коррективы, на наш взгляд, весьма существенные были внесены в результате исследований ВНИИСИМСа и экспедиции "Востоккварцсамоцветы" в 1988-1992 гг. Выявлены и в различной степени оценены проявления гранулированного кварца в среднем течении р. Олёкмы, в зоне Иенгро-Тимптонского междуречья, в бассейне р. Ярогу, в устье р. Унгры и др. Прозрачный рекристаллизованный кварц выделен на отдельных участках тех же Олекминской и Иенгро-Тимптонской площадей, у истоков р. Алдан (Олонгро-Ларбинская площадь). Схема размещения изученных полей развития метаморфогенного кварца дана на рисунке.

Геолого-структурная позиция метаморфогенной кварцево-жильной минерализации. Перечисленные объекты с метаморфогенной кварцево-жильной минерализацией тяготеют к двум структурно-формационным зонам Алданского щита - Олекмо-Курультино-Зверевской и Западно-Алданской (по схеме В.Л. Дука, В.И. Кицула и др., 1986). В более поздней схеме А.А. Кузнецова [2] этим зонам соответствуют Олекмо-Северостановая и Западно-Алданская подзоны периферической структурно-формационной зоны щита. С позиций минерогенности могут быть выделены соответственно Олекмо-Становая и Западно-Алданская кварценосные зоны, что нами использовано при дальнейшем изложении материала. В первую вписываются про-

явления Олекминской площади (Тас-Мюель и Олдонгсо), Иенгро-Тимптонского междуречья (Колбочи, Базовый и др.), Ларбинской площади. Со второй связаны проявления р. Ярогу, Унградской площади, верховьев р. Пр. Хатыми. Для рассматриваемых зон характерно проявление всех пяти основных тектоно-магматических циклов, от архейских до мезозойского включительно. В основе формирования зон лежит древняя (архейская) складчатость с наложенными процессами протерозойской и мезозойской активизации. Исходный субстрат - гнейсо-мигматитовые комплексы и гнейсово-сланцевые толщи достаточно пестрого состава с проявлением метаморфизма амфиболитовой и гранулитовой фации. Более поздняя активизация проявилась в формировании глыбовых структур и линейных дислокаций иного (по отношению к архейским) плана. Наиболее характерные структуры активизационного типа - зоны динамометаморфизма (рассланцевания) с диафторезом эпидот-амфиболитовой - зеленосланцевой фаций и наложенные троговые структуры: первые - для Олекмо-Становой зоны (в частности, Темулякит-Тунгурчинская зона дислокаций), вторые - для Западно-Алданской зоны (Ярогинский грабен, Унгринский "клин" и др.).

Кварцево-жильная метаморфогенная минерализация тяготеет к подобным активизационным структурам. В первом случае выявленные поля развития кварцевых жил сопрягаются с зонами диафтореза (Иенгро-Тимптонский узел) или проявлены в

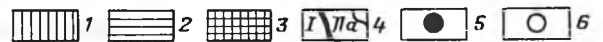
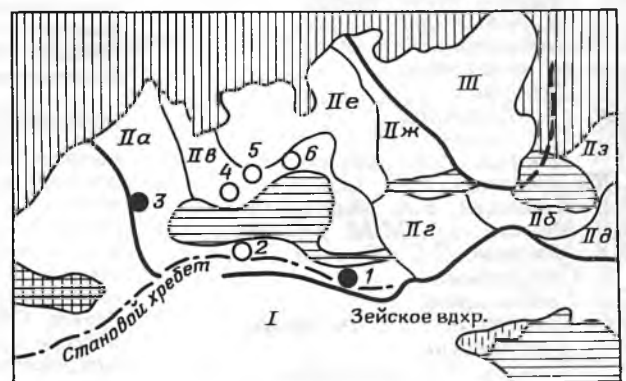


Схема размещения изученных полей развития метаморфогенного кварца Алданского щита (структурно-формационная основа по А.А. Кузнецову, 1993 г.):

I - Сибирская плита; 2 - наложенные впадины (МЗ); 3 - протоавлакогены; 4 - структурно-формационные зоны и подзоны АСО; поля кварцевых жил: 5 - перспективные, 6 - бесперспективные; структурно-формационные зоны: I - краевая, II - периферическая, III - внутренняя; подзоны (по зоне II): Па - Олекмо-Северостановая, Пб - Батомгская, Пв - Западно-Алданская, Пг - Сутамская, Пд - Джугджуро-Тырганская, Пе - Центрально-Алданская, Пж - Тимптонская; Пз - Тыркан-Верхнеучурская; кварценосные узлы и поля: 1 - Иенгро-Тимптонский, 2 - Олонгро-Ларбинский, 3 - Олекминский, 4 - Ярогинский, 5 - Унгринское, 6 - Верхне-Хатыминское

контурах зон дислокаций (Олекминский узел). Во втором случае кварценоность характерна для протерозойских комплексов наложенных грабенов (Ярогу) или зон их обрамления (Унгринский "клин") с формированием кварцево-жильных полей до $n \cdot 100 \text{ км}^2$, субсогласных с общим структурным планом.

Вещественный состав метаморфогенных кварцевых жил. Метаморфогенные кварцевые жилы Алданского щита в зависимости от локальных условий залегания характеризуются значительными различиями в вещественном составе.

Иенгро-Тимптонский кварценозный узел площадью около 400 км^2 приурочен к юго-восточному сегменту Олекмо-Становой зоны. Архейский комплекс в его границах представлен гранито-гнейсами, мигматитами, разнотипными гнейсами, кристаллосланцами основного состава, реже кварцитами.

Дислокационный метаморфизм и сопровождающий его диафторез наиболее интенсивно проявлены в восточной части кварценозной площади. К востоку нарастает и концентрация кварцевых жил; в целом полоса кварцево-жильных проявлений вписывается в контуры региональной зоны дислокаций. Это может служить косвенным доказательством генетической связи кварцевых жил с наложенными процессами.

В то же время имеется целый ряд признаков, свидетельствующих о разновозрастности и, видимо, генетической разнотипности кварцевых жил. По вещественному составу в первом приближении выделяются три типа кварцево-жильных образований. По всей видимости, наиболее древними являются полевошпатсодержащие кварцевые жилы с элементами пегматоидной структуры. Возникновение жил этого типа можно связывать или с этапом ультраметаморфизма, или со становлением интрузий биотитовых гранитов, относимых к нижне-среднему протерозою. К наиболее молодым кварцевым образованиям с некоторой долей условности можно отнести жилы, сложенные слабопрозрачным карбонат- или сульфидсодержащим кварцем, не несущие явных признаков рекристаллизации кварцевого агрегата. С этими жилами, скорее всего, связана хрусталеносная минерализация (находки единичных кристаллов горного хрусталя).

Наибольший интерес представляют жилы, относимые к третьей группе. Они выделяются по характерной ассоциации минеральных примесей в кварце, соответствующей термодинамическому уровню диафтореза вмещающих толщ (мусковит, хлорит, биотит, ильменит, пирит, амфибол). Жильный кварц представлен большим количеством разновидностей, среди которых выделяются мелко-среднезернистый гранулированный, крупнозернистый стекловидный высокой прозрачности, а также различные типы рекристаллизованного кварца. Практически весь кварц этой группы не несет следы интенсивных пластических деформаций. По всей видимости, именно эти жилы сингенетичны среднепротерозойскому диафторезу.

Детальным лабораторным исследованиям подвергался жильный кварц последней группы. Практически все пробы характеризуются достаточно высокой чистотой в отношении большинства нормируемых элементов-примесей (таблица). Так же высок уровень прозрачности кварца (коэффициент светопропускания T в пределах 44-87%). Половина проанализированных проб соответствует требованиям к высоким сортам кварца для плавки прозрачного кварцевого стекла. Наилучшим качеством обладают мелкозернистые разновидности гранулированного кварца. По условиям локализации и особенностям вещественного состава кварцевые жилы изученной группы наиболее близки к метаморфогенным объектам зон дислокационного метаморфизма и диафтореза Урала и Дальнего Востока [3].

Олекминский кварцево-жильный узел проявлен на левобережье р. Олекмы, в ее среднем течении, включая междуречье рр. Тас-Мюэль и Олдонгсо. Площадь узла сложена породами олекминской серии архея (крестяжская свита), представленной также разнотипными гнейсами и кристаллосланцами; филлитовидными, кварц-слюдяными и хлорит-слюдистыми сланцами, кварцитами Субганской толщи протерозоя. Интрузивные комплексы включают мигматиты и гранитогнейсы архея, аляскитовые граниты (малые тела) нижнего протерозоя, среднепротерозойские диабазы (дайки).

Определяющая структура кварцево-жильной минерализации - Темулякит-Тунгурчинская грабенообразная зона (элемент второго порядка по отношению к Олекмо-Северостановой структуре в

Результаты анализов жильного метаморфогенного кварца Южной Якутии

Участок (узел)	Тип кварца	T, %	Содержание элементов-примесей, $n \cdot 10^{-4}\%$											№ пробы
			Al	Fe	Mg	Mn	Cu	Ti	Ni	Cr	Na	K	Li	
Междуречье Олдонгсо-Тас-Мюэль	Гранулированный	68	30	1,0	2,3	0,6	0,1	<3	<3	<10	9,5	3,5	1,4	P-57
		58	43	6	3,2	0,2	0,3	4	<3	<10	14	7	0,8	P-32
Верховья р. Пр. Хатыми	С призматическими грануляциями	65	51	13	1,7	0,5	0,1	15	<3	<10	37	44	0,9	P-15
		51	63	7	1,1	1,3	0,1	6	<3	<10	50	40	3,2	P-1-2
Иенгро-Тимптонский узел	Гранулированный мелкозернистый	87	11	2	0,4	<0,1	<0,1	<3	<3	<10	3,0	1,8	0,3	18(1989 г.)
		71	28	5	2,2	0,1	<0,1	<3	<3	<10	23	16	0,2	P-216-1
		77	16	4	2,0	0,2	<0,1	<3	<3	<10	4,2	3,7	0,2	9(1989 г.)
		64	19	<1	0,1	<0,1	<0,1	<3	<3	<10	39	10	0,6	P-2156-1
Ярогинский узел	Гранулированный	75	60	1	0,9	0,1	0,2	6,0	<3	<10	18	10	2,1	Я-2в
		50	190	13	1,8	0,1	0,2	14	<3	<10	26	62	2,4	1502/3
Унгринское поле	Гранулированный	77	74	12	1,1	2,2	0,3	19	<3	<0,5	14	43	3,1	1280.3
		62	65	16	0,8	0,1	0,2	15	<3	<0,5	18	14	1,8	1280.2

По каждому участку приведены данные по лучшему (верхняя строка) и рядовому образцу жильного кварца.

целом). Здесь, как и в юго-восточном сегменте структуры, интенсивно проявлены разрывная тектоника, дислокационный метаморфизм, хотя собственно процессы диафтореза более локализованы по сравнению с этой ее частью.

Кварцевая минерализация в границах Олекминского узла проявлена более интенсивно, хотя промышленных объектов до настоящего времени не выявлено. Оконтурены элювиально-делювиальные развалы кварца размерами до 1300 - 1800×500 - 800 м; в коренном залегании наблюдались жилы мощностью до 1,2 м (Г.Б. Иевлев, 1990). Практически все кварцевые жилы размещены в рассланцованных породах Субганской толщи и в прилегающей полосе архейских гнейсов и сланцев.

По визуальным характеристикам жильный кварц узла разделяется на три типа: непрозрачный разнозернистый кварц, массивной или шестоватой текстуры; полупрозрачный рекристаллизованный кварц, сетчато-полосчатой текстуры; прозрачный рекристаллизованный кварц с признаками грануляции.

Практический интерес представляет кварц последнего типа, особенно, характерный для междуречья Тас-Мюель - Олдонго мелкозернистый сливной метаморфизованный. Он характеризуется достаточно высокой минералогической чистотой - визуально чистый материал составляет до 75% объема жильных тел. Минералы-примеси в этом кварце обычно не превышают $5 \cdot 10^{-3}\%$, их состав аналогичен составу объектов Иенгро-Тимптонского узла (мусковит, биотит, хлорит, реже, альбит, рутил, турмалин). Светопропускание кварца - на уровне 50-70%. По содержанию элементов-примесей кварц в лучших разностях (до 25-30% объема) приближается к сырью 1-го сорта типа КГО (по ТУ 21-РСФСР-790-86) и 1-го сорта КПХЧ (см. таблицу). Формационная принадлежность кварцево-жильных объектов Олекминского узла также аналогична проявлениям Иенгро-Тимптонского междуречья - кварцевые жилы зон дислокационного метаморфизма и диафтореза.

Унгринское жильное поле приурочено к северо-восточному борту - зоне замыкания Унгринского "клина" (левый берег р. Алдан против устья р. Унгры). Унгринский "клин" представляет собой блок коры, выполненный предположительно протерозойскими образованиями, с достаточно высоким уровнем тектонической переработки и динамотермального метаморфизма.

Жильное поле представлено серией незначительных по масштабам проявлений средне-мелкозернистого прозрачного гранулированного кварца и слабопрозрачного кристаллического кварца массивной, шестоватой и друзовой текстуры со слабыми признаками хрусталеносности. Вмещающими породами служат амфибол-плаггиоклазовые кристаллические сланцы, плаггиогнейсы и гранитогнейсы, для которых характерны сложные складчатые деформации, воздействовавшие и на жилы с гранулированным кварцем. Практически повсеместно проявлены процессы диафтореза, развившиеся в альбитизации и эпидотизации пород, с ограниченным развитием крупных дислокаций и сопровождающих последние процессов окварцевания. Воздействие диафтореза на жилы с метаморфогенным кварцем выразилось в метаморфизме (грануляции) последнего и его частичной, обычно приальбандовой, альбитизации.

Лабораторные данные по гранулированному

кварцу показывают его высокую прозрачность, но низкую химическую чистоту (см. таблицу). По большинству элементов-примесей кварц не удовлетворяет требованию даже к низким сортам плавленного сырья. Особенно высоко содержание в кварце Ti, что обусловлено, вероятнее всего, влиянием вмещающей среды (кристаллосланцы основного состава).

Ярогинский кварценозный узел площадью около 20×5 км приурочен к структуре проблематичного генезиса, именуемой Ярогинским грабеном. Она выполнена толщей полифациально метаморфизованных пород, представленных кварцитами, филлитами, метапесчаниками, глиноземистыми кристаллосланцами, метадиабазами. В западном направлении, вкостр простираения всей структуры уровень метаморфизма в целом возрастает. В то же время существуют локальные участки со сложным, порой труднообъяснимым сочетанием метаморфических образований, где в нормальном разрезе перемежаются филлиты, гранитогнейсы и зеленые сланцы или гранитогнейсы и слабометаморфизованные песчаники. В целом сохраняется лито-геохимическое сходство породного комплекса Ярогинской структуры и вмещающего ее комплекса архейских пород (в обоих случаях в разрезе доминируют кварциты, глиноземистые сланцы и гнейсы).

Кварцевые жилы Ярогинского узла отчетливо делятся на две возрастные группы. Первую группу составляют более молодые жилы, сложенные непрозрачным кристаллическим кварцем, в том числе хрусталеносным. Эти жилы зачастую сопровождаются аргиллизацией, реже - эпидотизацией вмещающих пород. Жилы, относимые ко второй возрастной группе, сложены разнотипным метаморфизованным кварцем. Преобладает мелкозернистый гранулированный кварц, хотя представлены самые различные сочетания рекристаллизованных разностей средне-крупнозернистой структуры. Распределение кварцевых жил обеих возрастных групп в значительной мере контролируется кварцитами.

Вкостр простираения узла в распределении метаморфизованного кварца намечается отчетливая зональность, согласно которой к западу с нарастанием уровня метаморфизма увеличивается зернистость кварцевых агрегатов, начинают преобладать сложные рекристаллизационные структуры. Так же закономерно изменяется состав минеральных примесей в кварце: на восточном фланге узла преобладает серицит, на западном его сменяет K-Na полевой шпат. Вместе с тем отмечаемая зональность практически не отражается на уровне и характере состава элементов-примесей в кварце. Весь метаморфизованный кварц Ярогинского узла характеризуется высоким уровнем химической зараженности (см. таблицу). Особенно это относится к Al, содержание которого в 10-20 раз превышает допустимые нормы. Это определяет практическую бесперспективность использования ярогинского кварца в качестве сырья для плавки прозрачного кварцевого стекла.

Видимо, наряду с объектами рассмотренных площадей к метаморфогенным типам относится и жильный кварц отдельных проявлений в верховьях р. Пр. Хатыми, имеющих признаки рекристаллизации и грануляции (Г.Б. Иевлев, 1990). Однако масштабы развития кварца такого типа на этом участке крайне ограничены, с низкими (типа

объектов Унгринского поля) вещественно-технологическими характеристиками.

То же можно сказать в отношении кварцевых жил Олонгро-Ларбинской площади (в границах Олёкмо-Становой зоны), где установлено развитие полупрозрачного рекристаллизованного кварца (С.М. Жаров, Г.Б. Иевлев, 1988), но в ограниченных количествах и с низкими качественными параметрами (светопропускание на уровне 30-40%), а также гранулированный кварц (гальки).

Перспективы освоения кварцево-жильных объектов. В практическом отношении перспективы кварцево-жильных объектов обеих кварценозных зон Алданского шита представляются далеко не однозначными. Объекты метаморфогенного кварца Западно-Алданской зоны и зона в целом определились как полностью бесперспективные в отношении высококачественного кварцевого сырья для плавки. Проявления прозрачного кристаллического и гранулированного кварца в границах зоны характеризуются интенсивной зараженностью кварцевого субстрата минеральными и химическими (структурными?) примесями. Кварц даже лучших разновидей резко превышает по содержанию примесей требования соответствующих производств (по Ярогинскому узлу - в 2 раза по Al; по Унгринскому полю - в 2,5 раза по Al, в 2 раза по K; по проявлению Пр. Хатыми - 1,7 раза по Al, в 2 раза по Na и K). Освоение кварцевых проявлений зоны в качестве источников плавочного сырья не имеет смысла.

Определенный интерес отдельные объекты зоны (в частности, в верховьях р. Пр. Хатыми) могли бы представлять в качестве источников непрозрачного жильного кварца для оптического стекловарения. Однако ограниченные масштабы проявлений, общее положение района на удалении от соответствующих производств в обозримом будущем исключают использование кварцевого сырья Западно-Алданской зоны и в этом направлении. Так же, как и других объектов с непрозрачным жильным кварцем, известных в Южной Якутии (в частности, в устье р. Амедичи).

Принципиально иного подхода заслуживают объекты Олекмо-Становой зоны. Специализированные на кварцевое сырье работы проводились на трех участках зоны - в Иенгро-Тимптонском междуречье, на Олонгро-Ларбинской площади и в Олекминском узле (междуречье Тас-Мюель - Олдонго). Работы отвечают уровню общих поисков, с более детальным изучением лишь некоторых локальных площадей. В результате работ объектов промышленного масштаба не выявлено, однако установлено достаточно широкое развитие жильного кварца с перспективными для использования характеристиками.

Общий анализ ситуации по Олекмо-Становой зоне показывает следующее:

изученные на уровне общих поисков площади выделены в какой-то мере случайно, без целенаправленного изучения всей территории в этом направлении;

преобладающий формационный тип проявлений - метаморфогенные кварцевые жилы зон дислокационного метаморфизма и диафтореза, достаточно перспективный на высококачественное кварцевое сырье;

интенсивность развития жильного кварца в изученных узлах (судя по насыщенности делювиальных развалов) не исключает возможности выявления промышленных концентраций кварцевого материала;

по разрозненным данным разных лет, в целом в пределах зоны кварцевая минерализация проявлена значительно шире по сравнению с опискованной площадью.

Все изложенное позволяет рассматривать Олекмо-Становую кварценозную зону в качестве перспективного района на высококачественное кварцевое сырье, связанное с метаморфогенными кварцево-жильными образованиями. При этом необходимо принять во внимание, что вся южная площадь Олекмо-Становой зоны примыкает к трассе БАМ, что вносит дополнительные коррективы в оценку общих перспектив зоны.

Рекомендуемые реальные подходы к дальнейшему изучению района на жильный кварц:

постановка прогнозно-рекогносцировочных работ на площади всего района (зоны) с полевым обследованием намечающихся по предварительным данным перспективных жильных полей;

поисковые работы (уровня общих поисков) на площадях развития кварца с высокими качественными характеристиками, с лабораторно-технологическим опробованием перспективных кварцевых проявлений;

при получении положительных результатов - дальнейшее развитие работ по стандартной схеме: поиски - поисково-оценочные - разведочные работы [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дроздов В.П., Евстропов А.А., Шатнов Ю.А. Прогноз, поиски и разведка месторождений кварцевого сырья. - М.: Недра, 1985.
2. Кузнецов А.А. Структурно-фациально-формационная модель Алдано-Становой геоструктуры // Отечественная геология. - 1994. - № 2. - С. 72-75.
3. Шатнов Ю.А., Коваленко И.В., Осипов В.В. Хрусталесо-держающие кварцево-жильные формации Дальнего Востока и их практическая оценка. / Обзор ВИЭМС. - М., 1990.

ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ РЫНКА

(Начало см. № 11, 12, 1992; 1-8, 10-12, 1993; 1-12, 1994; 1-12, 1995)

Таможенная политика - составная часть экономической и внешнеторговой политики государства. Система мер, применяемых государством с целью установления определенного режима таможенного налогообложения на импортируемые в страну товары и про-

хождения ими таможенных формальностей.

Таможенные доходы - одна из доходных статей государственного бюджета. Т.д. образуются в результате таможенного налогообложения товаров, пересекающих границу страны, и со-

стоят из таможенных пошлин, пограничных налоговых сборов, штрафов и выручки от реализации конфискованных таможенными товарами.

Таможенные пошлины - денежный сбор, взимаемый государством через сеть таможенных учреждений с товаров, имущества и ценностей при пересечении ими границы страны.

Различают вывозные, ввозные и транзитные т.п., которые взимаются по ставкам, установленным таможенным

Продолжение см. на стр. 19

А.Я. ЗЮЗИН

ТИПЫ ГЕОФИЗИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ ЮЖНОГО УРАЛА И ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА

С 1977 г. по настоящее время автор занимается вопросами использования геофизических материалов при минералогических исследованиях кварцевого сырья, в том числе горного хрусталя Южного Урала (1977-1982, 1989-1995 гг.) и Центрального Казахстана (1983-1988 гг.) в рамках НИР геологического отдела ВНИИСИМСа. На основе многолетних исследований разработана предлагаемая классификация геофизических (магнитных, гравитационных, электрических и радиометрических) аномалий.

Магнитные аномалии. Типизация магнитных аномалий осуществлялась на основе анализа и обобщения карт изолиний и графиков ΔT масштабов 1:2 500 000, 1:200 000, 1:50 000 (для всей территории кварцево-хрусталеносных районов); 1:10 000, 1:5 000, 1:2 000 (для всех месторождений и ряда перспективных проявлений горного хрусталя).

Порядок аномалий определялся их формой и протяженностью. При изометричной (в том числе кольцевой и полукольцевой) форме магнитные аномалии классифицировались в зависимости от размеров поперечника: более 90 км - I, от 20 до 90 км - II; от 3 до 20 км - III, от 0,3 до 3 км - IV, менее 0,3 км - V порядка. Линейные магнитные аномалии группировались по длине: сотни - несколько тысяч километров - I, 100-300 км - II, десятки километров - III, несколько километров - IV, десятки - сотни метров - V порядка. Результаты типизации магнитных аномалий представлены в табл. 1.

На базе проведенной типизации магнитных аномалий были построены разномасштабные карты их типов. Последние, совместно с картами изолиний и графиков ΔT , сопоставлялись с картами кварцево-хрусталеносной минерализации соответствующих масштабов. Результаты сопоставления следующие:

1. Кварцево-хрусталеносные районы отображаются преимущественно отрицательными собственно изометричными магнитными аномалиями относительно спокойного магнитного поля (тип I-1-а) I порядка, ограниченными с запада и востока собственно линейными магнитными аномалиями I порядка (тип II-1). Их площадь составляет 20 000 км² (Южный Урал) и 10 000 км² (Центральный Казахстан).

2. Кварцево-хрусталеносные узлы характеризуются наличием полукольцевых аномалий преимущественно отрицательного магнитного спокойного поля II порядка (тип I-3-а) и зон концентрации субширотных и северо-западных линий перерыва корреляции аномалий II порядка (тип II-3). Количество участков сочетания указанных типов магнитных аномалий (площадь 200-600 км²) составляет 6 для Южного Урала и 3 для Центрального Казахстана. Размеры поперечников полукольцевых магнитных аномалий практически одинаковы и равны 37-40 км.

3. Кварцево-хрусталеносные поля контролируются собственно кольцевыми магнитными аномалиями III порядка (тип I-2-а) для Южного Урала и полукольцевыми магнитными аномалиями III порядка (тип I-3-б) для Центрального Казахстана в сочетании с линейными аномалиями того же порядка (типы II-2 и II-3). Участки пересечения аномалий перечисленных типов, определяющие плановое положение кварцево-хрусталеносных полей, имеют площадь от 10 до 15 км², составляя в среднем 12 км². Кварцево-хрусталеносные поля, представляющие промышленную ценность, находятся исключительно в собственно кольцевых (полукольцевых) магнитных аномалиях, состоящих из цепочек локальных отрицательных аномалий кольцевой (полукольцевой) формы.

4. Кварцево-хрусталеносные тела (жилы) совпадают с участками пересечения собственно изометричных отрицательных магнитных аномалий (тип I-1-б, Южный Урал) IV-V порядков или полукольцевых магнитных аномалий IV-V порядков (тип I-3-б, Центральный Казахстан) и линейных аномалий этих же порядков (тип II-3). Площадь таких участков варьирует от 0,3 до 3 км², составляя в среднем 1 км².

По данным массовой количественной интерпре-

Таблица 1

Магнитные аномалии		
тип	порядок	геологическая природа
I. Изометричные		
I-1. Собственно изометричные:		
I-1-а. Преимущественно отрицательное спокойное поле	I-II	Положительные структуры (поднятия и антиклинали)
	IV-V	Гидротермально измененные породы
I-1-б. Преимущественно положительное аномальное поле	I-II	Отрицательные структуры (впадины и синклинии)
	III-V	Массивы серпентинитов, гнейсов, габбро, амфиболитов, диабазов, диоритов, порфиритов жерловой фации и т.д.
I-2. Кольцевые:		
I-2-а. Собственно кольцевые	III-V	Кольцевые структуры купольного типа
I-2-б. Гнездовые	III-V	Отрицательные кольцевые структуры
I-2-в. Гнездово-кольцевые	III-V	Отрицательные кольцевые структуры
I-3. Полукольцевые:		
I-3-а. Преимущественно отрицательное спокойное поле	II-III	Полукольцевые разломы "сухие"
I-3-б. Преимущественно положительное аномальное поле	I-V	Полукольцевые разломы, выполненные интрузивными породами
II. Линейные		
II-1. Собственно линейные		
	I	Разломы ортогональные: глубинные
	II-III	глубокие
	IV-V	приповерхностные
II-2. Линейно вытянутые цепочки локальных изометричных аномалий	II-V	Разломы диагональные и иногда ортогональные
II-3. Линии перерыва корреляции аномалий	II-V	Разломы субширотные и диагональные

тации магнитных аномалий, осуществленной методами касательных, характерных точек и методом Проводникова, глубины до верхних кромок возмущающих объектов типа II-1 I порядка меняются от 3 до 8 км, при этом на Южном Урале они увеличиваются с юга на север, а в Центральном Казахстане - от участка Актас-Байконур на север и на юг. Локальные магнитные аномалии IV-V порядков, развитые в пределах полукольцевых аномалий Центрального Казахстана, характеризуются интервалом глубин 10-130 м; для Южного Урала этот интервал несколько глубже - от 60 до 300 м.

Гравитационные аномалии. Гравитационное поле Южно-Уральского и Центрально-Казахстанского кварцево-хрусталеносных районов, по сравнению с магнитным, на картах изолиний Δg масштабов 1:2 500 000, 1:200 000, 1:50 000, 1:10 000, 1:2 000 обладает существенно простым строением. Типы гравитационных аномалий и их порядок определены аналогично магнитным и представлены в табл. 2.

В общем случае знак гравитационных аномалий соответствует знаку обусловивших их геологических структур. Однако если положительные структуры сложены гранитами и их разновидностями, последние отмечаются минимумами Δg , а при наличии основных и ультраосновных пород в отрицательных структурах последние фиксируются максимумами Δg .

На базе выполненной типизации гравитационных аномалий были построены разномасштабные карты

их типов. Последние совместно с картами изолиний Δg региональных и локальных аномалий сопоставлялись с картами кварцево-хрусталеносной минерализации соответствующих масштабов. Результаты сопоставления следующие:

1. Кварцево-хрусталеносные районы отображаются изометричными аномалиями сравнительно пониженных значений Δg I порядка, ограниченными с запада и востока гравитационными ступенями I порядка (сочетание типов I-1-а и II-1).

2. Над кварцево-хрусталеносными узлами зафиксированы изометричные аномалии сравнительно пониженных значений Δg II порядка и зоны концентрации субширотных и северо-западных линий перерыва корреляции II порядка (сочетание типов I-1-а и II-3).

3. Для кварцево-хрусталеносных полей характерно наличие узлов пересечения линейных гравитационных аномалий с кольцевыми (полукольцевыми) аномалиями III порядка (сочетание типов I-2-а, I-3-а, I-2-б и II-2, II-3). В ряде случаев (для Центрального Казахстана в большинстве случаев) кольцевые (Южный Урал) и полукольцевые (Центральный Казахстан) гравитационные аномалии отсутствуют.

4. Кварцево-хрусталеносные тела (жилы) совпадают с участками пересечения изометричных максимумов Δg IV-V порядков (I-1-б, Южный Урал) или последних с полукольцевыми аномалиями IV порядка (I-1-б, I-3-а, I-3-б, Центральный Казахстан) и линейных аномалий IV-V порядков (II-3).

По данным количественной интерпретации гравитационных аномалий, осуществленной аналитическими и графическими способами, глубина залегания возмущающих объектов составляет 100-400 м (Центральный Казахстан) и 200-1500 м (Южный Урал).

Таким образом, глубинность гравиразведки в этих кварцево-хрусталеносных районах, по сравнению с наземной магниторазведкой, более высокая.

Сопоставляя карты типов магнитных и гравитационных аномалий, следует отметить их удивительное совпадение на региональном уровне (имеются в виду изометричные аномалии I-II порядков) и при сравнении кольцевых (полукольцевых) аномалий III-IV порядков. Однако главная особенность заключается в несовпадении абсолютного большинства линейных и изометричных магнитных и гравитационных аномалий, что указывает на различие структурно-литологических планов в зависимости от глубины исследования обоих регионов. Особенно существенные отличия наблюдаются при сравнении типов геофизических и космических аномалий. Следует отметить в целом неудовлетворительное совпадение их контуров. В то же время есть и некоторые общие черты: 1) северо-северо-восточная ориентировка полос светлого фототона на космофотоснимках, отвечающих наличию хрусталеносных районов с многочисленными линейными и кольцевыми линияментами; 2) совпадение кольцевых аномалий IV порядка с кольцевыми линияментами светлого фототона Южного Урала; 3) четкость проявления на космофотоснимках разломов северо-западной и субширотной систем, особенно разломов II порядка.

Электрические аномалии. Электрическое поле, по сравнению с другими, наиболее сложно и

Таблица 2

Гравитационные аномалии		
тип	порядок	геологическая природа
I. Изометричные		
I-1. Собственно изометричные:		
I-1-а. Преимущественно пониженное спокойное поле	I-V	Отрицательные структуры; положительные структуры, сложенные гранитами
I-1-б. Преимущественно повышенное спокойное поле	I-V	Положительные структуры; отрицательные структуры, сложенные основными и ультраосновными породами
I-2. Кольцевые:		
I-2-а. Собственно кольцевые	III-IV	Кольцевые структуры купольного типа
I-2-б. Гнездовые	III-IV	Отрицательные кольцевые структуры
I-3. Полукольцевые:		
I-3-а. Преимущественно пониженное аномальное поле	III-IV	Полукольцевые разломы, выполненные кислыми породами
I-3-б. Преимущественно повышенное аномальное поле	II-IV	Полукольцевые разломы, выполненные основными и ультраосновными породами
II. Линейные		
II-1. Собственно линейные (гравитационные ступени)	I II-III IV-V	Разломы ортогональные: глубинные глубокие приповерхностные
II-2. Линейно вытянутые цепочки локальных изометричных аномалий	II-V	Разломы диагональные и иногда ортогональные
II-3. Линии перерыва корреляции аномалий	II-V	Разломы субширотные и диагональные

Таблица 3

Электрические аномалии		
тип	порядок	геологическая природа
I. Изометричные		
I-1. Собственно изометричные;		
I-1-а. Поле пониженных значений ρ_k	II-V	Участки гидротермальных изменений; впадины, выполненные четвертичными отложениями повышенной мощности
I-1-б. Поле повышенных значений ρ_k	III-IV V	Поднятия, сложенные коренными породами Кварцево-хрусталеносные тела штокверкового типа
I-2. Кольцевые:		
I-2-а. Собственно кольцевые	III-V	Кольцевые структуры купольного типа
I-2-б. Гнездовые	III-V	Отрицательные кольцевые структуры
I-3. Полукольцевые:		
I-3-а. Преимущественно пониженные значения ρ_k	III-V	Полукольцевые разломы (зоны трещиноватости и гидротермальной переработки)
I-3-б. Преимущественно повышенные значения ρ_k	III-V	Полукольцевые разломы, сложенные кварцево-жильными зонами или интрузивными породами
II. Линейные		
II-1. Собственно линейные пониженных значений ρ_k	III-V	Субмеридиональные, иногда субширотные разломы
II-2. Линейно-вытянутые цепочки локальных изометричных аномалий	III-V	Диагональные, иногда субширотные разломы
II-3. Линии перерыва корреляции аномалий	III-V	Субширотные, иногда диагональные разломы
II-4. Собственно линейные повышенных значений ρ_k	IV-V	Кварцевые жилы

резко дифференцированно. Типы электрических аномалий и их порядок определены аналогично магнитным в табл. 3 (на основе анализа карт изолиний и графиков ρ_k , а также разрезов ρ_k масштабов 1:25 000, 1:10 000, 1:5 000, 1:2 000, 1:1 000, 1:500). Из-за отсутствия у автора мелко- и среднемасштабных карт в табл. 3 нет характеристики электрических аномалий I-II порядков.

Электрические разрезы (при производстве ВЭЗ с АВ до 1000 м) четырехслойные, реже трехслойные типов НА, АА, НК, АК, Н, А.

На основе сопоставления карт типов электрических аномалий, карт изолиний и графиков ρ_k , а также разрезов ρ_k с картами и разрезами кварцево-хрусталеносной минерализации сделаны следующие выводы:

1. Кварцево-хрусталеносные поля Южного Урала приурочены к изометричным аномалиям повышенных значений ρ_k , Центрального Казахстана - к аномалиям указанного типа и полукольцевым аномалиям повышенных значений ρ_k , к линейным аномалиям пониженных значений ρ_k (сочетание типов I-1-б, I-3-б, II-1, II-3, порядок всех аномалий - III).

2. Кварцево-хрусталеносные тела отображаются в материалах электроразведки аналогично

Таблица 4

Общее число выявленных аномалий	Рекомендовано		Проверено		Подтверждено		Промышленное значение	
	число	%	число	%	число	%	число	%
530	425	80	310	73	152	49	14	4,5

полям, только порядок аномалий - IV-V; для них характерны следующие типы кривых ВЭЗ: НК, АК и Н.

Разрешающая способность электроразведки методом СГ при поисках кварцево-хрусталеносных объектов IV-V порядков (типы I-1-а, I-1-б, II-4) представлена в табл. 4 (на примере Центрального Казахстана).

Радиометрические аномалии. Радиометрическое поле рассматриваемых хрусталеносных районов отличается простотой и бедностью различных видов аномалий. На базе анализа карт гамма-активности масштабов 1:200 000, 1:100 000 и 1:50 000 выделены следующие типы радиометрических аномалий: линейный (линейно вытянутые цепочки локальных изометричных аномалий) II-III порядков и гнездово-кольцевой III порядка. Линейные радиометрические аномалии в подавляющем большинстве имеют широтную ориентировку и связаны с развитием приповерхностных и наиболее молодых разрывных нарушений. Гнездово-кольцевые радиометрические аномалии встречаются редко и вызваны развитием кольцевых структур купольного типа в приповерхностных частях геологических разрезов.

Таким образом, впервые определены морфологические типы геофизических аномалий (магнитных, гравитационных, электрических и радиометрических) применительно ко всем имеющимся минералогическим объектам - кварцево-хрусталеносным районам, узлам, полям, и телам, что позволило сделать следующие выводы:

1. Кварцево-хрусталеносная минерализация контролируется в плане участками пересечения изометричных (в том числе кольцевых и полукольцевых) и линейных разнопорядковых структур, выделяемых по соответствующим типам геофизических аномалий.

2. Кварцево-хрусталеносные районы и узлы Южного Урала и Центрального Казахстана концентрируются в участках пересечения полукольцевых структур системами разломов ортогональных направлений соответственно I и II порядков (для районов - субмеридиональные глубинные разломы, ограничивающие их с запада и востока).

3. Кварцево-хрусталеносные поля Южного Урала локализируются в кольцевых структурах купольного типа, поля Центрального Казахстана - в полукольцевых структурах, в местах пересечения их разломами одного-двух направлений (все структуры имеют III порядок).

4. Кварцево-хрусталеносные тела Южного Урала группируются в периферических частях куполов, тела Центрального Казахстана - в краевых частях куполов и полукольцевых структур, в узлах пересечения разломов двух-трех направлений (все структуры IV-V порядков).

Б.И. ЗАДНЕПРОВСКИЙ, В.А. НЕФЕДОВ,
Г.Л. АХМЕТОВА, И.С. БЫКОВ,
А.А. СМИРНОВ

ВЫРАЩИВАНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ $PbWO_4$

В настоящее время уже не вызывает сомнения перспективность применения сцинтилляционных монокристаллов вольфрамата свинца $PbWO_4$ (PWO) для высокоточной электромагнитной калориметрии в физике высоких энергий. Обладая значительной плотностью, хорошей радиационной стойкостью, высоким быстродействием, полосой эмиссии, лежащей в области спектральной чувствительности большинства используемых фотоумножителей, и др., PWO полностью отвечает основным требованиям, предъявляемым к соответствующему классу сцинтилляционных материалов. В связи с этим PWO принят как базовый сцинтиллятор для строящихся и проектируемых калориметров в ряде международных и национальных исследовательских программ [2, 6, 8].

Вместе с тем в отношении PWO остаются нерешенными многие вопросы научного и технологического характера. До сих пор нет единого мнения о природе центров люминесценции, не выявлены причины желтой окраски кристаллов. Крайне скудны или вообще отсутствуют сведения о связи центров люминесценции и окраски, светового выхода эмиссии, радиационной стойкости, кинетики люминесценции кристаллов с их примесным и фазовым составом, структурными дефектами. Зависимости этих характеристик от технологических условий выращивания практически не изучены. Одной из основных проблем остается задача повышения светового выхода кристаллов. Анализ известных публикаций [4, 9, 11] показывает, что зачастую исследования указанных характеристик PWO проводились без учета конкретных физико-химических условий получения образцов. Последнее обусловило неоднозначность ряда данных, а в отдельных случаях и их противоречивость.

Монокристаллы вольфрамата свинца $PbWO_4$ принадлежат к тетрагональной сингонии (пространственная группа $J 4_1/a$) и относятся к структурному типу шеелита. Элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы. Ее параметры: $a = 5,45\text{Å}$, $c = 12,043\text{Å}$. Структура сложена кислородными полиэдрами свинца и вольфрама. Кристаллы обладают средней спайностью по плоскостям (111) и несовершенной по (001) и (101).

Исследованиями диаграммы состояния системы $PbO-WO_3$ [7] было установлено, что кристаллизация $PbWO_4$ соответствует центральному сечению диаграммы $50PbO-50WO_3$ (мол. доли в %) и происходит при $1123\pm 5^\circ\text{C}$. Уже небольшие отклонения

от центрального сечения (порядка ± 2 мол. доли в %) заметно понижают точку плавления составов и приводят к сокращению кристаллизации WO_3 или другого присутствующего в системе вольфрамата свинца Pb_2WO_5 [7]. Во всем диапазоне содержаний $PbO-WO_3$ плавление происходит конгруэнтно, что обеспечивает возможность выращивания кристаллов в этой системе расплавленными методами. Кроме охарактеризованного выше тетрагонального $PbWO_4$ (β -фаза, штольцит) для данного вольфрамата установлены еще две моноклинные модификации: α - $PbWO_4$ (распит) и фаза высокого давления $PbWO_4$ - III [12]. Полиморфное превращение $\alpha \rightarrow \beta$ $PbWO_4$, зафиксированное при 875°C в одной из ранних работ, более поздними исследованиями подтверждено не было.

Кристаллы выращивали методом Чохральского на установке резистивного нагрева с применением платиновых тиглей. В качестве шихты использовали механическую смесь оксидов PbO и WO_3 , взятых в стехиометрическом соотношении. Были испытаны оксиды промышленного производства следующих стандартных марок: WO_3 - особой чистоты для оптического стекловарения; WO_3 - химически чистый для люминофоров; PbO - химически чистый для спектрального анализа (желтая модификация); PbO - особой чистоты (красная модификация). Паспортное суммарное содержание посторонних примесей в исходных оксидах составляло соответственно: не более $162,3 \cdot 10^{-4}$; $335 \cdot 10^{-4}$; $118 \cdot 10^{-4}$ и $6,5 \cdot 10^{-4}$ мас. долей в %. Кристаллы выращивали на затравках, ориентированных приблизительно по направлению оси четвертого порядка, т.е. по [001]. Процесс проводили при температуре стенки тигля $1150-1160^\circ\text{C}$, скорости подъема затравки $3-6$ мм/ч и ее вращения 30 мин $^{-1}$. Атмосферу в ходе экспериментов варьировали от окислительной до нейтральной.

Получены кристаллы длиной $90-100$ мм и диаметром $20-22$ мм. Кристаллы прозрачны, не содержали трещин, в единичных случаях в их хвостовой зоне присутствовали белые, рассеянные, тонкодисперсные включения. Цвет кристаллов в зависимости от окислительного потенциала газовой среды выращивания изменялся от яркого желто-оранжевого до слабого лимонно-желтого и полного отсутствия окраски. В диапазоне марок использованных оксидов не отмечено корреляции яркости окраски кристаллов с маркой оксида, за исключением PbO красной модификации. В последнем случае, несмотря на наивысшую химическую чистоту, желто-оранжевая окраска кристаллов была наиболее интенсивна. Это свидетельствует, что примесный качественный и количественный состав шихты в наших экспериментах не являлся фактором, влияющим на окрашивание кристаллов. В решающей степени окраска определялась составом атмосферы и модификацией вводимого оксида свинца. Учитывая возможность связи окраски PWO с фазовым составом свинецсодержащего компонента шихты и самих кристаллов, были выполнены рентгенофазовые исследования выращенного материала и исходных оксидов свинца.

Исследование проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 (излучение CuK_α , Ni-фильтр). Некото-

Таблица 1

Результаты индирования дифрактограмм кристаллов РВО различной степени окраски и идентифицированные фазы

Бесцветные		Слабая желтая		Средняя желтая				Интенсивная желто-оранжевая		hkl	Фаза
d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	головная зона		хвостовая с включениями		d, Å	I/I ₀ , %		
				d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %				
-	-	3,726	1,1	-	-	-	-	-	-	201	Н.ф.*
-	-	-	-	3,590	1,2	3,593	2,5	3,592	1,1	-	α-PWO
-	-	-	-	-	-	-	-	3,587	1,0	-	Н.ф.
-	-	3,576	1,8	-	-	-	-	-	-	211	Н.ф.
-	-	-	-	-	-	-	-	3,477	0,9	-	α-PWO
-	-	-	-	-	-	-	-	3,346	1,2	-	Н.ф.
3,240	100	3,243	100	3,248	100	3,243	100	3,241	100	112	β-PWO
3,010	18,4	3,008	22,7	3,008	26,6	3,008	21,9	3,013	23,3	004	α-PWO
2,720	30	2,725	30	2,722	30	2,727	30	2,728	30	200	β-PWO
-	-	-	-	-	-	-	-	2,479	0,4	020	α-PWO
2,389	1,3	2,386	1,4	2,391	2,0	2,390	2,7	2,393	1,7	211	β-PWO
-	-	2,232	0,9	-	-	2,232	0,5	-	-	-	Н.ф.
2,201	0,7	2,201	0,9	-	-	-	-	-	-	105	β-PWO
-	-	-	-	-	-	2,197	0,2	2,196	1,0	122, 412	α-PWO
2,135	0,2	-	-	-	-	2,136	0,2	-	-	-	Н.ф.
2,089	1,4	2,084	0,9	2,081	1,0	2,085	1,0	2,085	1,2	213	β-PWO
2,020	42	2,020	32,7	2,020	35,1	2,021	34,9	2,020	31,5	204	β-PWO
1,929	15,1	1,929	14,5	1,929	14,8	1,932	13,6	1,929	13,8	220	β-PWO
-	-	1,834	1,6	1,834	0,8	1,835	0,9	-	-	222	β-PWO
1,778	20,1	1,778	20	1,780	20,5	1,782	21,8	1,781	20,8	116	β-PWO
1,659	29	1,659	28,2	1,659	28,6	1,661	28,2	1,664	25,9	312	β-PWO
1,623	14,5	1,624	12,9	1,625	14,7	1,625	12,1	1,626	14	224	β-PWO
1,505	2,8	1,503	2,7	1,505	3,5	1,505	3,6	1,505	3,0	008	β-PWO

* Н.ф. - неидентифицированная фаза.

рые образцы кристаллов дополнительно изучены дифференциально-термическим методом (нагрев и охлаждение в воздушной атмосфере со скоростью 10 град/мин). Анализировали материал, отобранный как из головных, так и хвостовых зон кристаллических буль.

Согласно рентгенодифракционным данным в РВО желтой модификации присутствует высокотемпературная орторомбическая фаза (массикот) и низкотемпературная тетрагональная (глет). Соответственно 80 и 20 масс. долей в %. Оксид свинца красной модификации на 97-98 масс. долей в % состоит из глета, содержит 1-2 масс. долей в % фазы массикота и менее 1 масс. доли в % гидроцеруссита $Pb_2(CO_3)_2(OH)_2$.

На дифрактограммах всех образцов кристаллов большинство линий отвечает тетрагональной β-фазе $PbWO_4$ (табл. 1). Вместе с тем для некоторых бесцветных и всех окрашенных образцов отмечено присутствие слабых дополнительных отражений. Число этих отражений на каждой из дифрактограмм невелико (2-5), их интенсивность составляет 0,2-2,5% относительно основного отражения (112) β- $PbWO_4$. Как правило, количество дополнительных отражений и их интенсивность выше для материала хвостовых зон (особенно при наличии включений), чем для головных и центральных областей кристаллических буль. Ряд этих линий уверенно идентифицировали как отвечающие моноклинной фазе α- $PbWO_4$. Принадлежность другой части дополнительных отражений какому-либо известному оксидному или интерметаллическому соединению свинца, вольфрама, а также возможным продуктам реакции компонентов расплава с материалом тигля установить не удалось (были использованы все соответствующие

файлы картотеки [13]). На дифрактограммах слабо-желтых и в отдельных случаях бесцветных кристаллов зафиксированы отражения только неидентифицированной фазы. Прослеживается тенденция уменьшения числа и интенсивности линий этой фазы с усилением окраски. Для средне- и ярко-окрашенных кристаллов среди дополнительных отражений преобладают отвечающие α- $PbWO_4$. Сопоставление числа и интенсивности дополнительных линий на дифрактограммах с качественным и количественным примесным составом исходных оксидов не обнаруживает связи уровня фазовой неоднородности кристаллов ни с присутствием какой-либо единичной примеси, ни с их суммарным содержанием в шихте. Вместе с тем для кристаллов, полученных с использованием оксида свинца красной модификации, зафиксировано наибольшее количество относительно интенсивных дополнительных отражений.

Исследование образцов методом дифференциально-термического анализа не выявило влияния примесного состава шихты и уровня фазовой неоднородности на термическое поведение кристаллов в интервале от комнатной до температуры плавления. В этом интервале дериватограммы всех образцов идентичны и не содержат аномалий. Эндотермический эффект плавления наблюдался при 1120-1125 °С; ему на кривых охлаждения соответствовал менее симметричный экзотермический эффект кристаллизации при той же температуре. Не отмечено эффектов, отвечающих плавлению эвтектик $PbWO_4Pb_2WO_5$ и $PbWO_4 - WO_3$, а также полиморфному превращению α → β $PbWO_4$. Корреляция этих данных о рентгенодифрактометрическими подтверждает отсутствие соединений Pb_2WO_5 и WO_3 и указывает, что α → β превраще-

ние либо действительно не происходит, либо протекает с очень малой интенсивностью.

Таким образом, состав всех полученных окрашенных и части бесцветных кристаллов отклоняется от монофазового β - PbWO_4 . Отклонения не велики. По-видимому, неидентифицированная фаза и α -фаза вольфрамата свинца образуют кластеры, статистически распределенные в матрице β - PbWO_4 . Окраска кристаллов сопутствует наличию α -фазы PbWO_4 . Неидентифицированная фаза на окраску кристаллов не влияет. Нарушения фазового состава не связаны с химической чистотой использованных исходных оксидов. Однако эти нарушения выше при выращивании в окислительной атмосфере и, особенно, при употреблении оксида свинца низкотемпературной тетрагональной модификации (глета). По длине буль уровень фазовой неоднородности возрастает от головной к хвостовой зоне.

Полученные данные указывают, что возникновение неоднородностей фазового состава и центров желтой окраски происходит при выращивании кристаллов, существенно обусловлено окислительными процессами в расплаве и формой присутствия оксида свинца. Проявление вольфрамом в оксиде WO_3 своей высшей степени окисления (+6), а свинцом в PbO низшей (+2) дает основание считать окисляемым компонентом шихты оксид свинца. Подтверждением тому служат данные [1] о сравнительно легком окислении PbO при температурах 475-583 °С до Pb_2O_4 (точнее смеси $(\text{Pb}_2^{2+}\text{Pb}^{4+})\text{O}_4$) с дальнейшим распадом по реакции $\text{Pb}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{PbO} + \text{Pb}_2\text{O}_3$. Существенно, что скорость окисления красной модификации PbO выше, чем желтой [3]. Сопоставление этих сведений с нашими результатами позволяет связывать возникновение центров окраски с переходом в расплаве части свинца в трехвалентное состояние и последующим вхождением его в кристалл с образованием дефектов. В рамках этой схемы объяснимо и повышение яркости желтой окраски при использовании PbO красной модификации вследствие более интенсивного окисления оксида свинца в расплаве. Для выявления механизма сокристаллизации побочных фаз и связи центров окраски с присутствием α -фазы PbWO_4 нужны дополнительные исследования.

Для спектральных исследований исходные были препарировали на цилиндрические образцы диаметром 11 и толщиной 10 мм. Торцы цилиндров полировали. Спектры пропускания в видимой и ближней УФ-области (280-900 нм) записывали на спектрометре Specord-M 40. Спектры рентгенолюминесценции регистрировали в диапазоне 330-750 нм на установке на базе комплекса КСВУ-2 (излучение MoK_α , ФЭУ-100). При этом эмиссию фиксировали с торцевой поверхности образцов, располагаемой под углом 45° к взаимно перпендикулярным направлениям потока возбуждения и оптической оси ФЭУ. Все измерения проводили при комнатной температуре.

Спектры пропускания полученных кристаллов приведены на рис. 1. Наблюдаемый край оптического поглощения всех образцов находится вблизи 333 нм. Для окрашенных кристаллов характерно присутствие широкой полосы поглощения в диапазоне 375-500 нм с максимумом $\lambda \approx 423$ нм. Ширина полосы постоянна, ее интенсивность возрастает с усилением желтой окраски. В связи с этим значения коэффициента поглощения в макси-

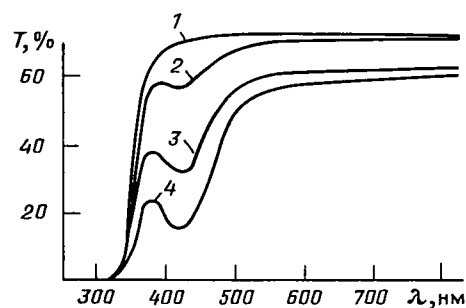


Рис. 1. Спектры пропускания кристаллов PWO : бесцветных (1), со слабой (2) и средней желтой (3), сильной желто-оранжевой (4) окраской

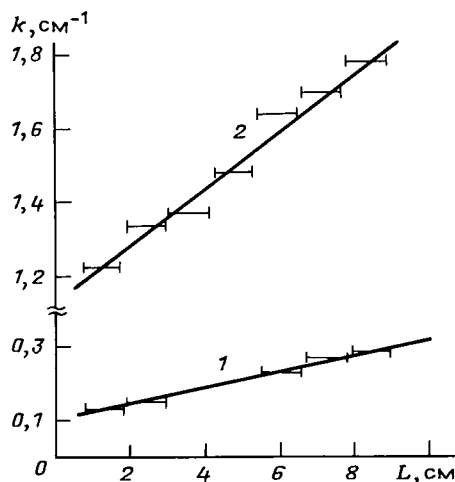


Рис. 2. Изменение коэффициента оптического поглощения материала кристаллов: 1 - по длине буль при $\lambda=423$ нм для бесцветных; 2 - со средней желтой окраской

муме полосы были приняты ориентировочной характеристикой яркости окраски. По длине буль поглощение монотонно возрастает от головной к хвостовой зоне (рис. 2). Это увеличение наиболее сильно для окрашенных кристаллов и именно в указанной полосе поглощения. Для бесцветных образцов ухудшение пропускания незначительно. Не обнаружено корреляции присутствия и интенсивности полосы поглощения с примесным составом шихтовых материалов. Вместе с тем прослеживается тенденция ее усиления в связи с указанными выше факторами - увеличением окислительных свойств газовой среды выращивания и использованием оксида свинца красной модификации, а также с повышением числа и интенсивности отражений на дифрактограммах α -фазы PbWO_4 .

Спектры рентгенолюминесценции кристаллов представлены широкой бесструктурной асимметричной полосой. Интенсивность люминесценции, наибольшая для материала головной области кристаллов, убывает при смещении зоны отбора образцов к хвостовой части буль без изменения длины волны максимума спектра (рис. 3). Эта продольная неравномерность эмиссии зафиксирована в средне- и ярко-окрашенных кристаллах и практически отсутствует в бесцветных. Сопоставление образцов, имеющих идентичное положение в исходных булях, показывает, что для большинства кристаллов интенсивность рентгено-

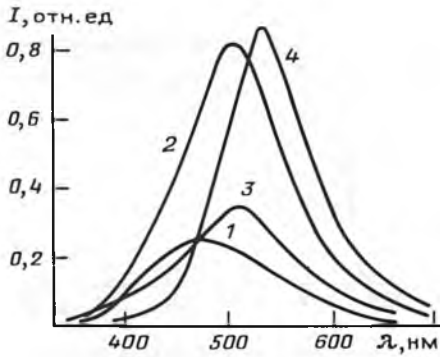


Рис. 3. Спектры рентгенолюминесценции кристаллов PWO: бесцветных (1), со средней желтой окраской для головной (2) и хвостовой (3) зон буль, с интенсивной желто-оранжевой окраской (4)

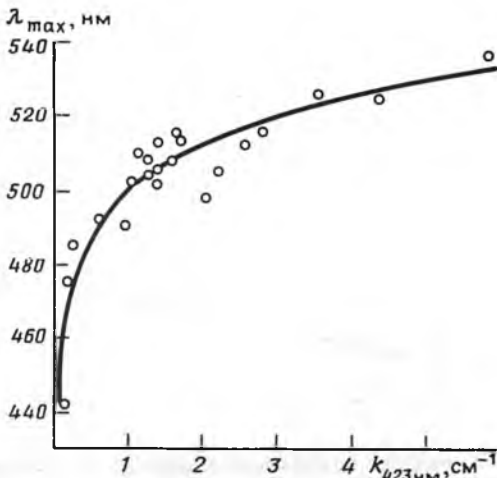


Рис. 4. Корреляция положения максимума спектра рентгенолюминесценции и интенсивности желтой окраски кристаллов PWO

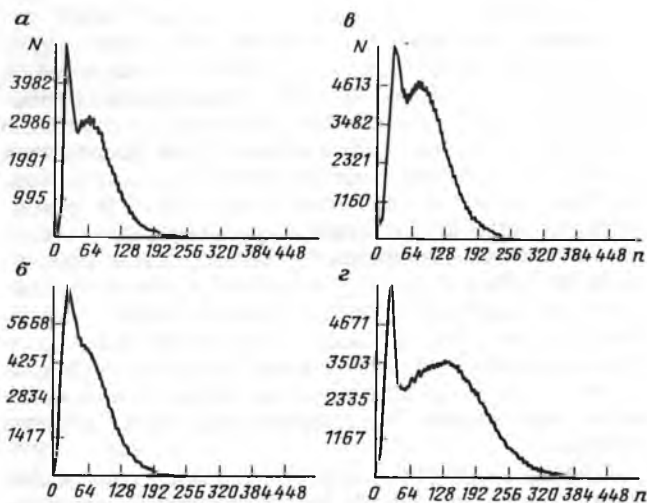


Рис. 5. Амплитудные спектры кристаллов PWO со средней желтой окраской для головной (а) и хвостовой (б) зон буль, слабо окрашенных (в) и бесцветных (г): $E_{\gamma\text{-возб}} = 4,14 \cdot 10^{24}$ Дж (n - номер канала, N - число импульсов)

люминесценции средне- и ярко-окрашенного материала выше, чем слабо-желтого и бесцветного (см. рис. 3).

Вместе с тем для небольшого количества образцов отмечено и обратное соотношение интен-

сивности спектра и силы окраски. Максимум полосы люминесценции с уменьшением яркости окраски кристаллов смещается в коротковолновую область, от 535 нм для желто-оранжевых до 468 нм для бесцветных (рис. 4). Соответственно этому изменяется асимметрия спектральной кривой. Хотя наблюдаемые спектры рентгенолюминесценции не обнаруживают выделения характерных для PWO полос голубой ($\lambda_{\text{max}} = 464$ нм), зеленой (538 нм) и красной (~ 700 нм) люминесценции [4, 5], ясно, что результирующие спектры образованы наложением голубой и зеленой компонент при доминирующем вкладе последней. Признаков красной люминесценции не зафиксировано даже при максимальной чувствительности установки.

В окрашенных кристаллах коротковолновая ветвь зеленой полосы и вся голубая перекрываются поглощением в интервале 375-500 нм. При используемой геометрии съемки спектров величина соответствующих потерь эмиссии определяется ее поглощением на толщине люминесцирующего слоя (d). Принимая последнюю как глубину 10^3 -кратного ослабления в PWO MoK_{α} -излучения при угле его падения на образец 45° и оценивая для полученного значения $d = 74$ мкм поглощение в максимуме полосы $\lambda = 423$ нм, видим, что потери эмиссии для наиболее ярко-окрашенных кристаллов превышают потери в бесцветном материале не более чем на 4 абс. доли в %.

Столь малая разница потерь в тонком возбуждаемом слое дает основания рассматривать наблюдаемое смещение максимума спектров рентгенолюминесценции кристаллов при ослаблении и исчезновении их окраски не как следствие эффектов поглощения, а преимущественно как результат снижения выхода зеленой люминесценции. Последнее определяет и сопутствующее общее ослабление результирующих спектров. Наиболее вероятной причиной этих изменений является уменьшение количества центров зеленого свечения. Отметим, что потери на поглощение в полосе 375-500 нм резко возрастают с увеличением толщины слоя материала и при регистрации эмиссии с противоположного возбуждаемому торца образцов полностью маскируют большую интенсивность люминесценции окрашенных кристаллов.

Исследование зависимости световыхода кристаллов PWO от степени их окраски проводили при γ -возбуждении от источника ^{137}Cs ($4,14 \cdot 10^{24}$ Дж). Наиболее характерные амплитудные спектры приведены на рис. 5. Для образцов с интенсивной желто-оранжевой окраской фотопик сильно перекрывается комптоновским поглощением, в результате чего выражен слабо либо вообще не наблюдается. То же самое зафиксировано для материала хвостовых зон буль со средне-желтой окраской (см. рис. 5 а, б). Уменьшение яркости окраски до полного обесцвечивания PWO сопровождается увеличением амплитуды импульсов на выходе ФЭУ и, соответственно, улучшением соотношения фотопик/комптоновский низкоэнергетический край, повышением световыхода кристаллов (см. рис. 5 а, в, г). Измерения относительно образца сравнения - кристалла $\text{V}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (тех же размеров) показали, что световыход возрастает от 2,9 для средне-желтого до 6,4 отн. долей в % для бесцветного материала. Учитывая большую интенсивность рентгенолюминесценции в тонких слоях окрашенных кристаллов, чем бес-

Таблица 2

Кинетика радиолуминесценции кристаллов PWO

Окраска	Постоянные времена и вклад компонент		
	τ_1 , нс (%)	τ_2 , нс (%)	τ_3 , нс (%)
Средне-желтая	2,6-2,9 (34,1-35,6)	9,5-10,9 (35,9-38,9)	33,0-91,3 (28,1-23,4)
Бесцветная	2,0-2,2 (23,4-28,4)	6,9-7,9 (47,6-48,4)	28,5-33,9 (28,9-28,1)

цветных, очевидно, что наблюдаемое повышение световыхода связано со снижением влияния поглощения в полосе 375-500 нм на толщине образцов. Кинетика радиолуминесценции полученных кристаллов описывается двумя быстрыми и одной медленной компонентами. При этом постоянные времена компонент (τ) бесцветного материала в среднем меньше, чем окрашенного (табл. 2). Соотношение же вкладов суммы быстрых составляющих и медленной практически одинаково. Более подробно результаты исследований сцинтилляционных характеристик и радиационной стойкости кристаллов представлены нами в работе [10].

Таким образом, кристаллы PWO, выращиваемые из расплава в системе окислов PbO-WO₃, обладают фазовой неоднородностью, уровень которой существенно определяется составом газовой атмосферы выращивания и модификацией исходного оксида свинца. Эти же технологические факторы значимо определяют степень окраски и характерные особенности спектров поглощения и люминесценции кристаллов. Данные корреляции установлены впервые. Они дают основание для более тщательного рассмотрения возможностей формирования соответствующих центров в связи со структурными нарушениями PWO непримесного характера, а также имеют важное прикладное значение для оптимизации технологии выращивания этого кристалла.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность научному сотруднику Т.Ф. Горевой за съемку дифрактограмм и инженеру Т.Б. Соловьевой за проведение дериватографических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Диаграммы состояния силикатных систем*. Справочник. Вып. 2 / Н.А. Торопов, В.П. Базарковский, И.А. Бондарь, Ю.П. Удалов. - Ленинград: Наука, 1970, с. 162-167.
2. *Исследование прототипа электромагнитного калориметра, изготовленного из кристаллов PbWO₄, на пучках частиц* / О.В. Буянов, А.А. Федоров, В.П. Гришин и др. // Препринт ИФВЭ, 1993.
3. *Краткая химическая энциклопедия*. Т. 4. - М.: Советская энциклопедия, 1965, с. 766-768.
4. *Реут Е.Г.* Оптические и электрические свойства кристаллов со структурой шеллита // Изв. АН СССР. - 1985. - Т. 49. - № 10. - С. 2032-2038 (Сер. физич.).
5. *Реут Е.Г.* Проявление статистического эффекта Яна - Теллера в собственной люминесценции кристаллов со структурой шеллита // Изв. АН СССР. - 1979. - Т. 43. - № 6. - С. 1186-1193 (Сер. физич.).
6. *A. Beut.* Test of a Calorimeter Prototype of PWO Crystals at Energies Between 0,5 and 2,5 Gev / S. Inaba, M. Kobayashi, M. Nakagawa et al. // KEK Preprint 94.105, submitted to Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.
7. *Chang L.L.Y.* Phase Relations in the system Pbo-WO₃ // J. Amer. Ceram. Soc. - 1971. - V. 54. - № 7. - P. 357- 358.

8. *Lead Tungstate (PbWO₄) scintillators for LHC EM-calorimetry* / P. Lecoq, I. Dafinei, E. Auffray et al. // CERN/PPE report, CMS TN / 94-308. Switzerland, 1994.
9. *Loo W. van.* Luminescence of Lead Molybdate and Lead Tungstate // Phys. Stat. Sol. (a). - 1975. - V. 27. - P. 565-574.
10. *Luminescent Characteristics and Radiation Hardness of Heavy PbWO₄ Crystals obtained with Different Growing Conditions* / M.V. Belov, V.A. Nefedov, B.I. Zadneprovsky et al. // Report. Intern. Conf. "Inorganic scintillators and Their Applications". DELFT. - Netherlands, 1995.
11. *Progress in PbWO₄ Scintillating Crystal* / A. Fyodorov, M. Korzhik, O. Missevitch et al. // LAPP-EXP-94.25.-1994, submitted to Radiation Measurements.
12. *Richter P.W., Kruger G.J., Pistorius C.W.F.* PbWO₄ - III (A. High-Press Form) // Acta Cryst. - 1976. - V. B32. - P. 928-929.
13. *X-Ray Diffraction Data File* / Amer. Soc. Test. Mater. - Philadelphia, ICPDS, 1985.

© С.А. Смирнова, О.А. Егорычева, 1996

С.А. СМІРНОВА, О.А. ЕГОРЫЧЕВА

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВЫХ ПЕРОВСКИТОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Кристаллы иттрий-алюминиевого перовскита (ИАП), активированные редкоземельными элементами, являются перспективным материалом для сцинтилляторов широкого назначения. Обладая отличными физическими характеристиками (высокими значениями плотности, твердости, температуры плавления и показателей преломления), они выдерживают термические и механические нагрузки, что делает их незаменимыми в ряде случаев. Получение крупных и качественных кристаллов ИАП достаточно сложно.

Соединения со структурой перовскита состава RAlO₃ (где R-Y, редкоземельные элементы - La-Lu) образуются в той части системы R₂O₃ - Al₂O₃, которая считается областью нестабильного фазообразования. Они устойчивы в узких термических областях, что значительно осложняет их синтез. Устойчивость оксидных соединений со структурой перовскита (пространственная группа D_{2h}¹⁶) определяется размерными соотношениями ионных радиусов иттрия, находящегося в двенадцатиричной кислородной координации, редкоземельных элементов, замещающих ион иттрия, алюминия и кислорода. В зависимости от их индивидуальных особенностей в реальной структуре алюминиевых перовскитов возникают разного рода искажения, которые с изменением температурных условий могут вызывать полиморфные переходы, что особенно характерно для кристаллов GdAlO₃. Близость значения параметров *a* и *c* элементарной ячейки перовскитов способствует двойникованию и растрескиванию кристаллов, а также их самопроизвольной переориентации. Все эти факторы необходимо учитывать при выращивании кристаллов.

Выращивались кристаллы ИАП с церием, празеодимом, гольмием, эрбием и лютецием с частичным или полным (для Gd, Er, Lu) замещением иттрия.

Кристаллы растили методом горизонтальной направленной кристаллизации (метод Багдасарова). Выбор этого метода не случаен. Оказалось, что методом ГНК в вакууме можно получить более качественные кристаллы, чем методом Чохральского. В условиях свободной конвекции расплава (без принудительного перемешивания) возможен рост кристаллов высокого структурного совершенства. Свойственная этому методу двойная очистка расплава от примесей (за счет интенсивно идущего в вакууме процесса испарения с поверхности расплава и сегрегационного оттеснения их фронтом кристаллизации) также способствует образованию бездефектных кристаллов.

Кристаллы выращивали в молибденовых контейнерах, имеющих форму лодочки размером $30 \times 70 \times 16$ мм с толщиной стенок 0,3 мм. В узкий носик лодочки вставляли ориентированную затравку. В качестве шихты использовали порошкообразные оксиды соответствующих металлов. Большое значение для получения качественных кристаллов имеет предварительная обработка исходных компонентов. Лучшие результаты были получены при плавлении их стехиометрических смесей на воздухе в установке с высокочастотным нагревом до образования поликристаллических слитков.

Цикл кристаллизации включает: создание в ростовой камере вакуума не хуже $1 \cdot 10^{-3}$ Па, подъем температуры до температуры плавления, затравливание кристалла, кристаллизацию путем медленной протяжки контейнера через зону нагрева, охлаждение и отжиг кристалла.

Поиск оптимальных условий получения качественных кристаллов ИАП, активированных различными РЗЭ, велся путем изменения скорости движения контейнера через зону нагрева (от 2 до 12 мм/ч), ширины зоны плавления, формы фронта кристаллизации, режимов охлаждения и отжига кристаллов.

Выращивание всех кристаллов ИАП осложняют: узкий диапазон устойчивости, нарушение стехиометрического соотношения компонентов, склонность к двойникованию и трещинообразованию.

Если обратиться к диаграмме состояния $Y_2O_3-Al_2O_3^*$, то можно видеть, что из трех образующихся здесь оксидных соединений различной структуры на перовскитовые алюминаты приходится самая узкая область устойчивого фазообразования. Это чревато тем, что для получения кристаллов надо не только попасть в этот узкий интервал нужных температур и составов, но и выдерживать его на протяжении всего ростового цикла, что достаточно сложно. Например, кристаллы иттрий-алюминиевых гранатов, образующиеся в этой же системе, можно получить не только при значительных отклонениях в стехиометрии расплава, но и в варьировующих температурных режимах.

Нарушение стехиометрического соотношения компонентов в процессе роста обусловлено как

самим методом выращивания, так и физико-химическими свойствами расплавов. В условиях глубокого вакуума ($P = 1 \cdot 10^{-3}$ Па) с поверхности расплава происходит испарение. При этом оксид алюминия, обладая большей в сравнении с оксидом иттрия и РЗЭ упругостью пара, испаряется более интенсивно. В результате расплав обогащается оксидом иттрия (и РЗЭ), фазовое равновесие сдвигается в сторону соединений с более высоким содержанием оксидов РЗЭ, в частности, моноклинной фазы $Y_4Al_2O_9$. Фаза концентрируется в виде тонкой корочки по подошве кристалла, так как имеет большую плотность и служит источником дополнительных напряжений и трещин в кристалле. Чтобы избежать указанных неприятностей, выращивание ведется из расплава, в который преднамеренно вводится небольшой избыток оксида алюминия.

Отметим, что выращивание кристаллов ИАП при избытке в расплаве оксида алюминия требует определенных навыков, поскольку можно легко впасть в другую крайность и получить кристалл с включениями оксида алюминия.

Все кристаллы ИАП имеют склонность к двойникованию. Двойники образуются обычно по направлению выращивания кристалла, ближе к боковым стенкам контейнера. Очень характерно двойникование по центру кристалла. Начинаясь от затравки, двойник рассекает кристалл на всю длину, образуя два блока, развернутых относительно направления [001] на $1,5-2^\circ$.

Двойникование можно устранить выращиванием кристалла по оптимальному кристаллографическому направлению [001] и с определенной процедурой затравливания. Однако при получении кристаллов алюмината гадолиния мы не смогли избежать образования двойников с помощью вышеуказанных приемов.

В результате проведенных экспериментов были получены достаточно крупные и качественные кристаллы с примесями (масс. доли в %): Се (1), Pr (1-3), Ho (1), Er (1-30). Кристаллы имеют форму пластин с размерами бездефектной монообласти не менее $50 \times 50 \times 20$ мм. Кристаллы с полным замещением Y на Gd пригодны для исследования, но содержат двойники. Кристаллы $LuAlO_3$ нам получить не удалось: во всех экспериментах из расплавов стехиометрического состава с избытком или недостатком оксида алюминия образовывались (по данным рентгенофазового анализа) гранат - $Lu_3Al_5O_{12}$, оксид лютеция - Lu_2O_3 и алюминат лютеция - $Lu_4Al_2O_9$. При этом в носовой части кристалла преобладала гранатовая фаза и около 20% оксида лютеция, в середине кристалла - $Lu_3Al_5O_{12}$, составляя 60-65 масс. долей в %, остальное - $Lu_4Al_2O_9$, а конечная часть кристалла представлена преимущественно алюминатом лютеция состава $Lu_4Al_2O_9$ и $Lu_3Al_5O_{12}$ (35-40 масс. долей в %).

При этом была отмечена любопытная деталь. Были измерены параметры элементарной ячейки лютециевого граната из различных частей кристаллов, полученных в разных условиях. Установлено, что, во-первых, параметры элементарной ячейки $Lu_3Al_5O_{12}$, образующегося при синтезе лютециевого алюмината, всегда значительно больше такового, полученного из гранатового расплава ($11,926-11,950$ и $11,914 \pm 0,0005 \text{ \AA}$), соответственно. Во-вторых, параметры элементарной ячейки синтезированного $Lu_3Al_5O_{12}$ тем

* Соединения редкоземельных элементов. - М.: Наука, 1983.

больше, чем больше в пробе фазы оксида лютеция. Складывается впечатление, что только часть лютеция входит в структуру граната, причем не в додекаэдр, а в октаэдр, замещая алюминий.

В заключение отметим, что работы по выращиванию и исследованию кристаллов ИАП с редкоземельными элементами продолжаются и будут направлены на получение крупных качественных кристаллов для практического использования.

© Коллектив авторов, 1996

И.Б. МАХИНА, Т.Н. КОЖБАХТЕЕВА,
А.А. МАРЬИН, В.Е. ХАДЖИ

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ФОСФОРА И УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА РОСТ КРИСТАЛЛОВ РОЗОВОГО КВАРЦА

Плотность окраски кристаллов розового кварца, выращиваемого гидротермально из фторидных растворов, определяется как величиной добавки соединения фосфора в рабочий раствор, так и скоростью роста, зависящей, в свою очередь, от параметров эксперимента - температуры, температурного

перепада и давления. Примесь фосфора, существенно влияя на поверхностные процессы, также изменяет скорость роста кристаллов*.

В данной работе исследуется влияние термобарических параметров кристаллизации и величины добавки примеси фосфора на скорость роста и плотность окраски кристаллов розового кварца. Выращивание производили на базисных затравках при температуре в нижней части автоклава 300 С методом температурного перепада с изменением ΔT от 30 до 55 С. Примесь фосфора вводили в виде добавки в рабочий раствор ортофосфорной кислоты в количестве (в пересчете на фосфор) от 1,1 до 15,7 г/л. Было проведено 79 экспериментов продолжительностью каждый 15 суток. Интенсивность окраски розового кварца определяли качественно путем сравнения образцов одинаковой толщины.

Экспериментальные данные (табл. 1) были обработаны статистическим методом на ПЭВМ с использованием прикладных статистических программ. Результаты экспериментов были внесены в базу данных, по которым вычислены коэффициенты корреляции, каждый со своим уровнем значимости (табл. 2). В таблицах приняты следующие обозначения: ΔT - температурный перепад, С; P - количество добавки фосфора, г/л; V - объем залитого в автоклав раствора, мл; F - скорость роста кварца, мм/сут; S - интенсивность окраски кварца, баллы (по пятибалльной шкале); Z - характеристика поверхности, 1 балл - регенерационная поверхность, 2 балла - поверхность переходного типа, 3 балла - поверхность типа "бульжной мостовой".

Анализ матрицы парных корреляций показывает прямую значимую зависимость интенсивности окраски розового

* Махина И.Б., Марьин А.А., Хаджи В.Е. Синтез кристаллов розового кварца. // Разведка и охрана недр. - 1992. - № 9. - С. 10-11.

Таблица 1

ΔT , °С	P , г/л	V , мл	F , мм/сут	S , баллы	Z , баллы	ΔT , °С	P , г/л	V , мл	F , мм/сут	S , баллы	Z , баллы
30	0	89,0	0,240	1	1	40	4,5	85,0	0,240	3	4
30	6,7	88,5	0,090	3	2	40	6,7	100,0	0,127	3	3
30	9,0	95,0	0,140	3	3	40	9,0	81,0	0,153	3	4
30	11,2	97,5	0,140	3	4	40	11,2	80,0	0,133	3	3
30	13,5	73,0	0,084	3	2	45	0	105,0	0,360	1	1
30	15,7	92,0	0,084	3	2	45	4,5	90,0	0,240	2	4
35	0	98,0	0,350	1	1	45	6,7	95,	0,127	3	2
35	4,5	91,0	0,160	3	3	45	9,0	80,0	0,173	3	3
35	6,7	80,0	0,147	3	5	45	11,2	74,5	0,153	3	4
35	9,0	84,0	0,173	3	4	45	13,5	77,0	0,127	3	3
35	11,2	100,0	0,113	3	3	45	15,7	88,0	0,070	3	2
35	15,7	103,5	0,070	3	2	45	0	100,0	0,367	1	1
35	0	115,0	0,300	1	1	45	4,5	100,0	0,253	3	3
35	1,1	100,0	0,273	1	2	45	6,7	85,5	0,140	3	3
35	2,2	100,0	0,287	2	3	45	9,0	97,0	0,167	3	3
35	3,4	84,0	0,207	3	3	45	11,2	87,0	0,113	3	3
35	4,5	83,0	0,267	3	5	45	13,5	86,5	0,087	2	5
35	6,7	79,0	0,187	3	4	45	15,7	84,0	0,067	3	2
35	9,0	100,0	0,173	3	4	50	0	100,0	0,307	1	1
40	0	100,0	0,346	1	1	50	4,5	81,0	0,227	2	4
40	4,5	82,0	0,207	3	3	50	6,7	88,0	0,193	3	3
40	6,7	88,0	0,187	3	3	50	9,0	83,0	0,173	3	4
40	9,0	81,0	0,293	2	5	50	11,2	81,0	0,120	3	3
40	4,5	89,0	0,247	3	3	50	13,5	96,0	0,127	3	3
40	6,7	94,5	0,200	3	3	50	0	100,0	0,433	1	1
40	9,0	86,5	0,173	3	4	50	4,5	91,0	0,247	2	4
40	11,2	99,0	0,113	3	3	50	6,7	77,0	0,147	2	4
40	13,5	88,0	0,127	3	3	50	9,0	81,5	0,213	3	4
40	15,7	103,5	0,030	3	2	50	11,2	82,0	0,160	3	4
40	0	115,0	0,453	1	1	50	13,5	92,0	0,147	3	4
40	2,2	107,5	0,233	2	3	50	15,7	92,0	0,113	3	4
40	3,4	93,7	0,273	2	4	55	0	100,0	0,327	1	1
40	4,5	100,0	0,287	2	5	55	4,5	100,0	0,247	2	5
40	6,7	92,0	0,367	2	5	55	6,7	100,0	0,240	2	4
40	9,0	96,5	0,107	3	3	55	9,0	78,0	0,147	2	4
40	11,2	71,0	0,127	3	4	55	11,2	75,0	0,187	2	5
40	0	107,0	0,347	1	1	55	13,5	81,0	0,147	3	4
40	2,2	100,0	0,347	1	4	55	0	111,0	0,273	1	1
40	4,5	85,0	0,240	3	4	55	4,5	109,0	0,220	2	4
40	3,4	100,0	0,220	3	3	55	6,7	86,0	0,193	3	3

Таблица 2

	ΔT	P	V	F	S	Z
ΔT	1.0000 (79)	.0230 (79)	-.0623 (79)	.0895 (79)	-.1439 (79)	.1504 (79)
P	.0000	.8405	.5854	.4330	.2059	.1857
	.0230 (79)	1.0000 (79)	-.4728 (79)	-.8493 (79)	.7294 (79)	.3645 (79)
V	.8405	.0000	.0000	.0000	.0000	.0010
	-.0623 (79)	-.4728 (79)	1.0000 (79)	.4542 (79)	-.5125 (79)	-.4873 (79)
F	.5854	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000
	.0895 (79)	-.8493 (79)	.4542 (79)	1.0000 (79)	-.7887 (79)	-.2575 (79)
S	.4330	.0000	.0000	.0000	.0000	.0220
	-.1439 (79)	.7294 (79)	-.5125 (79)	-.7887 (79)	1.0000 (79)	.4366 (79)
Z	.2059	.0000	.0000	.0000	.0000	.0001
	.1504 (79)	.3645 (79)	-.4873 (79)	-.2575 (79)	.4366 (79)	1.0000 (79)
	.1857	.0010	.0000	.0220	.0001	.0000

кварца от величины добавки фосфорной кислоты. Розоватый оттенок появляется у кварца при добавке 1,1 г фосфора на литр раствора. Наиболее интенсивную окраску кварц приобретает при добавке фосфора от 9 до 13,5 г/л. Интенсивность окраски кварца имеет отрицательную значимую зависимость от скорости роста кварца и от объема заливаемого раствора.

Качество базисной поверхности кристаллов розового кварца прямо зависит от величины добавки фосфора и обратно - от скорости роста и объема заливаемого раствора. Трансформация регенерационной поверхности в вицинальную начинается с добавки фосфора около 4,5 г/л и заканчивается при 11,2 г/л. Дальнейшее увеличение добавки на структуру поверхности и плотность окраски не влияет, однако ведет к еще большему снижению скорости роста кристаллов (рисунок).

Как видно из табл. 2, на скорость роста кристаллов розового кварца наиболее существенно влияет величина добавки фосфора - отрицательная зависимость. Увеличение количества заливаемого раствора (т.е. давления в автоклаве) приводит к повышению скорости роста кристаллов - прямая значимая зависимость, но отрицательная для интенсивности окраски. Поскольку кристаллы выращивались в лабораторных автоклавах с контактными фторопластовыми фу-

теровками, то оценка давления по $P-V-T$ - диаграммам была весьма затруднена. Это связано с большой текучестью фторопласта и способностью его "садиться" при остывании. Поэтому заливка автоклавов производилась по уровню, а оценка относительного давления - по количеству залитого раствора, так как футеровки в процессе опыта растекаются по стенкам автоклавов и их объемы становятся одинаковыми.

Как можно видеть на рисунке, увеличение температурного перепада ведет к некоторому повышению скоростей роста кристаллов, но при этом для избавления от регенерационного рельефа требуются большие добавки в раствор фосфора. Однако значимого влияния величина температурного перепада в интервале от 30 до 55 °С ни на скорость роста, ни на интенсивность окраски розового кварца не оказывает (коэффициент корреляции 0,0895 при уровне значимости 0,433 для скорости роста и 0,1504 при уровне значимости 0,1854 для интенсивности окраски).

Таким образом, наиболее существенным фактором, влияющим на интенсивность окраски и скорость роста кристаллов розового кварца при гидротермальном выращивании их во фторидном растворе является концентрация в растворе смеси фосфора.

© С.Ю. Степанов, К.О. Колосов, Т.А. Степанова, 1996

С.Ю. СТЕПАНОВ, К.О. КОЛОСОВ,
Т.А. СТЕПАНОВА

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО ФТОРИДА БАРИЯ

Фторид бария вместе с фторидом цезия являются самыми быстродействующими из всех неорганических сцинтилляторов. Сцинтиллирующий кристалл BaF_2 излучает ультрафиолетовый свет с временем высвечивания меньше 1 нс и обладает наивысшей радиационной стойкостью среди известных сцинтилляторов [4]. Сочетание высокой радиационной стойкости и уникальных временных свойств делают BaF_2 сцинтиллятором с большим будущим.

Возможность использования фторида бария в различных областях науки и техники требует изучения способов его синтеза. Наиболее распространенным и хорошо изученным является способ синтеза монокристаллов BaF_2 методом Бриджмена - Стокбаргера [5, 6]. В качестве исходного материала в работе использовался предварительно высушенный в вакууме порошок фторида бария с добавкой 2% фторида свинца для предупреждения гидролиза и загрязнения

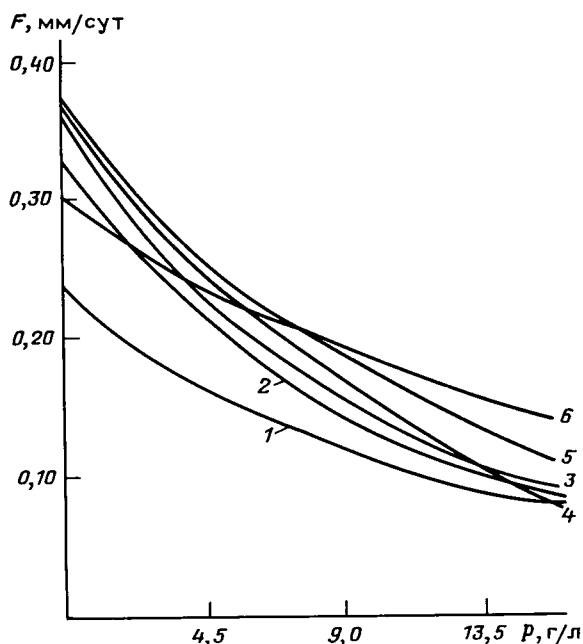


График зависимости скорости роста кристаллов розового кварца от величины добавки фосфора: значения ΔT : 1 - 30 °С, 2 - 35 °С, 3 - 40 °С, 4 - 45 °С, 5 - 50 °С, 6 - 55 °С

продукта графитом. Основная трудность, сопутствующая данному методу, - создание нужной атмосферы в зоне роста монокристалла. В работе [6] отмечается, что данным методом были выращены прозрачные бесцветные с хорошими плоскостями скола кристаллы фторида бария с диаметром до 50 мм и длиной 150 мм. Измерены плотности дислокаций по длине и в радиальном направлении кристалла.

В работе [3] отмечается, что кристаллы фторида бария могут быть синтезированы модернизированным методом Стокбаргера в установке с четырьмя автономно управляемыми зонами нагрева. Установлено, что на совершенство полученных кристаллов значительно влияют форма температурного поля в камере печи, непосредственно в тигле для выращивания кристаллов требуемого профиля, а также скорость изменения температуры в растущем кристалле. Используемый метод обеспечивает получение беспузырчатых кристаллов с незначительным светорассеиванием, удовлетворяющий техническим требованиям, но блочность кристаллов колеблется в широких пределах.

Возможно выращивание монокристаллов фторида бария в условиях высокого вакуума [2]. Но поддержание высокого вакуума в печи на всех стадиях процесса является трудной задачей и усложняет технологию. М. Робинсопом (1972) предложен способ выращивания кристаллов фторида бария во фторирующей атмосфере. Однако выращивание кристаллов в агрессивной фторирующей атмосфере - не менее сложная задача, чем создание высокого вакуума. Данный способ позволяет выращивать крупные монокристаллы, использующиеся в оптике, лазерной технике, а также для изготовления монокристалльных скантillationных детекторов.

Таким образом, в настоящее время основным промышленным способом получения монокристаллов BaF_2 являются расплавные методы. Использование монокристаллов затруднено из-за коротковолнового характера их люминесценции, что требует применения Ф.Э.У. с кварцевым окном и соответствующих световодов [1]. Поэтому в последние годы начали искать другие методы выращивания кристаллов фторида бария.

Одним из способов преодоления этих трудностей при сохранении остальных свойств кристаллов служит изготовление композиционных скантillationных путем растворения мелкокристаллического BaF_2 в быстрой скантillationной пластмассе. В работе [7] приводятся технические характеристики скантillationатора, представляющего собой фторид бария (70%), помещенный в матрицу из метилметакрилата (30%). Пик эмиссии композита находится на 410 нм. Энергетическое разрешение составляет 32% при 661 кэВ (для монокристаллов BaF_2 - 19%). Временные характеристики композита и монокристалла BaF_2 идентичны. Композит обладает лучшими механическими свойствами, чем монокристалл, легко обрабатывается. Из него можно изготавливать скантillationные детекторы большого размера и произвольной формы.

Можно использовать крупную мелкокристаллическую фторид бария в качестве одного из компонентов композиционных материалов иного назначения, в частности для изготовления электромагнитных калориметров, применяемых в физике высоких энергий для регистрации частиц.

Для этих целей крупную мелкокристаллическую фторид бария можно получить дроблением и измельчением мелкокристаллического BaF_2 , синтезированного расплавленным методом, что является не самым лучшим технологическим решением. Необходимо разработать способ синтеза мелкокристаллического фторида бария. Выполненные во ВНИИСИМС исследования позволили найти решение этого вопроса. Методом гидротермального синтеза был получен мелкокристаллический фторид бария, подобран растворитель-минерализатор для перекристаллизации исходной шихты, изучено влияние технологических параметров на процесс синтеза, кинетика кристаллизации спонтанных кристаллов, на основе которой рассчитана кажущаяся энергия активации процесса и кажущийся порядок реакции по растворителю-минерализатору.

Гидротермальный синтез фторида бария представляет собой процесс перекристаллизации, протекающий в условиях относительно невысоких температур и давлений в результате переноса вещества с исходного материала (шихты) в специально оборудованные фторопластовые корзины.

В качестве исходной шихты для перекристаллизации BaF_2 использовались реактивы следующих квалификаций: "ЧДА", "Для кристаллических и оптических материалов", "Для монокристаллов". Раствор минерализатора КОН готовился

растворением навески реактива КОН квалификации "ЧДА" в определенном объеме дистиллированной воды.

Исходная навеска порошкообразного реактива BaF_2 помещалась в нижнюю зону автоклава типа Б-23 с фторопластовым вкладышем. Далее до уровня диафрагмы заливался раствор-минерализатор КОН и производилось тщательное перемешивание. В средней части автоклава устанавливалась фторопластовая перегородка с отверстиями (диафрагма) для создания перепада температур между верхней и нижней зонами автоклава. После этого автоклав до верха заполнялся щелочным раствором КОН этой же концентрации. В верхней зоне автоклава крепилась фторопластовая корзина с перфорированной поверхностью, в которой во время синтеза накапливались спонтанные кристаллы BaF_2 . Заряженный таким образом автоклав герметично закрывался и помещался в электрическую печь сопротивления с двухсекционным боковым и донным нагревателями. Нужные температуры достигались подачей требуемого стабилизированного напряжения на верхнюю и нижнюю секции нагревателя. Измерение и регулирование температуры в автоклавах проводилось с использованием хромель-копелевых термопар, вводимых в засверленные отверстия в торцах автоклавов. Перепад температур между верхней и нижней зонами автоклава составлял 40-120 °С. В нижней более высокотемпературной части происходит растворение шихты до насыщения раствора фторидом бария. Благодаря конвекционным потокам насыщенный раствор переносится в верхнюю часть, где он оказывается пересыщенным. Это приводит к осаждению спонтанных кристаллов BaF_2 внутри и на стенках корзины. Синтезированные спонтанные кристаллы BaF_2 промываются дистиллированной водой до рН фильтрата 7, после чего проводится их сушка при 40-150 °С, идентификация РФА и упаковка в герметичные пеналы.

В ходе экспериментальных исследований были изучены и установлены следующие технологические закономерности гидротермального синтеза мелкокристаллического BaF_2 . Из трех реактивов BaF_2 квалификаций "ЧДА", "Для кристаллических и оптических материалов", "Для монокристаллов", использовавшихся в качестве шихты, наиболее эффективным для гидротермального синтеза мелкокристаллического BaF_2 является реактив квалификации "ЧДА". При этом получаются кристаллы кубической и кубоктаэдрической формы, прозрачные, размером 0,2...3,5 мм.

Скорость кристаллизации спонтанных кристаллов резко возрастает в области относительно низких концентраций КОН (до 200 г/л) и слабо зависит от последней в концентрированных средах (200-300 г/л). Дальнейшее увеличение концентрации раствора-минерализатора от 300 до 600 г/л не влияет на степень кристаллизации спонтанных кристаллов BaF_2 , которая остается на уровне 90% от массы загружаемой шихты.

Оптимальная исходная навеска шихты BaF_2 составляет 36-44% от объема. Дальнейшее увеличение массы навески исходной шихты затрудняет циркуляцию обедненного раствора-минерализатора из "холодной" зоны автоклава через "горячую", а следовательно, и насыщение раствора-минерализатора свежей порцией BaF_2 , что в конечном итоге замедляет массоперенос и ведет к снижению выхода спонтанных кристаллов.

Было поставлено более 80 циклов по гидротермальному синтезу BaF_2 , в каждом из которых достигался практически 90%-ный выход спонтанных кристаллов от массы загружаемой шихты, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости результатов.

Таким образом гидротермальным методом можно сразу синтезировать крупную мелкокристаллическую BaF_2 для композиционных скантillationных. Кроме того, с точки зрения охраны окружающей среды метод экологически чист, технологический раствор минерализатора можно использовать многократно, шихта расходуется до полного растворения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабин Н.В. Электрон-фотонные калориметры. Свойства материалов для калориметров // Приборы и техника эксперимента. - 1992. - № 6. - С. 8-74.
2. Соколов В.А. Крупнобаритные оптические кристаллы фторидов Са и Ва, их получение и свойства / Тез. междунар. конф. по росту кристаллов. - Т. III. - М., 1980. - С. 205-207.

3. Соколов В.А., Симун Е.А., Синев А.Н. / Крупногабаритные оптические кристаллы фторидов кальция и бария. // Оптико-механическая промышленность. - 1979. - № 5. - С. 30.
4. Яновский В.В., Валбис Я.А., Козма П. Фторид бария. Новые возможности для регистрации ионизирующих излучений. - Спб.: АН СССР; ЛИЯФ, 1989.
5. Growth and properties of scintillating crystal BaF₂ / Jiang Ch., Wei X., Du G. a.o. // Crystal growth. - 1986. - № 1-3. - P. 720-722.
6. Nicoara I., Nicoara D. Bridgmen growth in a shaped graphite furnace // Acta phys. hung. - 1987. - 61. - № 2. - P. 193.
7. Shimizu T., Kubota Sh., Motobayachi T., Ruan J. // IEEE Trans. on Nucl. Sci. - 1986. - № 33. - P. 370.

© В.А. Муханов, В.Л. Соложенко, 1996

В.А. МУХАНОВ, В.Л. СОЛОЖЕНКО

АММОНИЙТЕРМАЛЬНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА

Скорость превращения графитоподобного нитрида бора в кубический относительно низка при давлении ниже 4 ГПа и температуре выше 1100 С. Процесс значительно ускоряется и протекает при более низких давлениях в присутствии традиционных катализаторов превращения графитоподобного нитрида бора в кубический (борнитрида магния, борнитрида лития, нитрида алюминия, диборида магния).

При использовании смесей гексагонального нитрида бора (90%) и перечисленных катализаторов (10%) в присутствии аммиака в количестве 0,2-1 от массы исходной смеси удалось получить кубический нитрид бора при давлении 25-29 ГПа в интервале температур 1000...1100 С со степенью превращения графитоподобной фазы в кубическую 0,9-0,98. В результате реакции образуется желтый порошок кубического нитрида бора с размером частиц от 1 до 50 мк (при прочих равных условиях размер зерен возрастает при снижении давления и увеличении доли аммиака в реакционной массе). Параметры спонтанной кристаллизации кубического нитрида бора в различных системах в присутствии аммиака приведены на рис. 1 [1].

Специальные опыты по оценке возрастания давления в системе, содержащей сжатый газ, за счет термического

расширения показали, что давление возрастает соизмеримо со значениями для твердофазного снаряжения (оценка производилась по известным линиям равновесия "графит-алмаз" и "кварц-коэзит"). Например, при давлении (на холоду) 4,23 ГПа (репер PbSe) в камере УОС-20 с использованием ампулы объемом 0,09 см³, заполненной 20 мг аммиака и 30 мг смеси (BN_{гекс}+MgB₂ - 85: 15 по массе), наблюдается в смеси графита и сплава никель-марганец, расположенных в реакционном объеме над ампулой, образование сростков алмаза. Аналогичный результат имеет место и в случае, когда ячейка полностью снаряжена гомогенной шихтой графит - сплав никель-марганец. При давлении 2,9 ГПа и температуре 1100 в условиях синтеза кубического нитрида бора в среде аммиака происходит превращение аморфного кремнезема в коэзит. Однако порошок α-кварца в коэзит не переходит. На основании этого можно сделать вывод, что давление в реакционном объеме при высокой температуре не превосходит 3,8 ГПа.

Следует отметить, что в контейнерах из пиррофиллита требуемое для получения BN_{куб} давление на 0,4-0,7 ГПа выше, чем в контейнерах из литографского камня. Полученные результаты противоречат общепринятой фазовой диаграмме нитрида бора [4] и хорошо согласуются с диаграммой, рассчитанной в работе [3] (равновесие BN_{гекс} ⇌ BN_{куб} показано на рис. 1, а штриховой и сплошной линиями).

Убыль массы кубического нитрида бора при взаимодействии 117,4 мг BN_{куб} с 39,3 мг Mg в присутствии 718 мг NH₃ в течение 30 мин при 4 ГПа и 1100 С составила 30,7 мг, что свидетельствует о растворимости BN_{куб} в водородонасыщенной фазе аммиака 0,5% (в случае образования Mg₃(BN₂)₂) и 2,2% (в случае образования Mg₃BN₃). При использовании Mg₃N₂ эти значения увеличиваются в 1,5-1,8 раза (разброс обусловлен, по-видимому, недостаточной чистотой Mg₃N₂). Следует отметить, что убыль массы кубического нитрида бора пропорциональна использованному количеству магния (нитрида магния), поэтому рассчитанная эффективная растворимость BN_{куб} в Mg₃(BN₂)₂ в присутствии аммиака составляет 4,84% (растворимость BN_{куб} в расчете на образование Mg₃BN₃ составляет 25,4%). Растворимость BN_{куб} в чистом аммиаке в этих условиях менее 0,1%, а при 8 ГПа и 1500 С равна 4±0,5%.

С целью повышения технологичности в качестве аммиакообразующего вещества для системы BN_{гекс}+MgB₂ использовали безводный гидразин N₂H₄ или его смесь с аммиаком 1:1 (при 0 С 1 вес. часть гидразина растворяет 1 вес. часть аммиака). Однако гидразин чрезвычайно ядовит, что препятствует внедрению усовершенствованной методики.

Для исключения вредных веществ синтез BN_{куб} - фазы осуществлялся из смеси магния с графитоподобным нитридом бора и мочевиной. Кроме того, установлено, что перекристаллизации BN_{гекс} в BN_{куб} способствует присутствие воды. Процесс протекает при давлениях выше 35 кбар и температурах выше 1100 С. Катализатором превращения служит водноаммонийноборкислая смесь, образующаяся по реакции:



В ходе этого процесса образуются мелкие кристаллы BN_{куб} тетраэдрического габитуса (2-3 мк).

Были проведены предварительные эксперименты по изучению взаимодействия аморфного бора и диборида магния с азотом (марки "ч") под сверхвысоким давлением. Методом рентенофазового анализа продуктов взаимодействия установлено, что при давлении 4,2 ГПа и температуре 1200 С образуется турбостратный нитрид бора, а при использовании диборида магния наблюдается также борнитрид магния.

При температуре 1300 С и давлении 4,2 ГПа (репером служит селенид свинца) происходит интенсивное взаимодействие диборида магния с азотом вследствие возникновения жидкой фазы, облегчающей протекание процесса, с образованием борнитрида магния и кубического нитрида бора. Наличие аммиака облегчает процесс взаимодействия в условиях высоких давлений и температур. Аморфный и ромбоэдрический бор реагирует с аммиаком, начиная с 700⁰ С, при давлении 0,2-3,5 ГПа с образованием ромбоэдрического нитрида бора. По данным рентенофазового анализа чистота фазы составляет 98-99%, $a = 2,504 \text{ \AA}$, $c = 10,008 \text{ \AA}$. При более высоких давлениях аммиака (свыше 3,5 ГПа), температурах выше 1100 С и длительных выдержках ромбоэдрический нитрид бора переходит в гексагональный и кубический нитриды бора. Дифрактограмма полученного впервые в чистом виде ромбоэдрического нитрида бора представлена в табли-

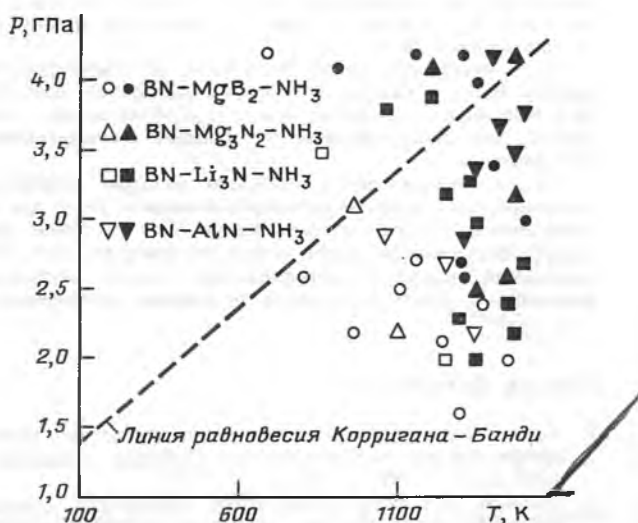


Рис. 1. Кристаллизация кубического нитрида бора в системе BN-NH₃

Номер рефлексов	$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$	hkl
1	3,331	100	003
2	2,120	15	101
3	1,990	15	012
4	1,665	7	006
5	1,640	3	104
6	1,460	3	015
7	1,252	7	110
8	1,172	10	114
9	1,110	4	009

$$a = 2,504 \text{ Å}, c = 10,008 \text{ Å}$$

це. Как показали предварительные исследования, степень трехмерного упорядочения получаемого BN_p обычно составляет 0,7-0,9. Кроме того, эти образцы содержат значительное количество водорода (до 0,1%).

Предварительные оценки показывают, что достаточно одного атома водорода на 1000 атомов бора и азота, чтобы сделать выгодным "ромбоздрическое" (ABC ABC) расположение плоских бороазотных слоев. Однако ромбоздрическая модификация термодинамически неустойчива и переходит в гексагональную при длительной выдержке под высоким давлением в аммиаке. Этот процесс значительно ускоряется в присутствии воды: при 3% воды в реакционной смеси BN_p полностью переходит в $\text{BN}_{\text{гекс}}$ за 3 мин (3 ГПа, 1000 С).

Ромбоздрическая модификация всегда образуется как промежуточная фаза при взаимодействии аммиака с бором или его соединениями (рис. 2, 3), [2]).

Следует отметить, что при низких температурах (менее 800 С) в системах $\text{B}+\text{NH}_3$, $\text{B}_4\text{C}+\text{NH}_3$, $\text{BP}+\text{NH}_3$, MgB_2+NH_3 кристаллизуется неупорядоченный, так называемый мезографитный нитрид бора $m\text{-BN}$ со степенью трехмерного упорядочения от 0,2 до 0,7, при более высоких температурах переходит в $r\text{-BN}$.

Вюрцитный нитрид бора $W\text{-BN}$ перекристаллизовывается при 4 ГПа и 1100 С в аммиаке в смесь графитоподобной и кубической модификаций, а в присутствии традиционных катализаторов переходит полностью в $\text{BN}_{\text{куб}}$, поэтому $W\text{-BN}$ отсутствует на диаграммах кристаллизации $\text{B}+\text{NH}_3$, MgB_2+NH_3 (см. рис. 2, 3). Соединение $r\text{-BN}$ образуется также при термическом разложении боразола $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ и боргидрида аммония в аммиаке при давлениях 1,5-3,5 ГПа и температурах выше 900 С (при более низких температурах велика доля мезографитного BN), причем процесс идет более мягко в присутствии газообразного азота, связывающего выделяющийся водород.

Следует отметить, что кристаллизация кубического нитрида бора может происходить даже при обычном давлении при температуре 900 С в системе $\text{Li}_3\text{N-BN}$. Выкристаллизовывание $\text{BN}_{\text{куб}}$ в виде тетраэдров размером до 20 мк происходит на октаэдрических гранях затравочных кристаллов алмаза или кубического нитрида бора с образованием как параллельных, так и двойниковых (по шпинелевому закону) сростаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соложенко В.Л., Муханов В.А., Новиков Н.В., Р, Т-области образования сфалеритного нитрида бора // Докл. АН СССР. - 1989. - Т. 308. - № 1. - С. 131-133.

Продолжение. Начало см. на стр. 5

тарифом на единицу товара или цену. Пониженные пошлины применяются к государствам, которые предоставляют режим наибольшего благоприятствования, повышенные - к тем, которые отказывают в нем.

Таможенные сборы - дополнительные сборы, взимаемые сверх таможенных пошлин: статистический сбор, марочный сбор, сбор на сохранность и складирование товаров и т.д.

Таможенные тарифы - систематизированный по группам товаров пе-

речь пошлин, взимаемых в данной стране с ввозимых иностранных или вывозимых национальных товаров. Т.т. обычно содержат наименование товаров, единицы обложения товаров пошлинами и ставки пошлин. Наиболее распространены Т.т. на ввозимые товары.

Таможня - государственное учреждение, контролирующее провоз грузов и имущества, в том числе багажа и почтовых отправлений через границу. Т. взимает пошлины и другие сборы с провозимых грузов. Т. обычно находятся в морских и речных портах,

международных аэропортах, пограничных пунктах, железнодорожных станциях, крупных центрах страны.

Таможенные союзы - 1) соглашение двух или нескольких государств об упразднении таможенных пошлин между ними; 2) форма коллективного протекционизма. Объединение стран в Т.с. не означает полного устранения ограничений во взаимной торговле. Сохраняются так называемые нетарифные барьеры (количественные лимиты, ус-

Продолжение см. на стр. 28

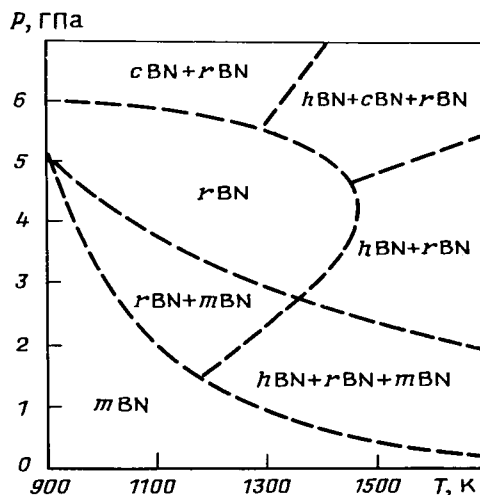


Рис. 2. Кристаллизация полиморфных модификаций нитрида бора при взаимодействии бора с аммиаком в условиях высокого давления

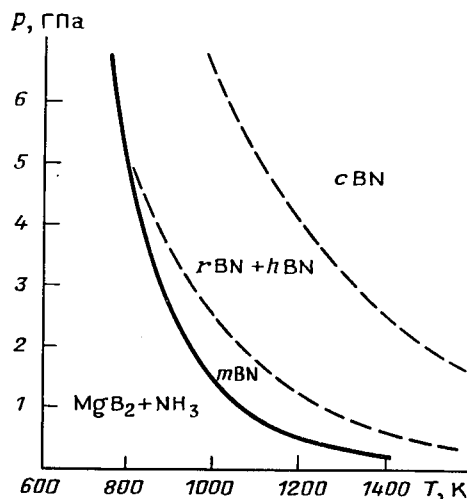


Рис. 3. P, T-диаграмма кристаллизации нитрида бора в системе диборид магния - аммиак

2. Соложенко В.Л., Муханов В.А., Новиков Н.В. Взаимодействие аммиака и азота с бором и его соединениями в условиях высоких давлений и температур // Докл. АН СССР. - 1990. - Т. 312. - № 3. - С. 630-633.
3. Соложенко В.Л. О фазовой диаграмме нитрида бора // Докл. АН СССР. - 1988. - Т. 301. - № 1. - С. 147-149.
4. Corrigan F.R., Bundy F.P. Direct transitions among the allotropic forms of boron nitride at high pressure and temperatures // J. Chem. Phys. - 1975. - V. 63. - № 9. - P. 3812-3820.

© А.Л. Талис, 1996

А.Л. ТАЛИС

ОБОБЩЕННАЯ СИММЕТРИЯ МОДУЛЬНЫХ ТЕТРАКООРДИНИРОВАННЫХ СТРУКТУР

Представление группы $Fd\bar{3}m$ особой системой образующих определяет модуль алмаза M_1 , введенный Н.А. Бульенковым в 1985 г. [1]:

$$Fd\bar{3}m = Fsd\bar{3}m = \{d\bar{3}m\} = \{\bar{3}m \cup_{i=1}^3 \phi_i m\}, \phi_1 = 1, m r_1 = r_1, \\ m \subset \bar{3}m, \quad (1)$$

где r_1 - стартовый атом структуры алмаза $Fd\bar{3}m r_1$.

$$M_1 = \bar{3}m \cup_{i=1}^3 \phi_i m r_1 = \bar{3}m (r_1 \cup \phi_2 r_1 \cup \phi_3 r_1) - \text{объединение трех орбит группы } \bar{3}m, \text{ состоящее из 14 атомов структуры алмаза: } |M_1| = 6+6+2=14.$$

Группа $\bar{3}m$ определяется как группа симметрии пустого шара (шара Делоне) в алмазе, с центром которого мы совмещаем систему координат. Орбита $\bar{3}m r_1$ - (гексацикл) кресло, расположенное на поверхности пустого шара. Определение M_1 позволяет рассматривать структуру алмаза и как F-решетку модулей:

$$Fd\bar{3}m r_1 = FM_1 = \{a+b/2, a+c/2, b+c/2\} M_1. \quad (2)$$

$$\text{Три атома: } \cup_{i=1}^3 \phi_i r_1 = r_1, \cup \phi_2 r_1, \cup \phi_3 r_1 - \text{принадлежат } \langle 110 \rangle - \text{цепочке алмаза, группой симметрии которой является стержневая подгруппа } c/2(pnmm)c^{-1/2};$$

$pnmm = \{a+b/2, \{a+b/4\} | m \} \{o | m\}$, $Fd\bar{3}m \not\subset c/2 \in N(Fd\bar{3}m)$, где $N(Fd\bar{3}m)$ - нормализатор $Fd\bar{3}m$ в $E(3)$ - группе всех движений трехмерного евклидова пространства E^3 . Только подгруппа $2/m$ группы $\bar{3}m$ принадлежит $N(pnmm)$, поэтому возможно лишь следующее представление M_1 как объединения частей $\langle 110 \rangle$ - цепочек:

$$M_1 = \bar{3}m \cup_{i=1}^3 \phi_i m r_1 = (2/m \cup_{k=1}^2 g_k m) \cup_{i=1}^3 \phi_i m r_1 = \\ = (2/m \cup_{i=1}^3 \phi_i r_1) \cup (2/m \cup_{l=1}^4 \phi_l r_1), \quad (3)$$

где $g_1 = \phi_1 = 1$, $2/m \subset \bar{3}m \ni g_2$; $\phi_i, \phi_l \in \bar{F}d\bar{3}m$.

Если части цепочек восстановить до целых $\langle 110 \rangle$ -цепочек, то мы получим $\langle 110 \rangle$ - канал K_1 структуры алмаза:

$$K_1 = pnmm \cup_{k=1}^2 g_k c/2(pnmm)c^{-1/2} r_1 = 2/m V_1 \cup 2/m V_2, \quad (4)$$

состоящий из четырех $\langle 110 \rangle$ -цепочек, эквива-

лентных относительно группы $Fd\bar{3}m$ и не эквивалентных (две цепочки типа V_1 , две - V_2) относительно ее подгруппы $pnmm$. Эта неэквивалентность (обусловленная редукцией по подгруппе) проявляется в том, что группой симметрии атома цепочки $V_1 (k=1)$ в $pnmm$ является группа $mm2$, а атома цепочки $V_2 (k=2)$ - m . Таким образом, в K_1 (только в K_1 , а не во всей структуре алмаза) атомы V_1 имеют попеременно 2 или 4 связи, а V_2 - по 3 связи. Каждая $\langle 110 \rangle$ -цепочка в структуре алмаза принадлежит четырем К-каналам, при этом в двух из них она V_1 , а в двух - V_2 [5].

"Продолжив" уравнение (2), получим представление структуры алмаза в виде двумерной гексагональной решетки каналов:

$$Fd\bar{3}m r_1 = FM_1 = PK_1 = P[pnmm \cup_{k=1}^2 g_k (c/2(pnmm)c^{-1/2}) r_1], \quad (5)$$

где $F = P \times r$, $P = \{a+c/2, b+c/2\}$.

Если провести отображение $\Psi: pnmm \rightarrow mm2$ цепочки в точку, а тип цепочки определять представлением $D(g_i) = V_1, D(g_2) = V_2$, то K_1 отобразится в декорированный ромб, у которого вершина обозначает цепочку, а тип ее (V_1 или V_2) обозначает черный или белый цвет одной (в углу 60°) или двух (в углу 120°) точек. Таким образом, при отображении Ψ , $D(g_k)$ структура алмаза отображается в орбиту черно-белых точек группы W -симметрии:

$$Fd\bar{3}m r_1 \xrightarrow{\Psi, D(g_k)} P6mm^{(w)}(V_1, r_1), k=1, 2, \quad (6)$$

где $P6mm^{(w)} = Ps6mm^{(w)} \leftrightarrow P6mm$; $6mm^{(w)}$ - группа Виттке-Гарридо, определяемая разложением

$$6mm^{(w)} = mm2 \cup_{k=1}^2 g_k m, m \subset mm2, mm2 - \text{подгруппа симметрии } 6mm^{(w)} [4].$$

Если $\langle W_i | g_i \rangle \in 6mm^{(w)}$, то

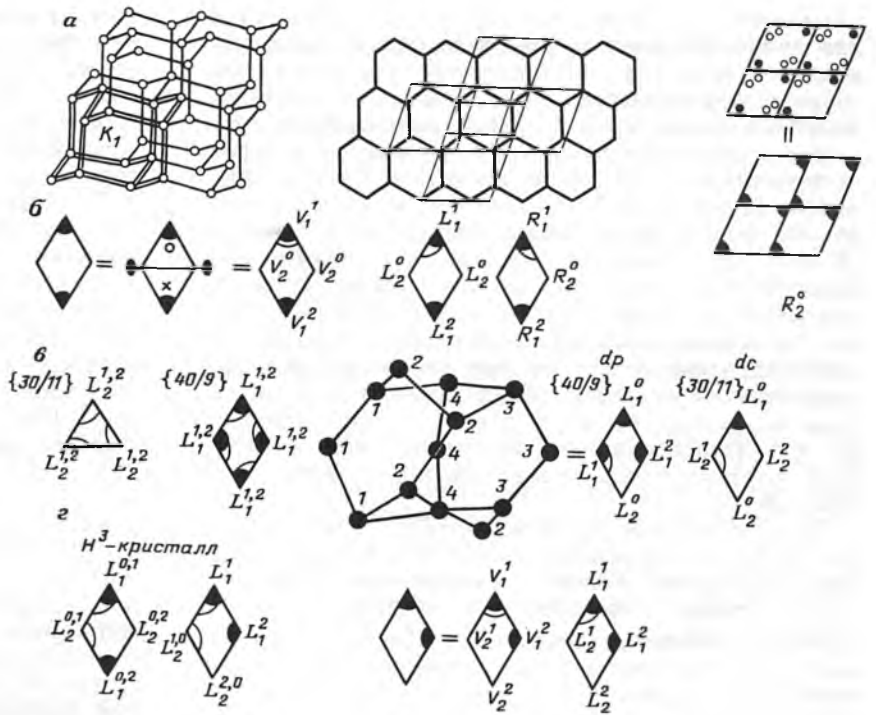
$$\langle W_i | g_i \rangle (V_1, r_1) = (W_i V_1, g_i r_1) = (V_k, r_1), \\ k=i=1, 2, \quad (7)$$

где значения k_i зависят от g_i . Для удобства изображения вместо черных точек мы будем зачернять угол ромба, а вместо белых точек оставлять его незачерненным (рис. 1).

В работе [5] показано, что политоп $\{240\}$ является прафазой для алмазоподобных структур, однако вопрос о строении $\{240\}$ как объединения цепочек, подобных $\langle 110 \rangle$ -цепочкам алмаза, оставался открытым. Видно, что (левый) политоп $\{240\}$ объединяет геликоиды $\{30/11\}$, каждый из которых после проектирования в E^3 объединяет три цепочки. Каждая цепочка представляет собой орбиту (левой) оси 10_1 (следовательно, имеет группу симметрии $p10_1$) и каждый атом в ней имеет по три связи. Напоминаем, что связи считаются лишь по отношению к данному геликоиду $\{30/11\}$; в политопе $\{240\}$ все атомы имеют по четыре связи. Очевидно, что данная цепочка может быть получена в результате "закручивания" влево цепочки V_2 , поэтому обозначим ее L_2 . Правую цепочку мы будем обозначать R_2 .

Рис. 1. Полигоны, представляющие каналы (осевые подструктуры) модульных тетракоординированных структур:

a - "эволюция" структуры алмаза в декорированную гексагональную решетку; каждая вершина обозначает $\langle 110 \rangle$ -цепочку алмаза, тип (1 или 2), которой в канале определяется зачерненным или пустым углом при этой вершине; модуль алмаза M_1 выделен двойными линиями; *b* - представление декорированными ромбами канала K_1 алмаза и соответствующих ему каналов в хиральных алмазоподобных структурах; тонкая дуга обозначает наличие двойной оси, отображающей друг на друга односторонние цепочки; *в* - представление декорированными полигонами (выпрямленных в E^3) осевых подструктур политопа $\{240\}$ и подструктур, возникающих из них в результате отрицательной диспирации, дисклинации вдоль оси; изображен модуль $\{40/9\}^{dp}$, в котором двойная ось проходит через цепочки 2 и 4; *г* - представление (выпрямленных в E^3) каналов H^3 -кристалла и лонсдейлита декорированными ромбами; жирная дуга означает, что двойная ось (проходящая через цепочки L_1^1 и L_2^1) отображает друг на друга цепочки разных типов



Можно показать, что геликоид $\{40/9\}$ политопа $\{240\}$ возникает при соединении двух цепочек одного геликоида $\{30/11\}$ с двумя цепочками другого. При этом в каждой из четырех цепочек геликоида $\{40/9\}$ атомы имеют поочередно по 2 и 4 связи, т.е. являются цепочками типа L_1 :

$$\begin{aligned} \{30/11\}U\{30/11\}' &= \{L_2UL_2UL_2\}U\{L_2UL_2UL_2\}' = \\ &= L_2U\{L_2UL_2UL_2'UL_2'\}UL_2' = \\ &= L_2U\{L_1UL_1UL_1\}UL_2' = L_2U\{40/9\}UL_2'. \quad (8) \end{aligned}$$

При отображении уравнения (6) структура алмаза, определенная в E^3 , отображается в E^2 . Политоп $\{240\}$ определен в S^3 (трехмерном пространстве постоянной положительной кривизны, т.е. на трехмерной сфере), поэтому для него отображение, соответствующее уравнению (6), должно быть на S^2 . Если провести отображение $\varphi: p10_22 \rightarrow 511$, то L -цепочка отобразится в вершину икосаэдра; при этом $\{30/11\}$ будут соответствовать 3, а $\{40/9\}$ - 4 вершины икосаэдра (рис. 2). Данному отображению соответствует икосаэдрическая группа Виттке-Гарридо Y^W , определяемая разложением $Y = U D_3g_n C_3$, что $n=1$

подтверждает вывод [6] о том, что совместное распространение икосаэдрического и тетраэдрического порядка в E^3 возможно лишь вдоль тройной оси икосаэдра (подгруппы симметрии C_3). Вдоль пятерной же оси икосаэдра (т.е. вдоль L -цепочки) это распространение ограничено Т-узлом [5] (27-атомным кластером, представляющим собой "конденсацию" четырех модулей $\{30/11\}$).

На рис. 2 Т-узлу соответствует 7 вершин икосаэдра, определяющих 2 геликоида $\{30/11\}$ и 2 - $\{40/9\}$ с общей вершиной. Таким образом, существует хотя бы одна L -цепочка, являющаяся L_2 в двух геликоидах $\{30/11\}$ и L_1 в двух $\{40/9\}$. При совмещении двух цепочек в модуль $\{40/9\}$ и $\{30/11\}$, состоящих из 14 атомов [5], эти модули образуют триплет [2] из $20=14+14-5-$

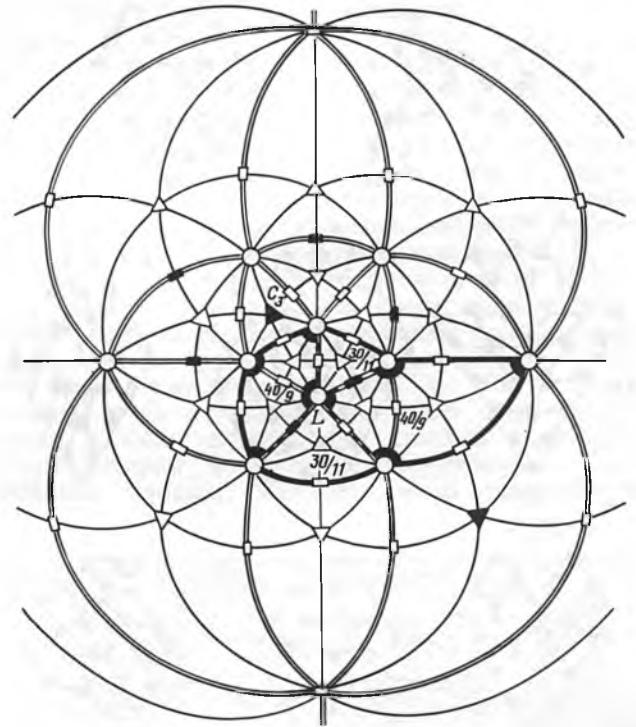


Рис. 2. Представление Т-узла на стереографической проекции икосаэдра:

выходы пятерных, тройных и двойных осей обозначены кружками, треугольниками и прямоугольниками. Выход пятерной оси представляет L -цепочку в Т-узле; ее тип ($\{30/11\}$ и $\{40/9\}$) определяется пустым или зачерненным углом. Элементы подгруппы симметрии D_3 в группе Виттке-Гарридо Y^W

($Y = U D_3g_n C_3$) зачернены. Границы Т-узла - 6 сплошных $n=1$

линий между выходами пятерных осей; модуля $\{30/11\}$ - две пунктирные и одна сплошная; $\{40/9\}$ - две пунктирные и две сплошные, триплет (объединения модулей $\{30/11\}$ и $\{40/9\}$) - две пунктирные и три сплошные

-3 атомов. В работе [2] триплет определяется как "универсальный кирпич всех параметрических структур воды", из которого собраны различные гидраты периодических биополимеров (например, линейная форма РНК с триплетным кодом и др.).

Итак, сборка структуры и в алмазе, и в спроектированной в E^3 части политопа {240} подчиняется одним и тем же правилам, а модуль алмаза M_1 может быть трансформирован в модуль {30/11}. Это означает возможность сборки алмазоподобных структур, которые варьируются от алмазных до геликоидов политопа {240} [3]. Так как развертка икосаэдра может быть получена из гексагональной сетки, то все эти подструктуры, представляющие собой объединения $n = 3, 4, 5$ цепочек, могут быть представлены разбиениями E^2 на декорированные полигоны, все n вершин которых принадлежат гексагональной сетке (рис. 3).

Такое разбиение E^2 будет отображаться на себя группой W -симметрии (не обязательно типа Виттке-Гарридо) $P6mm^{(W)}$ изоморфной $P6mm$, и, следовательно, определив все группы $P6mm^{(W)}$, удовлетворяющие условиям сборки, можно априори определить все симметрично возможные алмазоподобные структуры.

Можно показать, что для тетракоординирован-

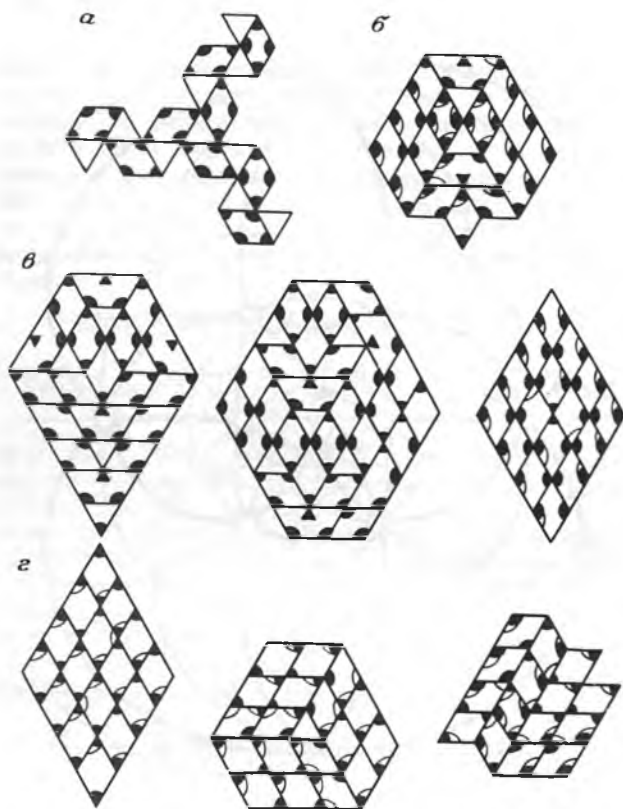


Рис. 3. Представление тетракоординированных структур декорированными полигонами:

a - представление фрактала Бульенкова [5], возникающее при отображении декорированной икосаэдрической развертки (рис. 2) в гексагональную сетку. О фрактальном характере структуры, отображаемой в E^2 , свидетельствуют разрывы, которые исчезают при отображении на S^2 . Дуги не показаны. *b* - алмазоподобная структура, "затравкой" для которой служит Т-узел. *в* - алмазоподобные структуры из осевых подструктур, определяемых политопом {240}. Дуги показаны лишь на последнем рисунке). *г* - алмазоподобные структуры из осевых подструктур, определяемых H^3 -кристаллом и политопом {240}

ных кристаллов из трехмерного пространства H^3 (постоянной отрицательной кривизны) существуют те же условия сборки из $L(R)$ -цепочек, что и для политопа {240}. Поэтому все вышеизложенное справедливо и для них. Следовательно, в алмазоподобных структурах возможны и геликоиды, спроектированные из H^3 -кристаллов.

В геликоидах, спроектированных из S^3 , H^3 (или возникающих в результате введения дисклинации, диспирации вдоль оси исходного геликоида) цепочки одного типа могут быть связаны двойной осью, лежащей в плоскости изображения. Такие цепочки мы будем обозначать посредством верхнего индекса у символа цепочки и дополнительной дугой в углу соответствующего полигона (см. рис. 1). Например, K_1 будет представлен как $K_1 = V_1^1 UV_1^1 UV_2^2 UV_2^2$; возникающий из него при отрицательной диспирации (левый) геликоид {1} $K_1^H = L_1^1 UL_1^1 UL_2^2 UL_2^2$; (левый) геликоид {30/11} $= L_1^2 UL_1^2 UL_2^2 UL_2^2$; {40/9} $= L_1^2 UL_1^2 UL_1^2 UL_1^2$; Геликоид, возникающий из {30/11} в результате отрицательной дисклинации - {30/11}^{dc} $= L_1^1 UL_2^2 UL_2^2$, и т.д. На симметричном уровне учет этой дополнительной неэквивалентности цепочек приведет к замене группы W -симметрии $P6mm^{(W)}$ изоморфной ей группой двойной W -симметрии $P6mm^{(W_1, W_2)}$:

$$\langle W_{1i}, W_{2i} | \phi_i \rangle (L_i, r_i) = [(W_{1i}, W_{2i}) L_i, \phi_i r_i] = (L_i^R, r_i), \quad (9)$$

где $m = m_i = 0, 1, 2$; $(1, 2)$; $k = k_i = 1, 2$; $\langle W_{1i}, W_{2i} | \phi_i \rangle$ - элемент группы $P6mm^{(W_1, W_2)}$ изоморфной $P6mm$; значения k_i и m_i зависят от нагрузок W_{1i} и W_{2i} , определяемых ϕ_i [4].

Примеры тетракоординированных структур, представленных как орбиты группы $P6mm^{(W_1, W_2)}$, приведены на рис. 3.

В заключении сформулируем выводы:

1. Алмазоподобные структуры (сборка которых из цепочек осуществляется по определенным правилам) могут быть представлены декорированной 2-мерной гексагональной сеткой, отображаемой на себя группой, кратной W -симметрии, изоморфной $P6mm$.

2. Отображение (частей) этой сетки на S^2 , H^2 позволяет расширить класс отображаемых алмазоподобных структур до более широкого класса тетракоординированных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бульенков Н.А. Модель диспирационной алмазоподобной структуры (ДААС) и значение возможности образования микровключений ДААС в бездислокационном кремнии // Докл. АН СССР. - 1985. - Вып. 284. - С. 1392-1396.
2. Бульенков Н.А. О возможной роли гидратации как ведущего интеграционного фактора в организации биосистем на различных уровнях их иерархии // Биофизика. - 1991. - Вып. 36. - 4.2. - С. 181-242.
3. Бульенков Н.А., Талис А.Л., Самойлович М.И., Цинобер Л.И. Алмазные материалы в рамках модульного подхода / Тез. докл. V конфер. "Перспективы применения алмазов в технике и электронике". - М., 1995. - С. 5-12.
4. Копчик В.А. Теоретико-групповые методы в физике реальных кристаллов и теории структурных фазовых переходов // Теоретико-групповые методы в физике. - Т. 1. - М.: Наука, 1980. - С. 368-381.
5. Талис А.Л. Тетракоординированные структуры в рамках модульного подхода // Тр. II междунар. конфер. Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". - Александров. 1995. - С. 117-144.
6. Yasushi Ysh. Propagating local positional order in tetrahedrally bonded systems // Techn. Rept. ISSP. - 1987. - А. - № 1881. - P. 1-38.

В.Г. БАЛАКИРЕВ, В.А. ЛАПТЕВ,
А.В. ПОМЧАЛОВ

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ГРАНЕЙ {100} И {111} МОНОКРИСТАЛЛА СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Продукт синтеза алмаза, содержащий также и металл-растворитель, с целью технологического обогащения подвергается дроблению и химической обработке [1]. При этом производится очистка поверхности кристаллов алмаза, но одновременно удаляются реликтовые характеристики процесса его роста. С целью сохранения картины роста кристаллов было использовано механическое извлечение алмаза из окружающих его оболочек металла и графита.

Применение электронной микроскопии для изучения поверхностей таких зерен алмаза позволило обнаружить тонкие особенности микрорельефа основных граней алмаза: {100} и {111} [4]. Исследование проводилось с помощью платиноугольных реплик с экстракцией. Кристалл алмаза кубооктаэдрического габитуса вдавливался в пластик, предварительно размягченный в ацетоне, таким образом, чтобы поверхность изучаемой грани была на одном уровне с поверхностью пластика. Реплика отделялась с помощью желатины.

На рис. 1 изображена поверхность грани {100} кристалла алмаза. Многочисленные криволинейные параллельно расположенные линии одинаковой формы не являются царапинами на поверхности кристалла, а представляют собой царапины на самой реплике. Они образовались вследствие того, что присутствующие на поверхности грани частички очень высокой твердости размером 0,05-0,2 мкм в процессе отделения реплики прочертили на ней параллельные траектории

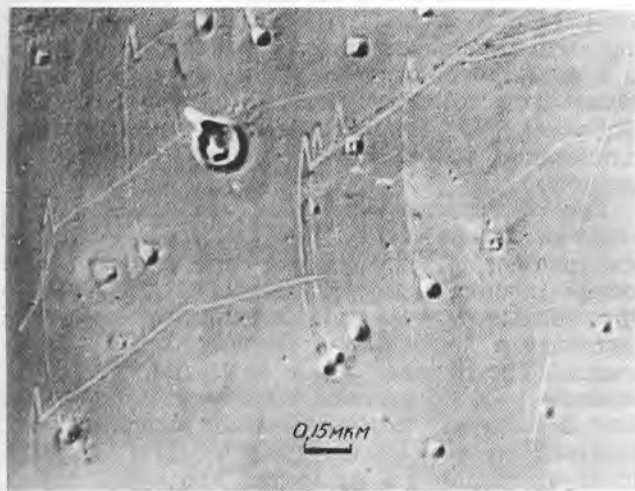


Рис. 1. Траектории следов от твердых частиц на платиноугольной реплике, отделенной от грани {100} синтетического алмаза

одинаковой формы. Вначале предполагалось, что частички являются субмикроскопическими кристалликами алмаза. Однако в дальнейшем были изготовлены реплики с экстракцией (рис. 2, врезка вверху справа) и от частичек методом микропучковой дифракции были получены микродифракционные картины (рис. 2, врезка внизу слева). Размытые кольца на электронограмме принадлежат платиноугольной реплике, а точечные рефлексы - субмикрорекристаллу, расположенному в центре квадратной ямки. По точечной электронограмме, хотя на ней и отсутствуют некоторые рефлексы, можно установить, что субмикрорекристалл относится к кубической или тетрагональной сингонии с одним из межплоскостных расстояний $d_{100} = 2,18 \text{ \AA}$ (ASTM).

Выявленные особенности морфологии кубической грани алмаза характерны преимущественно для кристаллов, полученных в титансодержащей ростовой среде на основе Ni и Mn. Ранее [3] нами было установлено, что такие алмазы содержат в приповерхностном слое включения карбида титана (с $d/n\lambda = 2,49$ и $2,16 \text{ \AA}$), выделения которого наблюдались и вблизи каверн на гранях кристаллов. Не исключено также образование карбидов других металлов, участвующих в процессе синтеза.

Таким образом, в соответствии с анализом имеющихся данных можно полагать, что частички, обнаруженные на поверхности грани {100} алмаза и оставившие на реплике царапины, являются субмикрорекристаллами карбида титана.

Кроме частичек карбида титана на грани куба наблюдаются также ямки размером $> 1 \text{ мкм}$ с частичками и "пустые" ямки. Присутствие указанных деталей микрорельефа, которые могут располагаться статистически равномерно или в виде округлых скоплений и дорожек, является особенностью грани {100} синтетического алмаза.

Интересный случай морфологии и ориентировки ямок представлен на рис. 2. Ямки двухъярусные, первый ярус имеет форму пирамиды с квадратным основанием, стороны которого расположены строго параллельно ребрам $[0\bar{1}1]$ и $[0\bar{1}\bar{1}]$. Ямки второго яруса плоскостонные, имеют форму оснований в виде произвольных сечений тетраэдра, среди которых встречаются геометрически правильные: квадрат, равнобедренная трапеция и

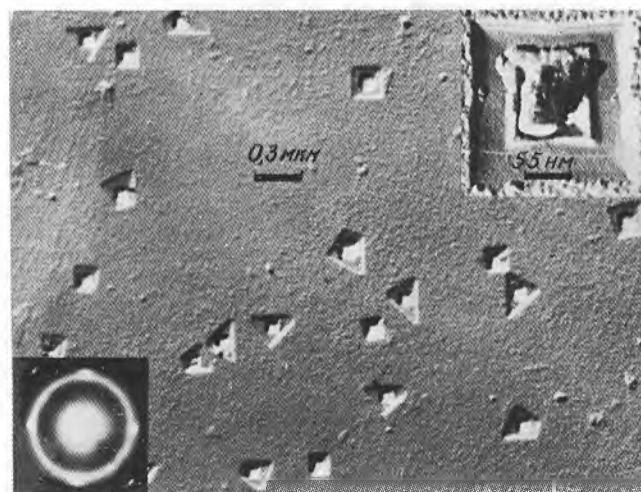


Рис. 2. Ямки и частицы на грани {100} алмаза

равносторонний треугольник. Кроме того, эти ямки ориентированы: одна из сторон проекции тетраэдра расположена параллельно одному из ребер $\{01\bar{1}\}$ или $\{0\bar{1}1\}$ кристалла алмаза.

Для объяснения необычной морфологии ямок субмикронных размеров на грани $\{100\}$ синтетического алмаза можно предложить два варианта: во-первых, карбид титана (или карбиды других металлов, кристаллизующиеся в кубической гранецентрированной решетке) образует микрокристаллы тетраэдрического габитуса [5]; во-вторых, микрокристаллы карбидов оказывают дальнедействующее (на расстояние до 1 мкм) влияние в форме тетраэдрического распределения некоторого потенциала на алмазную поверхность, где они располагаются.

На грани $\{100\}$ образуются многочисленные зародыши карбидов титана. При этом происходит локальное травление алмаза в точках расположения зародышей и возникают ямки первого яруса. Увеличение размера микрокристаллов сопровождается появлением у них граней тетраэдра (как правило, зародыши кристаллов имеют округлую изометрическую форму) и потенциала в форме тетраэдрической конфигурации. При произвольном расположении зародышей карбидов на грани $\{100\}$ и при соответствующем транспорте алмазного углерода к микрокристаллам, ямки получают форму произвольных сечений тетраэдра и небольшой разворот одной стороны в направлении одного из наиболее близких ребер: $(100)/(111)$, $(100)/(1\bar{1}1)$, $(100)/(1\bar{1}\bar{1})$, $(100)/(11\bar{1})$. Приведенное выше объяснение необычной конфигурации ямок на грани $\{100\}$ мы предлагаем в качестве предварительного, возможно, существуют другие объяснения.

Основным типом микрорельефа грани $\{111\}$ является ступенчато-зубчатая поверхность (рис. 3), изученная ранее с помощью электронной и оптической интерференционной микроскопии [6].

Ступени в виде зубцов расположены параллельно ребрам $\langle 100 \rangle$; их высота варьирует от 0,1 мкм до 5-10 нм. При значительном отклонении поверхности грани $\{111\}$ алмаза от кристаллографической плоскости $\{111\}$ ступени тесно примыкают друг к другу, располагаясь в виде эшелона (см. рис. 3). Если грань алмаза $\{111\}$ под оптическим микроскопом очень плоская, то на уровне электронной микроскопии ступени

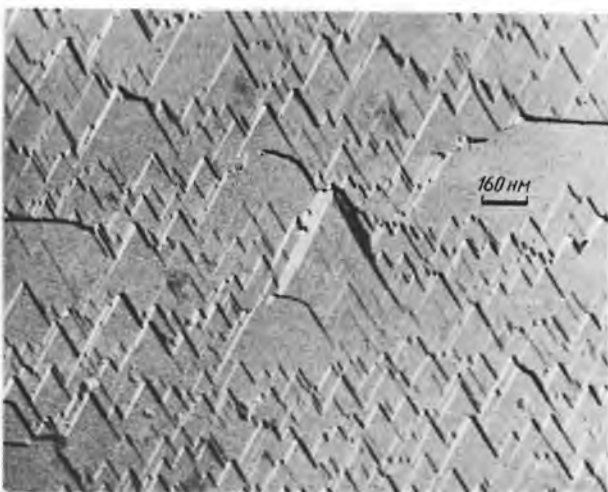


Рис. 3. Типичный микрорельеф грани $\{111\}$



Рис. 4. Фигуры роста графитовой пленки на грани $\{111\}$ алмаза

имеют наименьшую высоту и удалены друг от друга на некоторое расстояние. Встречаются участки, на которых ступени неразличимы (не разрешены?). На таких участках присутствуют плоскодонные ямки глубиной 10-100 нм в форме тригонов.

При выращивании алмаза в системе металл - углерод при P, T параметрах, отвечающих области, прилежащей к линии равновесия графит - алмаз, кристаллы на заключительном этапе процесса из-за неконтролируемого и плавного снижения давления могут подвергнуться условиям слабого растворения их поверхности. При этом процесс растворения происходит сравнительно медленно, что обеспечивает проявление различного характерного микрорельефа на разноименных алмазных гранях. В этих же условиях в реакционном объеме может происходить и интенсивный рост монокристаллов графита [2], которые располагаются как в объеме металлического расплава, так и по границе металл - алмаз. На грани $\{111\}$ кристалла алмаза, выращенного в условиях равновесия графит - алмаз также наблюдаются тригоны (рис. 4) и псевдогексаны (рис. 5). Однако, в этом случае тригоны и псевдогексаны представляют собой усеченные пирамиды высотой 0,2-0,5 мкм. Области с подобным типом микрорельефа иногда отделяются от кристалла алмаза в виде тонкой корочки и фиксируются на репликах с экстракцией. По микродифракционным изображениям, полученным от этих корочек, установлено, что точечные рефлексы принадлежат графиту.

Рис. 5 представляет собой изображение трех смежных граней: $\{111\}$, $\{113\}$ и $\{100\}$. Морфология грани $\{111\}$ обусловлена скульптурой роста тонкой пленки графита, лежащей на алмазе. Ортогональные и псевдоортогональные ямки характеризуют процесс травления грани $\{100\}$ алмаза. Треугольные ямки на грани $\{113\}$, видимому, также связаны с процессом травления. Отсюда следует, что на близко расположенных смежных гранях алмаза $\{100\}$ и $\{111\}$ одновременно протекают два физически противоположных процесса: удаление углерода с грани $\{100\}$ и отложение его на грани $\{111\}$.

Таким образом, электронно-микроскопическое изучение кристаллов синтетического алмаза,

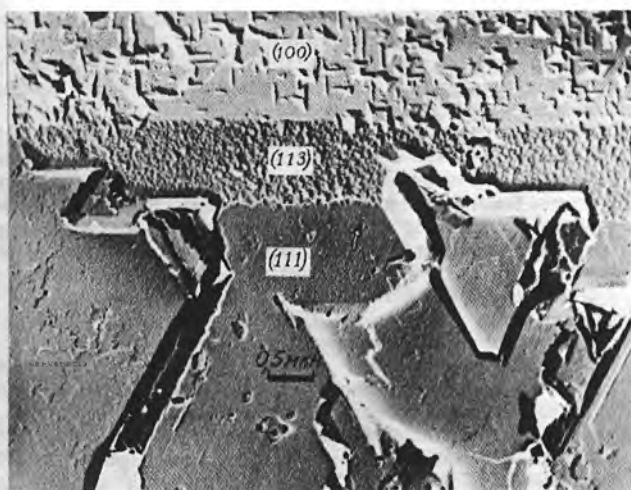


Рис. 5. Морфология поверхностей смежных граней {100}, {113}, {111}

извлеченных из спека с сохранением ювенильных характеристик морфологии поверхностей граней, позволяет выявить неизвестные особенности процесса синтеза кристаллов алмаза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Безруков Г.Н., Бутузов В.П., Самойлович М.И. Синтетический алмаз - М.: Недра, 1976.
2. Влияние сокристаллизации графита на рост монокристаллов алмаза в системе металл - углерод / В.А. Лаптев, А.В. Помчалов, Л.Д. Белименко и др. // Неорганические материалы. - 1983. - Т. 21 - С. 1316-1320.
3. Футергендлер С.И., Хателишвили Г.В., Лаптев В.А. Включения в синтетических алмазах, выращенных в системе Ni - Mn с легирующими добавками // Алмазы. - 1974. - Вып. 1 - С. 4-8.
4. Электронномикроскопическое исследование монокристалльных кварцевых волокон / В.Г. Балакирев, В.П. Бутузов, Л.И. Цинобер и др. // Кристаллография - 1971. - Т. 16 - В. 2 - С. 368-393.
5. Irving S.M., Walker P.L. Interaction of evaporated carbon with metal substrated // Carbon. - 1967. - V. 5. - N 4. P. 399-402.
6. Moore M. Optical studies diamond and their surfaces: a review of the late Tolansky's work // The properties of diamond. - Academic Press, 1979. P. 246-277.

© А.А. Майер, И.Г. Савинова, 1996

А.А. МАЙЕР, И.Г. САВИНОВА

ЕЩЕ РАЗ О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МОНОАЛЮМИНАТА ИТТРИЯ

Настоящая работа посвящена изучению вопросов, связанных с проблемами отжига и охлаждения в процессе роста кристаллов моноалюмината иттрия из расплава с целью получения крупных кристаллов $YAlO_3$ высокого качества, используемых в квантовой электронике.

Моноалюминат иттрия - одно из трех соединений, образующихся в системе $Y_2O_3-Al_2O_3$. Наиболее однозначно определены условия образования и области устойчивости моноклинной ($Y_4Al_2O_9$) и гранатовой ($Y_3Al_5O_{12}$) фаз. Сведения

об условиях образования и устойчивости $YAlO_3$ противоречивы (Бондарь И.А. и др., 1983).

Рассмотрим вопрос температурной зависимости устойчивости моноалюмината иттрия и определим режимы отжига (охлаждения) выращенных из расплавов монокристаллов $YAlO_3$.

Кристаллы моноалюмината иттрия очень чувствительны к термическим ударам при быстром охлаждении. (Богдасаров Х.С. и др., 1975). Поэтому отжиг и режим охлаждения монокристаллов $YAlO_3$ играют огромную роль в получении кристаллов моноалюмината иттрия высокого качества. Охлаждение только что выращенных методом вертикально направленной кристаллизации монокристаллов $YAlO_3$ со скоростью до 300 град/ч позволяет получить их практически без включений фазы $Y_3Al_5O_{12}$, без трещин и двойников. В частности, выращенные методом Чохральского монокристаллы моноалюминатов редкоземельных элементов и иттрия размерами $(15-20) \times (80-120)$ мм² охлаждали в инертной атмосфере со скоростью 80-150 град/ч [2].

Китайские исследователи [3] установили, что в методе Чохральского только охлаждением в вакууме со скоростью менее 100 град/ч можно добиться получения монокристаллов $YAlO_3$ высокого качества без замутненности и двойников.

Режим (температура и длительность) отжига должен быть связан с термической стабильностью $YAlO_3$. Однако в этом вопросе не все однозначно. Оказывается, термическая устойчивость моноалюмината иттрия зависит от того, является ли образец поли- или монокристаллическим материалом [2].

Поликристаллические образцы $YAlO_3$ при температурах выше 1100 °С разлагаются:



причем наибольшая степень разложения не превышает ~ 50% при 1400 °С.

Напротив, монокристаллические образцы даже после 40-суточной выдержки в температурном интервале 1100-2000 °С не обнаружили никаких признаков разложения. Даже плавление не вызывает разложения $YAlO_3$, о чем свидетельствует фазовый анализ закаленных после плавления образцов.

Таким образом, в работе [2] отмечается, что $YAlO_3$ в виде поликристаллических образцов во время отжига (охлаждения) разлагается гораздо быстрее, чем монокристаллы $YAlO_3$. По нашему мнению, такое различие вполне естественно, так как наличие в первом случае развитой трехмерной сетки границ между зернами $YAlO_3$ способствует гетерогенному зарождению новых кристаллических фаз, образующихся при разложении $YAlO_3$ по реакции (1).

Поэтому поликристаллические образцы должны вести себя по-разному в зависимости от размеров зерен: чем они крупнее, тем медленнее разлагается $YAlO_3$. По этой же причине чем совершеннее кристалл, тем он должен быть более термически стабилен, тем медленнее он разлагается.

Изучая отжиг поликристаллов $YAlO_3$, авторы работ [2] заметили, что степень разложения поликристалла $YAlO_3$ увеличивается (по-видимому, с ростом температуры), однако в пределах исследованных температур (1000-1650 °С) не превышает 50% (при 1400 °С), т.е. с ростом температуры до 1400 °С она увеличивается до 50%, а затем либо уменьшается, либо остается постоянной. Интересно, почему при 1400 °С степень разложения максимальна и не превышает 50%? На этот вопрос можно ответить, изучив зависимость координации алюминия от температуры.

При твердофазном синтезе в системе $Y_2O_3-Al_2O_3$ моноалюминат иттрия $YAlO_3$ (к.ч. Al=6) образуется независимо

от состава шихты уже при 1100 °С, а иттрий-алюминиевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$ (к.ч. Al=4 и 6) - только при 1250-1400 °С (Нейман А.Я. и др., 1980). Это означает, что при данной температуре ион алюминия стремится координировать не только 6 (как в $YAlO_3$), но и 4 иона кислорода (в структуре $Y_3Al_5O_{12}$). Меньшая степень разложения $YAlO_3$ при 1650 °С можно объяснить тем, что при температуре выше 2000 °С четверная координация алюминия переходит в шестерную [1].

Иными словами, способность алюминия переходить из шестерной координации в четверную возрастает от 1100 к 1400 °С, а затем постепенно уменьшается и при температуре выше 2000 °С существует только шестерная координация алюминия. Этим, вероятно, объясняется максимальное разложение $YAlO_3$ при 1400 °С.

То, что степень разложения не превышает 50% при 1400 С, можно объяснить тем, что при более низких температурах в системе идет синтез моноалюмината иттрия, который с повышением температуры до 1400 С начинает разлагаться по реакции (1). Равновесие прямой и обратной реакции дает, по-видимому, степень разложения, равную 50%.

Наиболее удачной следует признать температуру отжига $YAlO_3$ - 1400 С, когда образуется стабильное соединение $Y_3Al_5O_{12}$, а шестерная координация алюминия кислородом наименее стабильна. Отжигать кристаллы следует при высоких (близких к температуре плавления) температурах, когда устойчива шестерная координация алюминия кислородом. Чем совершеннее и крупнее кристалл, тем устойчивее он при отжиге.

Обобщив известные результаты отжига [2, 3], мы пришли к заключению: для избежания замутненности и появления двойников в кристалле необходимо охлаждать кристалл $YAlO_3$ от температуры кристаллизации ($T_{кр}$) до 1400 С со скоростью менее 50 град/ч, а затем ускорить охлаждение до комнатной температуры со скоростью 80-150 град/ч.

Опыты с целью отработки режимов послеростового отжига кристаллов показали, что наиболее благоприятны следующие скорости охлаждения кристаллов, полученных методом горизонтально направленной кристаллизации: от $T_{кр}$ до 1400 С - 50-35 град/ч, от 1400 до комнатной температуры - 120-90 град/ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартынов В.П. Особенности кристаллизации сложноабсидных соединений системы $Y_2O_3-Al_2O_3$ // Получение и свойства кристаллов. - № 17. - Харьков: ВНИИмонокристаллов, 1986. - С. 157-168.
2. Термическая устойчивость ортоалюминатов редкоземельных элементов иттриевой подгруппы / Бондарь И.А., Ширвинская А.К. и др. // Докл. АН СССР. - 1979. - Т. 246. - № 5. - С. 1132-1136.
3. Growth and characterization of high - quality Nd^{3+} : YAP laser crystal / Li Gansheng, Shi Zhenzhu, Guo Xibin a.o. // Crystal Growth. - 1990. - V. 106. - № 4. - P. 524-531.

© Б.Н. Колодиев, 1996

Б.Н. КОЛОДИЕВ

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОБЪЕМНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ СЛЮДЫ

В публикациях по исследованию изменений электропроводности σ слюд с изменением температуры не нашли отражения разнообразия и все особенности этих зависимостей. В работах [1, 5, 8, 9, 11] и других представлены температурные зависимости проводимости синтетического фторфлогопита, демонстрирующие возрастание или отсутствие изменений в значениях σ при повышении температуры от комнатной до 870 К [1], 973 К [8, 9], 1023 К [5], 1050 К [11]. В работе [3] говорится об аномальных изменениях электропроводности искусственной слюды (ИС) с изменением температуры в интервале 290-993 К. Однако авторы этой работы приводят зависимости $\sigma(T)$ с пилообразными значениями, т.е. последовательным чередованием резкого увеличения и уменьшения проводимости при колебании температуры. Причиной таких аномалий могут быть недостатки методики измерения, связанные, например, с несовершенством автоматической записи тока при изменении температуры. Кроме

того, измерения [3] проводились в условиях непрерывного воздействия постоянного электрического поля на образец при повышенных температурах, т.е. в условиях твердотельной электролитической диффузии в образце. Как известно, это приводит к необратимому изменению состава и свойств образца, который после электролитического про-

цесса (электролиза) не идентичен исходному. Важны и различия во времени выдерживания образца под электрическим полем непосредственно перед измерением σ , поскольку эти различия приводят к различию условий получения измеряемых значений σ .

В наших экспериментах по измерению температурных зависимостей удельного объемного сопротивления ρ фторфлогопита в постоянном электрическом поле вышеуказанные факторы были исключены. В определенных температурных интервалах результаты показывают увеличение ρ при нагревании. Образующиеся при этом температурные максимумы ρ или минимумы σ могут иметь место не только в интервале от комнатных температур до 560 К, но и при более высоких T . По характеру зависимости $\rho(T)$ в интервале $\sim 550-930$ К фторфлогопиты условно можно разделить на три типа.

У слюд первого типа в этом диапазоне не отмечается смены знака температурного коэффициента удельного объемного сопротивления [6]. У них в диапазоне $\sim 528-738$ К наблюдается прямолинейный участок хода $\lg \rho$ ($10^3 \cdot T^{-1}$). Начиная с температуры ~ 738 К наклон прямой $\lg \rho(T^{-1})$ увеличивается, а выше 755 К наблюдается пологий ход $\lg \rho(T^{-1})$ в виде ступеньки. Изредка встречаются образцы, для которых в интервале $\sim 473-1042$ К наблюдаются классические экспоненты $\lg \rho(T^{-1})$.

У фторфлогопитов второго типа область уменьшения электропроводности при нагревании обнаруживается при температуре около 625 К.

К слюдам третьего типа относятся фторфлогопиты, у которых аналогичная, но сильнее проявляющаяся аномалия имеет место при более высоких температурах - в пределах 690-877 К, а в основном в интервале 717-826 К. Здесь наблюдается большой максимум в зависимости $\lg \rho$ от T^{-1} . Он характерен для большинства фторфлогопитов нормального состава, проявляется у фторфлогопитов с примесями Cs, Rb, Ti, V и др. Наличие данной аномалии, особенно характерной для узкой области 823-863 К, было отмечено для искусственной слюды в [3]. Этот эффект отмечен и в [7].

Вопрос о природе носителей тока в слюдах всегда был дискуссионным. Авторы работы [10] отметили, что в литературе отсутствует однозначная трактовка природы процессов электропереноса в кристаллах слюд в слабых полях. Однако, думается, по этому вопросу можно высказаться и вполне однозначно, основываясь на экспериментальных результатах, изложенных в различных работах, в частности, в серьезном исследовании Р.М. Гольда [4].

Использование метода Тубандта и других исследований природных слюд позволили автору [4] прийти к выводу, что электропроводность слюд в слабых электрических полях при температурах 773-1373 К имеет ионный характер и до 973 К обусловлена подвижными ионами натрия, входящего в виде изоморфной примеси в структуру слюды. Ответственность ионов Na^+ за электропроводность фторфлогопита при повышенных температурах предполагалась еще в работе [6]. Выше 973 К носителями заряда в слюдах являются [4] ионы K^+ и, возможно, ионы октаэдрического слоя, аналогично точке зрения Ф.С. Закировой (1964). На зависимости электропроводности слюд от температуры сказываются явления поляризации OH_n -группировок, формирование объемного заряда [4,

6, 10], процессы удаления различных видов воды из кристаллов слюд при их нагревании.

Исходя из типа носителей заряда, нужно, по-видимому, рекомендовать при синтезе слюд исключить возможность захвата растущим кристаллом примесей натрия, поскольку ионы Na^+ , обладая большой подвижностью, ухудшают электрические свойства данного минерала.

Существенное влияние на абсолютную величину электропроводности слюдяных образцов оказывают, в связи с заметным содержанием в них воды, способ и температура предварительной термической обработки, например, при металллизации при проведении электрических измерений и изготовления конденсаторов.

В разных работах по исследованию объемного сопротивления синтетического фторфлогопита в зависимости от температуры, воздействия облучения и т.д. приводятся заниженные цифры ρ . Разные методики имеют различные погрешности измерений электрических характеристик, однако эти различия не должны превышать разумных значений. Значение ρ выраженного во ВНИИСИМСе фторфлогопита (называвшегося часто искусственной слюдой) было занижено при измерениях [2] не на несколько десятков процентов, как считали авторы, а, по нашему мнению, на четыре порядка и составляло $6,2 \cdot 10^6$ Ом·м при 873 К. Заниженные

Таблица 1

Электроды	ρ (Ом·м) образцов фторфлогопита при комнатной температуре и при $E = 210 \text{ кВ} \cdot \text{м}^{-1}$
Серебряная паста, нанесение при комнатных температурах	$1,3 \cdot 10^{14}$
Платиновая паста, вжигание при $T = 1113 \text{ К}$	$5,9 \cdot 10^{14}$
Серебряная паста, вжигание при $T = 728 \text{ К}$	$4,9 \cdot 10^{15}$

Таблица 2

T, К	ρ (Ом·м) образцов фторфлогопита с Pt-электродами, выращенных	
	методом спонтанной кристаллизации	на затравке
1073	$5,0 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^8$
1173	$1,3 \cdot 10^8$	$3,7 \cdot 10^7$
1273	$9,3 \cdot 10^7$	$7,8 \cdot 10^6$
1373	$2,8 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^6$
1473	$7,9 \cdot 10^5$	-

значения ρ фторфлогопита объясняются, очевидно, техническими несовершенствами установки, собранной для измерений σ слюды в процессе облучения быстрыми нейтронами.

Полученные нами значения удельного объемного сопротивления фторфлогопита, синтезированного во ВНИИСИМСе, при разных температурах приведены в табл. 1, 2.

Проводившееся нами изучение воздействия ионизирующей и корпускулярной радиации на σ фторфлогопита выявило при всех температурах в интервале 300-910 К повышение удельного объемного сопротивления облученной искусственной слюды, аналогично тому, как это было отмечено В.И. Подплетневым и Э.А. Подплетневой (1979) для природных кристаллов мусковита и флогопита при облучении электронами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аснович Э.З., Забырина К.И., Колганова В.А., Тареев Б.М. Электроизоляционные материалы высокой нагревостойкости. - М.: Энергия, 1979.
2. Влияние реакторного облучения на электрические свойства ряда электроизоляционных материалов. / А.С. Айтхожин, Ю.Г. Дегальцев, Ш.Ш. Ибрагимов и др.: Препринт. - М., 1979.
3. Воробьев А.А., Сальников В.Н. Электромагнитное излучение и изменение электропроводности образцов мусковита при отделении слабосвязанной воды // Изв. вузов. Физика. - 1977. - № 1. - С. 27-33.
4. Гольд Р.М. Изучение электрофизических свойств слюд для обоснования методов определения их абсолютного возраста. Дисс. канд. т.н. - Томск, 1970.
5. Драник К.С., Капустина Г.А., Сергеев-Бобр А.А., Тимохина И.В. Некоторые свойства синтетической слюды при высоких температурах // Тр. ИРГИРедмета. Технология добычи и обработки руд. - 1965. - Вып. 12. - С. 403-411.
6. Колодиев Б.Н. Электропроводность монокристаллов фторфлогопита // Электронная техника. Материалы. - 1970. - Вып. 1. - С. 129-131. (Сер. 14).
7. Колодиев Б.Н., Аникин И.Н., Колодиева С.В. Электрофизические процессы в кристаллах $\text{KMg}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]\text{F}_2$. Всес. научн. конф. "Физика диэлектриков", 1-3 декабря 1982 г. Тез. докл. - Баку. 1982. С. 63-65.
8. Лейзерзон М.С. Синтетическая слюда. - М.-Л.: Госэнергоиздат, 1962.
9. Нагревостойкий миканит на основе искусственной слюды / В.И. Калитвянский, В.А. Колганова, Н.И. Насонова и др. // Электронная техника. Материалы. - 1969. - Вып. 2. - С. 89-93. (Сер. 14).

10. Подплетнев В.И., Подплетнева Э.А. Природа электропроводности слюд. Деп. в ВИНТИ. - № 7449. - В 85. - Томск. - 1985.
11. Татэ И., Китадзима К., Даймон Н. Выращивание кристаллов фторфлогопита методом Стокбаргера и температурная зависимость их электрического сопротивления // Коге какаку дзасси. - 1968. - Т. 71. - № 7. - С. 976-980.

© Б.Н. Колодиев, 1996

Б.Н. КОЛОДИЕВ

О РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТОРФЛОГОПИТА

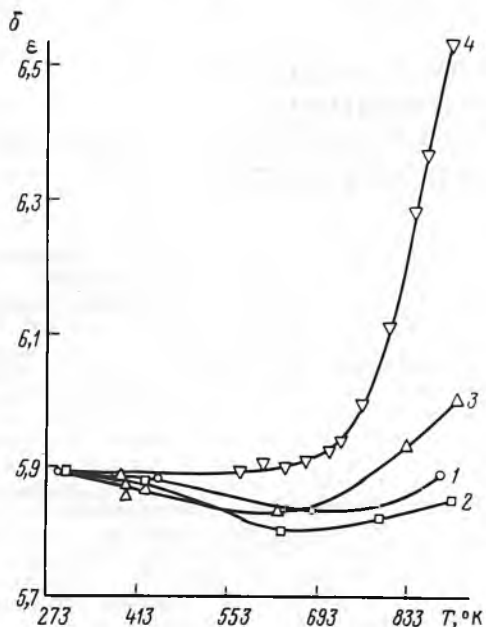
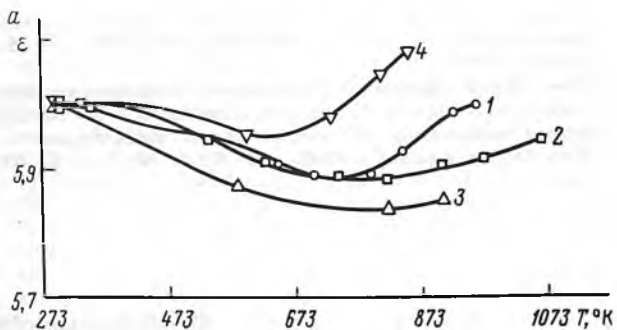
В современных условиях большое значение приобретают материалы, стойкие к радиационному воздействию и ввиду этого способные при облучении обеспечивать бесперебойную работу аппаратуры, в которой они применяются. Одна из разновидностей синтетических слюд - фторфлогопит - является термостойким диэлектриком, к тому же обладающим очень малыми диэлектрическими потерями. Определение стойкости такого ценного материала к различным видам излучений представляет большой интерес для радиационной техники. Нами изучалось остаточное воздействие γ -радиации и облучения электронами на диэлектрические характеристики фторфлогопита, синтезированного методом спонтанной кристаллизации. Для получения γ -радиации использовался источник ^{60}Co мощностью 1000-1200 Р/с. Из литературы, рассматривающей влияние указанных видов облучения на диэлектрические свойства фторфлогопита, можно назвать только работу О.И. Шмида и др.*, в которой сделан вывод, что диэлектрическая проницаемость указанной искусственной слюды в интервале температур ~ 300 -550 К не изменяется при облучении гамма-нейтронным потоком плотностью $1,7 \cdot 10^{12}$ н/см $^2 \cdot$ с (поток $3,2 \cdot 10^{16}$ н/см 2)*.

Образцами для наших измерений служили пластины, ориентированные перпендикулярно оси Q^* , электрический контакт между электродами и образцом обеспечивался нанесением на поверхности образца платиновой пасты (температура вжигания около 1100 К). Для определения измененной диэлектрической проницаемости (ϵ) фторфлогопита после γ -облучения проводились измерения электрической емкости образцов на частотах 12-1400 кГц с точностью порядка 0,2%.

Результаты показали следующее. С ростом интегральной дозы γ -облучения фторфлогопита наблюдается уменьшение его диэлектрической проницаемости. (Это согласуется с данными работы И.В. Тимохина и др.*). При этом прослеживается тенденция к усилению эффекта радиационно-стимулированного уменьшения ϵ с повышением частоты измерения. Так, увеличение дозы облучения от $3,1 \cdot 10^8$ до $6,3 \cdot 10^8$ Р приводит к уменьшению ϵ на 0,7 и 0,4% на частотах 1,4 МГц и 12 кГц соответственно. С увеличением дозы облучения возрастает частотная дисперсия диэлектрической проницаемости фторфлогопита. Например, емкость образца порядка 340 пФ после воздействия γ -облучения при дозе $1 \cdot 10^8$ Р в диапазоне от 12 до 1400 кГц уменьшается

* Шмид О.И., Костюков Н.С., Талызин В.В., Холоденко Г.Я. Электроизоляционные свойства слюды при воздействии гамма-нейтронного излучения // Электротехнич. промышленность. - 1975. - Вып. 4(57). - С. 15-17 (Сер. Электротехнические материалы).

* Исследование радиационной стойкости синтетического фторфлогопита / И.В.Тимохина, Г.А.Капустина, Б.Н.Колодиев и др. // Тез. докл. Всес. конф. (IV межвуз. конф.) по впр. сегнетоэлектричества и физики неорган. диэлектриков. - Днепропетровск, 1966, с. 179-180.



Влияние γ -облучения на температурный ход диэлектрической проницаемости фторфлогопита:
частота: а - 1,4 МГц; б - 12 кГц; 1 - необлученная слюда; 2 - после дозы облучения $1 \cdot 10^9$ Р; 3 - $1 \cdot 10^7$ Р; 4 - $5 \cdot 10^7$ Р

на 0,5%, а при дозе $4,3 \cdot 10^8$ Р это уменьшение составляет 0,8%.

Из измерений в температурном интервале стало видно, что при невысоких температурах после доз $1 \cdot 10^6$ и $1 \cdot 10^7$ Р степень уменьшения ϵ с ростом T возрастает по сравнению с исходным образцом, а степень последующего роста снижается. После облучения дозой $5 \cdot 10^7$ Р степень понижения ϵ при нагревании уменьшается, а на частоте 12 кГц отрицательный температурный коэффициент ϵ не наблюдается совсем (см. рисунок). При этом область быстрого роста $\epsilon f(T)$, сопутствующая релаксационному максимуму $\text{tg} \delta = f(T)$, смещается к низким температурам.

Влияние облучения электронами на ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg} \delta$) фторфлогопита определялось с использованием прецизионного моста 1620-А с чувствительностью $1 \cdot 10^{-6}$ по $\text{tg} \delta$ и точностью определения емкости не хуже 0,01%. Electrodes на слюдяные пластины наносились

вжиганием из серебряной пасты при $T = 748$ К. Измерения проводились на частоте 10 кГц при комнатной температуре и при напряженности электрического поля около $10 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$.

После облучения электронами 0,35-1 МэВ (дозы $10^6 - 10^8$ рад) и 8 МэВ (дозы 10^5 и 10^6 рад) зафиксировано увеличение $\text{tg} \delta$ и ϵ синтетической слюды. Повышение дозы до 10^7 рад при облучении фторфлогопита электронами с энергией 8 МэВ, как правило, приводит уже к уменьшению $\text{tg} \delta$ (иногда на порядок величины) и ϵ . Исключение составили образцы фторфлогопита без дефицита калия (суммарное содержание калия и натрия в таких образцах составляло 1 ф.е.). При воздействии на эти образцы электронного облучения 8 МэВ дозой 10^7 рад наблюдался еще незначительный рост ϵ при отсутствии изменений $\text{tg} \delta$.

Положительный инкремент $\text{tg} \delta$ после различных доз облучения электронами изменяется для различных образцов (с электродами разного качества) от 20 до ~70%. Но поскольку исходные величины тангенса угла потерь с указанными электродами очень малы (0,00003-0,00010), то и после радиационного возрастания абсолютные значения $\text{tg} \delta$ остаются на уровне, характерном для высококачественных электроизоляционных материалов. Степень пострadiационного увеличения или уменьшения электрической емкости (C) образцов укладывается в диапазон 0,01-0,2% от исходных значений C .

Переходя к краткому обсуждению приведенных данных, нужно отметить, что при воздействии на слюду ионизирующих излучений (гамма-квантов, электронов) в ней одновременно и взаимосвязанно происходят различные радиационные процессы. Возрастание диэлектрических потерь и проницаемости слюды после облучения и, в частности, при увеличении энергии электронов и поглощенных доз излучений обусловлено двумя основными причинами. Во-первых, плотность слюды после облучения из-за расширения кристалла и удаления из его решетки OH_n -группировок уменьшается незначительно. При таком "разрыхлении" и ослаблении связей кристаллической решетки, облегчающем процессы релаксации, естественно, должны увеличиваться диэлектрические потери, а также за счет усиления ионной поляризации будет возрастать диэлектрическая проницаемость. Во-вторых, облучение вызывает отрыв электронов, процессы ионизации. Вызванное ею увеличение подвижности целочленных ионов способствует усилению поляризации и росту $\text{tg} \delta$.

Уменьшение $\text{tg} \delta$ и ϵ фторфлогопита при возрастании дозы излучения, например, выше 10^6 (или 10^7) рад при постоянной большой (8 МэВ) энергии электронов может быть объяснено тем, что облучение, действуя на слюду как термический отжиг, приводит к удалению из образца значительной части содержащейся в нем воды разных типов, в результате чего уменьшается вклад ориентационной поляризации диполей Н-ОН в общую поляризацию слюды. Кроме того, в результате облучения в слюдах происходит окисление железа. При этом в связи с увеличением положительного заряда и уменьшением радиуса иона Fe его поляризуемость падает, поскольку связь между внешними электронными оболочками и ядром катиона усиливается. Поэтому вызываемое радиацией изменение валентного состояния $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ во фторфлогопите также способствует уменьшению его рассматриваемых диэлектрических параметров.

Таким образом, для диэлектрических потерь и проницаемости синтетической слюды установлено два вида изменений противоположного знака после воздействия излучений на кристаллы, но эти изменения крайне незначительны и характеризуют высокую радиационную стойкость фторфлогопита.

В заключение благодарю профессора М.И. Самойловича за внимание к работе.

Продолжение. Начало см. на стр. 5, 19

ложение таможенных формальностей, требований санитарно-карантинного характера и т.д.).

Тарифные ограничения - система таможенных тарифов, затрудняющая ввоз или вывоз определенных товаров в различных странах, во многих случаях имеющая дискриминационный ха-

ракт по отношению к иностранным конкурентам.

Октура - ввозные пошлины, взимаемые у городских застав при ввозе потребительских товаров.

Бонификация - 1) надбавка к цене товара, качество которого выше предусмотренного договором стандарта; 2) возврат налогов, взысканных с экспортных товаров с целью повышения

их конкурентоспособности; 3) система оплаты товаров, использующая различные виды премирования всех участников движения товаров: поставщиков - за качество товаров, срочность поставки, продавцов - за качество проданного товара, покупателей - за размеры покупок и т.п. Размер воз-

Продолжение см. на стр. 40

В.А. МОРОХОВ

СТАТИСТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПРИ ПОДСЧЕТЕ ЗАПАСОВ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ С ВЫСОКИМ УРОВНЕМ ИЗМЕНЧИВОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Процедура вычисления количества запасов руды и полезных компонентов в контурах блоков методами, по сути директивно ставшими традиционными (среднего арифметического, блоков, разрезов), представляет собой алгоритм, сформированный на основе разработок старшего поколения исследователей (Н.И. Трушков, 1931, 1935; Г.О. Чечотт, 1932; П.К. Соболевский, 1932; А.М. Журавский, 1932; А.С. Попов, 1932; А.С. Золотарев, 1936; В.И. Красников, 1937; Н.В. Барышев, 1937; В.М. Крейтер, 1937; Н.В. Володомонов, 1939; К.Л. Пожарицкий, 1947; В.И. Смирнов, 1950; А.П. Прокофьев, 1950, 1953; А.А. Якшин, 1954 и др.). Последовательность его реализации изложена в методических руководствах и учебных пособиях, а громадный опыт использования - в многочисленных сборниках и отдельных статьях. Часть статей содержит оценки значительных погрешностей подсчета запасов (ПЗ) руды и металла, полученные при сопоставлении с результатами эксплуатации и свидетельствующие о низкой эффективности используемых статистических (численных) решений (Д.А. Зенков, 1956; В.И. Бирюков, 1959, 1967; Е.К. Киевленко, 1963; В.И. Кузьмин, 1967, 1978; И.Д. Коган, 1969, 1971, 1974; А.П. Прокофьев, 1967; А.М. Прерис, 1978; В.А. Викентьев, И.А. Карпенко, М.В. Шумилин, 1988 и др.). Во многих работах содержатся предложения и разработки по совершенствованию используемого математического аппарата, по мнению их авторов, улучшающие оценки среднечисловых параметров. Но ни одно предложение не нашло практического применения, поскольку не получило признания директивных органов и специалистов. Поэтому современная официальная методология ПЗ рудных месторождений соответствует уровню 50-х годов. Подобное положение не удовлетворяет ни интересы геологической науки, ни интересы практики.

Рассмотрим состояние этой задачи ПЗ с позиций математической логики, теории измерений и системного анализа. Предположим, что некое месторождение разведано с использованием горно-буровой технологии (по В.М. Крейтеру - системой), причем в процессе разведки отобрано N проб "единой геометрии". Следовательно, под эмпирическим элементом структуры модели месторождения можно понимать пробу w со всеми определенными на ней свойствами, а не абстрактный "элементарный" объем. Множество W этих

проб $w \in W$ образует модель запасов месторождения. То есть можно говорить об эмпирической элементаризации объекта, при которой множество W возникает естественным образом в развитии геологоразведочного процесса с установлением единой "геометрии" пробы, причем сам этот процесс с нестрогих позиций может рассматриваться как порождающий это множество [2, 7]. Но будем помнить, что в это множество входит подмножество $W' \subset W$, представляющее собой совокупность проб, полученную в процессе разведки. Таким образом, в общем виде процедура подсчета запасов может рассматриваться как аддитивная операция, сопровождаемая комплексом геологических классификаций, или, иначе, селекцией множества W , где центральную роль играют задачи по установлению отношений. Теоретическое обоснование решения задач подобного типа предложено Ю.А. Ворониным и Ф.А. Усмановым [1, 2, 9].

Представим, исходя из правила аддитивности, структуру модели запасов в виде

$$\bigcup_{i \in I} w_i = W, \quad (1)$$

где w - элемент множества, структурный элемент модели, проба; W - множество всех проб, образующих модель запасов; I - множество всех номеров проб; \cup - знак объединения.

Операции оконтуривания, блокировки и определения количества рудной массы в блоках, по сути, следует рассматривать как единую процедуру "конструктивного определения множества" проб, точнее, построения его целиком. Действительно, при задании единой геометрии пробы, обозначив ее объем через v , а объем блока через V , счетное множество n проб, структурно слагающих модель запасов блока, можно определить из выражения

$$n = V/v. \quad (2)$$

При $v = \text{const}$ модель запасов рудной массы в блоке определится следующим образом:

$$V = \sum_{i=1}^n v_i. \quad (3)$$

Выражения (1) и (3) тождественны. Но определяемые ими модели обладают "плохой" структурой, поскольку в обоих случаях элемент множества (проба) представляет собой одноместный предикат, и их совокупность W' может быть предъявлена для рассмотрения лишь с целью реализации численных решений ПЗ руды. Без установления отношений эквивалентности с их содержательным толкованием на множестве W проб $w \in W$ по свойству "продуктивность" принятие статистических решений по оценке запасов полезного компонента, как правило, приводит к возникновению погрешностей. Для их устранения на каждой пробе помимо ее объема, характеристики вещественного (минерального) состава, использованных ранее для установления отношений при операциях оконтуривания, блокировки и вычисления запасов руды, определим массу материала проб q , продуктивность в полезных

компонентах g , их средние содержания ξ и плотность рудной массы d . Напомним, что лишь v , q представляют собой так называемые "фундаментальные" измерения [7], а g и, тем более, ξ - как правило, опосредствованные (производные) через параметры навески из гомогенизированного материала пробы. Измерения продуктивности проб g могут также рассматриваться как фундаментальные, аддитивные измерения. Действительно, множество $G \subset W$ продуктивностей $g \in G$ позволяет представить модель запасов полезных компонентов следующим образом:

$$\bigcup_{i \in I} g_i = G. \quad (4)$$

Или, что практически то же самое:

$$G = \sum_{i=1}^n g_i, \quad (5)$$

где под n понимается совокупность элементарных продуктивностей всех проб объемом v , структурно образующих блок. При этом подразумевается, что g может быть определено из выражения

$$g_i = v \cdot d \cdot \xi_i = q \cdot \xi_i. \quad (6)$$

На практике ни q , ни тем более g не измеряются. Масса пробы q , равно как и ее объем v , однозначно определяются "единой геометрией", т.е. тройкой измерений (q , v , $d \approx \text{const}$) с определенной долей погрешности. Таким образом, огрубленно принимается, что на множестве предикатов q , v , d , определенных для всей совокупности проб W' , устанавливаются отношения эквивалентности. Влияние этого огрубления на возникновение погрешностей в оценке запасов, очевидно, имеет место, но не столь существенное, оцениваемое отдельными исследователями в первые проценты (А.П. Прокофьев, 1950; И.Д. Коган, 1971; В.И. Кузьмин, 1967; Е.О. Погребичкий и др., 1974 и др.).

При допустимости инвариантности q , v , d установление отношения эквивалентности для g (продуктивности), по сути, представляет собой основную задачу в операциях подсчета запасов. Но, как известно, существующая практика опробования сформировалась исходя из предпосылок экономии средств на разведку. Поэтому практически во всех процедурах ПЗ одним из основных параметров является среднее содержание полезного компонента ξ , величина производная, не обладающая свойствами аддитивности. Продуктивность пробы g , повторяем, представляет в этом случае величину опосредствованную и фактически рассматривается как функция среднего содержания ($g = \xi \cdot q$).

В сложившейся практике классификация проб по свойству ξ обычно ограничивается установлением отношений эквивалентности огрубленно для четырех выделяемых классов проб: меньше бортового, бортового, среднего и значительно больше среднего ("ураганного"). В выборке, характеризующей блок, представлены в основном три последних класса. В результате операций осреднения, в том числе использования приемов по учету ураганных содержаний, происходит установление отношений квазиэквивалентности, т.е. приписывание всем окоцуривающим и находящимся внутри контура пробам значений среднего "вы-

борочного" содержания $\xi(\bar{C})$. В итоге модель запасов формализуется известным выражением:

$$P = V \cdot d \cdot \bar{C},$$

где P - запас полезного компонента в блоке; V - объем блока; d - плотность руды.

В этой упрощенной "интегральной" структурной схеме не предусматривается установление отношений эквивалентности продуктивностей проб с выделением однородных совокупностей, для которых оправданы, эффективны упрощенные, статистические решения, используемые в традиционных методах ПЗ. Она исключает решение задачи перечисления. И, как это очевидно, интегрирование проводится по свойству v , в то время как конструкция модели объекта (блока) представляет собой перечислимое множество по свойству g (4,5).

Модель (4), формализующая запас в блоке по свойству аддитивности продуктивностей проб, отвечает понятию рекурсивной функции. Более того, множества свойств g , в частности, v , q , d , образованные на множестве W' , являются рекурсивно перечислимыми множествами. Из этого следует, что множество W является непустым ($W \neq \emptyset$), а проблема перечисления разрешима по всем фундаментальным измерениям свойств.

Логическим продолжением процедуры классификации проб будет разбиение множества W на семейство множеств, т.е. его представление в виде $\{W_l | l \in L\}$, где L - множество индексов, образовавшихся на измеренных свойствах. В общем виде такое разбиение необходимо привести к выполнению следующих условий:

$$W_l \neq \emptyset, l \in L. \quad (7)$$

$$l \neq l+1 \Rightarrow W_l \cap W_{l+1} = \emptyset; \quad (8)$$

$$\bigcup_{l \in L} W_l = W, \quad (9)$$

где символ \emptyset обозначает пустое множество, \cup - знак объединения, \cap - знак пересечения.

Условие (7) обозначает, что в матрице классификации нет пустых клеток, (8) - ни одна из проб множества W не может "равновероятно" оказаться в разных клетках, (9) - все пробы множества прошли дифференциацию по измеренным свойствам и нашли свою клетку в классификации. При выполнении этих трех условий можно утверждать, что последующие статистические решения обеспечат получение несмещенной оценки запасов с дисперсией, отвечающей природной изменчивости распределения полезного компонента.

Установление отношений эквивалентности на множестве W по свойствам v , q , d решается при блокировке запасов. Основные трудности связаны со свойством g (продуктивностью). Имеющийся в публикациях и отчетах с подсчетом запасов громадный фактический материал по опробованию рудных месторождений позволяет с определенной уверенностью утверждать, что практически каждому объекту свойственна своя изменчивость в распределении полезного компонента. Она проявляется в образовании достаточно устойчивых локальных участков сгущения для некоторых интервалов признака.

Для объектов с более равномерным распределением полезного компонента можно лишь констатировать тенденцию к такой концентрации. Причем визуально выделить такие группы и установить

границы интервалов дискретности достаточно сложно. Кривая, аппроксимирующая распределение содержаний как в натуральном их выражении, так и логарифмов содержаний, многомодална. На основании только такого рассмотрения можно сделать вывод о том, что выборка, как правило, представляет дискретную "смесь" нескольких распределений. Это позволяет рассматривать множество G продуктивностей $g \in G$ (равно как и содержаний) как группу "размытых" множеств [3, 4, 5] с их классификацией. Результатом ее является разбиение множества $G \subset W$ на классы (кластеры), в которых между элементами подмножеств установлены отношения эквивалентности (с доказательством свойств рефлексивности (возвратности), транзитивности (переходности), симметричности. Аналогичная классификация может быть проведена и для средних содержаний. Приведем пример практического решения задачи по структурированию модели запасов с использованием приемов кластерного анализа.

Пример. По завершении этапа разведки золоторудного месторождения произведена блокировка запасов. Один из блоков расположен между двумя штольневыми горизонтами. Его оконтуривает счетное множество W'' из 210 бороздовых проб. Обозначим его через n . Размеры блока $25 \times 50 \times 20$ м, или $25\,000$ м³. Оценка плотности руды по 21 определению составила $2,71$ т/м³. Запас руды в блоке $67\,750$ т. Будем считать, что пробы отобраны с соблюдением единой геометрии с параметрами борозды: длина 1 м, ширина 10 см, глубина отбойки материала 5 см. Таким образом, объем каждой пробы $v = 0,005$ м³, масса $0,01355$ т. Во всех пробах определены содержания золота. Каждое их значение будем считать элементарным событием, опосредствованно определяющим продуктивность g . Упорядоченное построение проб по свойству ξ показывает, что значения этого признака в совокупности n составляют ряд значений от 2,1 до 20 г/т. Обозначим их перечисление следующим образом: $\xi_{2,1j} \dots \xi_{4,2j} \dots \xi_m$ ($j = 2, 1; m$).

Оптимальный вариант кластеризации по свойству ξ с использованием функционала качества разбиения $I(g)$ - 6 кластеров (классов) [3, 4, 5]. При разбиении определялась статистика $p(S_j/\xi) = \frac{n_{ij}}{n}$ - приближенное значение условной вероятности (частота) принадлежности ξ к кластеру S_j (n_{ij} - количество проб в классе, n - объем выборки в целом). При этом будем считать, что справедливы следующие соотношения:

$$\sum_j^m (pS_j/x) = 1; p(S_j/x) \geq 0. \quad (10)$$

Упорядочивание кластеров со средним значением в классе ξ обозначим индексом f ($f = 1, 2, \dots, k$). Таким образом, каждая проба w множества W' , прошедшая процедуру классификации, может быть обозначена как w_{ijf} (проба номер такая-то с j -м содержанием золота принадлежит f -у кластеру).

Назовем множество W' проб $w \in W'$ опробуемым множеством [8] и введем понятие "запас металла опробуемого множества" G' :

$$G' = \sum_i \sum_j^m \sum_f^k g_{ijf}, \quad (11)$$

где g - продуктивность i -й пробы с j -м содержанием, принадлежащая f -му классу.

Приведем выражение (11) в соответствии с измеряемыми на практике свойствами:

$$G' = \sum_i \sum_j^m \sum_f^k v \cdot d \cdot \xi_{ijf} = \sum_i \sum_j^m \sum_f^k q \cdot \xi_{ijf} \quad (12)$$

где q - масса проб.

Разбиение на кластеры позволяет утверждать, что запас G' также может быть классифицирован на шесть классов по принадлежности к ним соответствующих продуктивностей проб, т.е.:

$$G' = \sum_{f=1}^k G'_f = \sum_{i=1}^{n_1} \sum_{j=2}^{m_1} q \cdot \xi_{ij1} + \dots + \sum_{i=1}^{n_k} \sum_j^m q \xi_{ijf}. \quad (13)$$

Из этой трансформации G' следует, что для полученного разбиения справедливы условия (7), (8), (9), т.е.

$$G'_f \neq \emptyset, f \in k; \quad (14)$$

$$f \neq f+1 \Rightarrow G'_f \cap G'_{f+1} = \emptyset; \quad (15)$$

$$\bigcup_{f \in k} G'_f = G'_f. \quad (16)$$

На основании последнего можно утверждать, что запас каждого кластера представляет собой содержательную несмещенную оценку, обладающую минимальной дисперсией (для f -го класса содержаний). Проиллюстрируем это утверждение графически. На рис. 1 приведена гистограмма распределения содержаний золота по 210 пробам, имеющая левостороннюю асимметрию. Следовательно, оценка среднего для всей совокупности проб ($7,3$ г/т) фактически будет занижена или смещена (коэффициент вариации 56%). Здесь же приведена преобразующая это распределение на 6 кластеров прерывистая в интервалах дискретности кривая. Выборки, образующие классы, распределены относительно их центроидов симметрично. В эффективности приведенной классификации визуально можно убедиться, рассматривая рис. 2, где приведен график стандартов S_g оценок сред-

них содержаний ξ в кластерах, аппроксимированной плавной кривой. Для сравнения здесь же очерчен контур поля стандарта S_ξ точечной оценки среднего $\bar{\xi}$ для всей совокупности из 210 проб. Первый график "вписывается" в это поле, в связи с чем преимущества классификации очевидны. Разбиение множества W' проб по свойству ξ позволяет определить важный структурный параметр модели - показатель структуры запасов τ_f :

$$\tau_f = \frac{G'_f}{G'}. \quad (17)$$

Для более полного представления смысловой нагрузки показателя τ подчеркнем, что измерение свойств проб, оценка их результатов и последующая кластеризация могут быть идентифицированы как сложные события. Частоты, определяемые на каждом этапе установления отношений эквивалентности, выполняют функции показателей структуры множества W и, в частности, аддитивной функции запасов. Как следует из формулы (17), τ определяет долю запасов всех проб с j -ми содержаниями (и, соответственно, продуктивностями) в общей конструкции модели место-

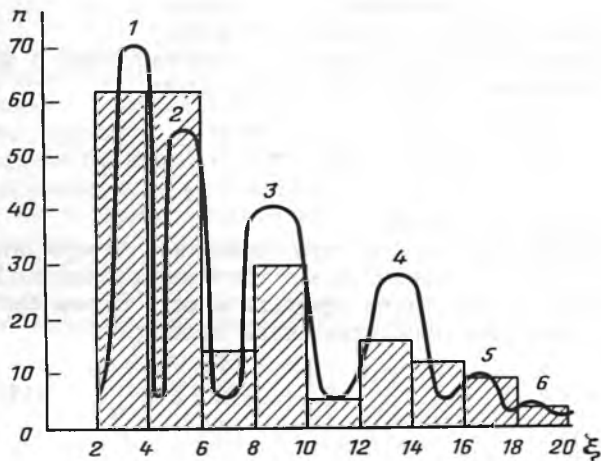


Рис. 1. Гистограмма распределения содержаний золота 210 проб и кривая, аппроксимирующая разделение этой выборки на шесть кластеров: цифры у вершины кривой - номера кластеров

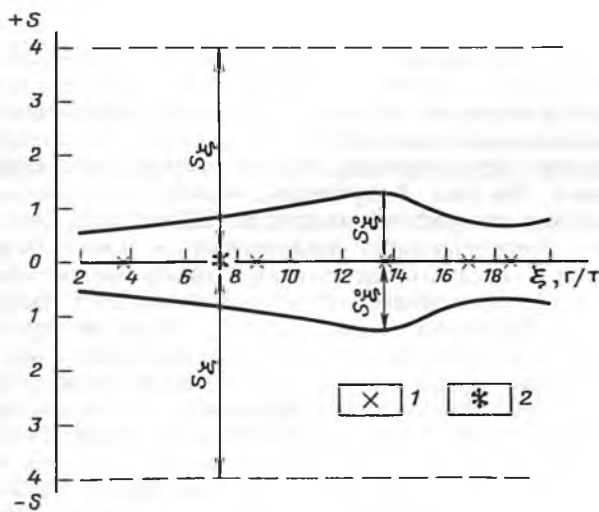


Рис. 2. Аппроксимирующая кривая стандартов оценок центроидов средних содержаний кластеров и поле стандарта оценки среднего S_{ξ}^0 , S_{ξ}^f - для выборки в целом:

1 - центры оценок средних по интервалам группировок; 2 - центр оценки среднего содержания для всей совокупности. По оси абсцисс - содержания золота в пробах (г/т), по оси ординат - стандарты оценок средних, кривые - границы стандарта оценки среднего для всей совокупности

рождения. Подчеркнув, что процедура подсчета запасов рассматривается как аддитивная операция, приведем итоговую формулу:

$$G = \sum_{f=1}^k P \cdot \tau \cdot \xi_f, \quad (18)$$

где G - запасы полезного компонента в блоке, P - запасы руды в блоке, τ - показатель структуры запасов, ξ - среднее интервальное содержание полезного компонента.

$\hat{\xi}$ Среднее содержание по блоку (среднеблочное) $\hat{\xi}$ определяется как результирующее:

$$\hat{\xi} = \frac{G}{P}. \quad (19)$$

Ниже приведен фрагмент подсчета запасов по одному из блоков золоторудного месторождения с использованием принципов системного анализа (см. таблицу) и методом среднего арифметического.

Подсчет методом среднего арифметического: среднее содержание по 210 пробам: $\xi = 7,316 = 7,3$ г/т, $G = 7,3 \times 67\ 750 = 494,575 = 494,6$ кг.

Сопоставление вариантов ПЗ с использованием принципов системного анализа и методом среднего арифметического показывает, что запас металла и среднее содержание по блоку, полученные первым, более чем на 25% превышают их значения, определенные вторым. Различия объясняются прежде всего тем, что оценки параметров, полученные на основании использования статистических решений первого варианта, более объективны и содержательны. Системный подход введением процедуры классификации позволяет учесть реально существующую природную изменчивость, в соответствии с которой структурируется модель запасов. Для выбора оптимального варианта конструкции модели используется мощный критерий - $I(g)$ -функционал качества разбиения, с помощью которого минимизируются дисперсии оценок центроидов в классах ξ_f , среднего по блоку $\hat{\xi}$ и, соответственно, итоговой цифры запасов. В целом процедура численных решений основана на системных представлениях о структуре месторождения, на логике ее элементаризации в процессе разведки. Она позволяет осуществлять многовариантную интерпретацию геологоразведочной информации в автоматизируемом режиме и, кроме того, устраняет как само понятие, так и "проблему" учета ураганных содержаний.

Формуляр подсчета запасов

Исходные данные: масса пробы $q = 0,01355$ т, объем пробы $V = 0,005$ м³, запасы руды в блоке $P = 67750$ т

№ кластера, f	Расчеты по выборке из 210 проб							Расчеты по блоку	
	ξ_f^0	n_{ijf}	$n_{ijf} \xi_f^0$	$p(S_j/\xi)$	$\sum_{f=1}^k q$	$\sum_{i,j}^m g_{ij}$	τ_f	$P \cdot \tau_f$	$P \cdot \tau_f \cdot \xi_f^0$
1	3,6	71	255,6	0,338	0,96205	3,4634	0,1664	11273,6	40584,96
2	5,7	55	291,5	0,262	0,74525	3,9498	0,1898	12859,95	68152,435
3	8,7	42	365,4	0,200	0,56910	4,9512	0,2379	16117,725	140224,208
4	13,6	28	380,8	0,133	0,37940	5,1598	0,2477	16781,675	228230,78
5	16,9	10	169,0	0,048	0,1355	2,290	0,110	7452,5	125947,25
6	18,5	4	74,0	0,019	0,0542	1,0027	0,0482	3265,55	60412,675
Σ		210	1536,3		2,8455		1,00	67750	$G=663,522$ (663,5)

Среднее содержание по блоку $\hat{\xi} = 9,794 = 9,8$ г/т

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронин Ю.А. К математико-логическому освоению геологических классификаций // Геология и геофизика. - 1963. - № 9. - С. 129-133.
2. Воронин Ю.А. Исследование операций при поисках и разведке месторождений полезных ископаемых. - Новосибирск: Наука, 1983.
3. Елисева И.И., Рукавишников В.А. Группировка, корреляция, распознавание образов. - М.: Статистика, 1977.
4. Заде Л.А. Размытые множества и их применение в распознавании образов и кластер-анализе. - М.: Мир, 1980.
5. Классификация и кластер / Под. ред. Дж. Вэн Райзина. - М.: Мир, 1980.
6. Клини С. Математическая логика. - М.: Мир, 1973.
7. Пфанцгаль И. Теория измерений. - М.: Мир, 1976.
8. Родионов Д.А. Статистические методы разграничения геологических объектов по комплексу признаков. - М.: Недра, 1968.
9. Усманов Ф.А. О классификации геологических задач нахождение n -отношений и прогнозирования полезных ископаемых // Прим. математических методов и ЭВМ при поиске полезных ископаемых. - Новосибирск, 1973, С. 8-26.

© Коллектив авторов, 1996

В.Д. ГОЛЫШЕВ, М.А. ГОНИК,
Е.В. ПОЛЯНСКИЙ, В.Б. ЦВЕТОВСКИЙ

ОСОБЕННОСТИ ПОДАЧИ ШИХТЫ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ГЕРМАНОЭВЛИТИНА БЕСТИГЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Реализация предложенного ранее метода выращивания монокристаллов в одномерном тепловом поле в расплаве* связана с необходимостью обеспечения подачи шихты в зону основного нагревателя (рис. 1), ее плавления и поступления в область между этим нагревателем 4 и кристаллом 6, а также удержания постоянного слоя расплава 5 за счет сил поверхностного натяжения. Поскольку в рассматриваемом методе скорость кристаллизации задается постоянной, то количество подаваемой шихты в единицу времени непосредственно влияет на величину диаметра растущего кристалла.

Формирование слоя расплава над кристаллом. Толщина слоя. С точки зрения технологии выращивания кристалла толщина слоя расплава h обусловлена величиной градиента температуры вблизи фронта кристаллизации, которую необходимо обеспечить:

$$\Delta T = (T_2 - T_{пл})/h, \quad (1)$$

где T_2 - температура перегрева расплава. Для многих расплавов, в том числе и $\text{V}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (ВГО), большой перегрев нежелателен, поэтому градиент температуры в значительной мере определяется толщиной расплава.

Минимальная ее величина (1-1,5 мм) ограничена размерами пузырьков, которые образуются в расплаве после плавления шихты, всплывают и постепенно диффундируют вдоль поверхности нагревателя. При меньших величинах слоя расплава пузырьки одновременно касаются и кристалла и нагревателя и просто захватываются на фронте кристаллизации.

Наибольшая же величина слоя расплава определяется силой поверхностного натяжения F расплава, смачивающего

* Golyshev V.D., Gonik M.A. A temperature field investigation in case of crystal growth from the melt with a plane interface on exact determined thermal conditions // Crystal Properties and Preparation. - 1991. - V. 3, 36-38. - P. 623-630.

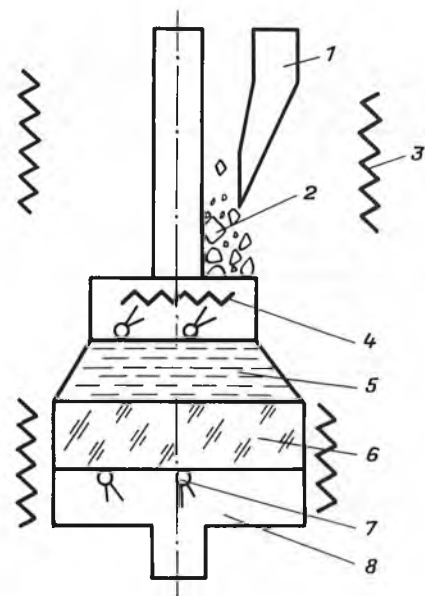


Рис. 1. Схема бестигельного метода выращивания кристалла из расплава:

1 - бункер; 2 - шихта; 3 - фоновый нагреватель; 4 - основной нагреватель; 5 - расплав; 6 - кристалл; 7 - термомпары; 8 - подставка

нагреватель по периметру, способной удержать этот слой h . Предельное значение этой силы в момент отрыва круглого цилиндра от расплава* описывается формулой:

$$F = \pi R^2 g \rho a \sqrt{2} \left[1 - \frac{1}{3\sqrt{2}} \left(\frac{a}{R} \right) \right], \quad (2)$$

где R - радиус нагревателя, g - ускорение силы тяжести, ρ - плотность расплава, a - капиллярная постоянная расплава. Для $R > 40$ мм величина $a/R \ll 1$, поэтому для предельной толщины слоя расплава из выражения (2) может быть получено достаточно точно простое соотношение:

$$h = 2 \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}, \quad (3)$$

где σ - коэффициент поверхностного натяжения. Рассчитанные значения h для некоторых расплавов приведены в таблице.

Предельная толщина слоя жидкости, удерживаемая силами поверхностного натяжения

Вещество	ρ , кг/м ³	σ , Н/м	h , мм
Вода	1000	0,073	5,1
NaCl	1550	0,113	5,5
Al ₂ O ₃	3000	0,670	9,4

Проведенные нами эксперименты по определению предельной величины h для воды и расплава NaCl дали близкие к расчетным значения 4-4,5 мм. Сделать сопоставление для ВГО из-за отсутствия данных о коэффициенте поверхностного натяжения не представляется возможным. Однако в опытах было установлено, что предельная толщина близка к 2-2,5 мм. Это позволяет оценить σ в пределах 0,130...0,200 Н/м, что по порядку величины соответствует данным для оксидов.

Диаметр слоя. При реализации бестигельного метода важно было проверить, существуют ли ограничения на диаметр выращиваемого кристалла, связанные с возможностью поступления питающего расплава в зазор между кристаллом и нагревателем от периферии на все сечение. С этой целью провели испытания на устройстве диаметром 200 мм с зазором 4 мм. В качестве модельной жидкости использовали ва-

* Кунин Л.Л. Поверхностные явления в металлах. - М.: Metallurgizdat, 1955.

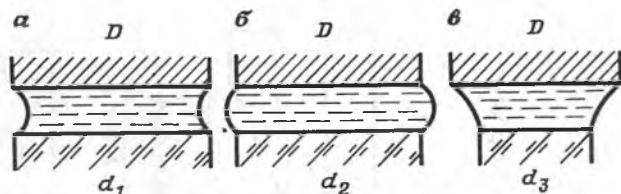


Рис. 2. Зависимость формы мениска питающего расплава от диаметра растущего кристалла:

a, б - диаметры кристалла и нагревателя близки; *в* - наращивание кристалла

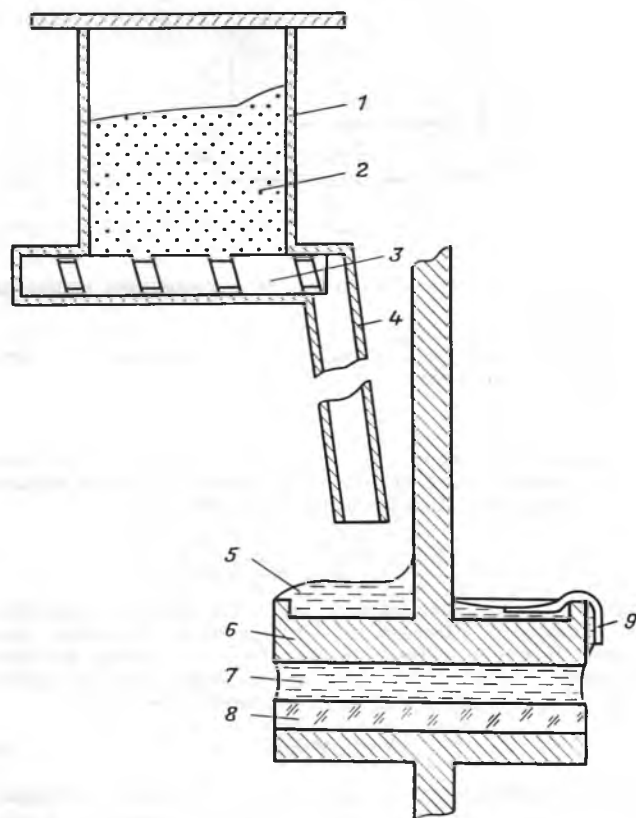


Рис. 3. Схема подачи шихты:

1 - корпус бункера; *2* - шихта; *3* - шнек; *4* - направляющая трубка; *5* - расплавленная шихта; *6* - корпус основного нагревателя; *7* - слой расплава; *8* - кристалл; *9* - дополнительные проволочки

куумное масло ВМ1. Было установлено, что подача масла с одного края приводила со временем к заполнению зазора по всему сечению, но при условии горизонтальной установки дисков.

При выращивании кристалла из расплава плоская граница между расплавом и кристаллом всегда будет горизонтальна, поэтому жестких требований к горизонтальному расположению подставки *8* (см. рис. 1) не предъявляется. Юстировке нагревателя следует уделять особое внимание. Был разработан метод юстировки всего устройства при комнатной температуре на стадии подготовки установки к эксперименту. В зазор между подставкой и нагревателем помещался слой расплава, занимающий 20-30% общего сечения. Положение нагревателя подстраивалось таким образом, чтобы столбик жидкости оказался по центру. Подставка устанавливалась предварительно по уровню. Такой метод применялся нами и при юстировке системы непосредственно перед выращиванием кристалла.

В процессе кристаллизации величина диаметра кристалла *d* является производной величиной от диаметра нагревателя *D*. Если количество питающего расплава постоянно, то и диаметр растущего кристалла постоянен и может отличаться от диаметра нагревателя на небольшую величину, опреде-

ляемую формой мениска (рис. 2). Если мениск вогнутый, то $d_1 < D$, и наоборот, если мениск выпуклый, то растёт кристалл диаметром $d_2 > D$. Таким образом, контроль за подачей питающего расплава можно свести к контролю за формой мениска при сохранении толщины слоя расплава.

Система контроля, как и во многих других методах, может быть построена с использованием датчика массы. Однако если традиционные методы предусматривают взвешивание растущего кристалла, то при использовании предлагаемого метода целесообразно взвешивать только слой расплава. При этом датчик массы, как и обычно, расположен сверху. Фактически "взвешивается" не слой расплава, а измеряется сила поверхностного натяжения слоя расплава. Поскольку эта сила определяется непосредственно величиной периметра, по которому расплав смачивает нагреватель, то чувствительность предлагаемой схемы может быть достаточно велика. Причем, как показали опыты, проводимые с вакуумным маслом ВМ1 при комнатной температуре, измеряемая датчиком массы сила поверхностного натяжения слоя жидкости имеет экстремум (максимум) при изменении формы мениска от вогнутой (дефицит питающего расплава) к выпуклой (избыток). Это означает, что необходимый параметр для управления подачей шихты к нагревателю у нас имеется.

Наконец, следует отметить, что метод допускает наращивание монокристалла из заправки, меньшей по размеру, чем нагреватель (см. рис. 2, *в*). В этом случае возникает необходимость подавать шихту в постоянно возрастающем количестве.

Подача шихты. Схема подачи шихты представлена на рис. 3. Шихта *1*, предварительно просеянная для получения близких по размеру зерен, помещается в бункер *2*. Конструкция бункера позволяет обеспечить его герметизацию. Это предохраняет шихту от взаимодействия со средой в камере печи, а при необходимости дает возможность полностью отделить область кристаллизации от внешней среды и обеспечить в ней необходимую технологическую среду. Шнек *3* при вращении подает шихту в направляющую трубку *4*, которая расположена вблизи верхней поверхности основного нагревателя *6*, так, чтобы с одной стороны кристаллики при сыпани не отскакивали от нее, а с другой - не успевали расплавляться в трубке. Попавшая на нагреватель шихта расплавляется и стекает по боковой стенке нагревателя в зазор между нагревателем и кристаллом *8*, образуя слой расплава *7*, из которого и растёт монокристалл.

Основные требования к узлу подачи шихты: равномерность подачи, обеспечение сбрасывания различных материалов в широком диапазоне значений от 5 до 70 г/ч (для германозалитина), что в первую очередь связано с вариацией скорости кристаллизации. Для этого шнек предварительно рассчитанной конфигурации приводился во вращение шаговым двигателем, управляемым модулем КАМАК МУШД.

Система контроля подачи шихты на базе стандартного датчика массы установки "Кристалл-2" построена с использованием микроЭВМ "Электроника-60", программного обеспечения измерений с фильтрацией и сглаживанием ошибок. Программа написана на языке Си. Такой подход позволяет реализовать в дальнейшем контур управления подачи шихты.

Результаты испытаний. *Подача шихты к нагревателю.* При испытании узла подачи шихты пришлось отказаться от использования шнека из фторопласта, так как он достаточно быстро изнашивается от абразивного действия шихты. Это приводит к изменению величины сбрасывания шихты до 50% в одном эксперименте. Калибровку узла для различных материалов и разных фракций шихты проводили заранее с использованием весов с цифровой индикацией, помещаемых в камеру вместо теплового узла.

Установлено, что фракции шихты с диаметром зерна от 0,2 до 0,5 мм наиболее приемлемы. При сбрасывании шихты с зерном ~ 1 мм и более частицы шихты отскакивают от поверхности нагревателя или не успевают быстро расплавиться. Последнее обстоятельство резко меняет характер теплоотвода, что обуславливает заметную пульсацию температуры (в несколько градусов) на слое расплава вблизи фронта кристаллизации. Для улучшения работы узла подачи с шихтой мелкой фракции внутри бункера было установлено устройство перемешивания. Разрыхляя слой шихты на различной высоте бункера, устройство предотвращает скапливание шихты у стенок и обеспечивает ее равномерную подачу. Наконец, шихта с зерном < 0,2 мм практически непригодна, поскольку во время прохождения направляющей труб-

ки успевает расплавиться на ее стенках, что приводит к залипанию шихты вплоть до полного перекрытия сквозного сечения.

Подача расплава к растущему кристаллу. Предварительные испытания проводили при кристаллизации NaCl. Этот материал удобен для отладки методики по ряду причин. Во-первых, он имеет меньшую температуру плавления (~ 801 °С), чем эвритин (~ 1050 °С), но достаточно высокую, чтобы можно было проанализировать сходные проблемы теплопереноса при росте монокристалла. Расплав и кристалл прозрачны, что позволяет проводить изучение последнего с помощью оптических методов. Монокристалл NaCl хорошо растет в широком диапазоне скоростей. Материал легко доступен (для экспериментов использовали пищевую соль "экстра"). Наконец, после эксперимента остатки NaCl легко удаляются водой.

В экспериментах в соответствии с расчетной моделью теплопереноса при выращивании монокристаллов новыми методами (Golyshev V.D., Gonik M.A., 1991):

$$N_{кр} = \Delta / \left(1 + \frac{\lambda_p}{\lambda_{кр}} \frac{T_2 - T_{пл}}{T_{пл} - T_1} \right), \quad (4)$$

где Δ - расстояние между нагревателем и подставкой; λ_p и $\lambda_{кр}$ - теплопроводность расплава и монокристалла; T_2 и T_1 - температура нагревателя и подставки, устанавливали и наблюдали толщину слоя расплава от 0,5 до 4 мм.

Учитывая возможные проблемы с наличием затравок больших размеров для ВГО и других материалов, провели исследование разрачивания затравки. Установлено, что диаметр затравки может быть меньшим, чем диаметр нагревателя, но не более чем на 15...20 мм. Эта величина соответствует удвоенной величине диаметра капли расплава, еще удерживаемой на нижней поверхности нагревателя, что позволяет расплаву подтекать к кристаллу под действием капиллярных сил.

По схеме подачи питающего расплава к кристаллу, описанной выше, наблюдалась следующая картина. При расплавлении шихты после ее попадания на нагреватель она не сливалась сразу, а накапливалась до толщин 2-3 мм, пока не переливалась через край и не попадала в зазор, переполняя его. Если по какой-либо причине весь расплав с верхней поверхности нагревателя перетекал к кристаллу, то процесс накопления расплава повторялся снова, а в это время диаметр слоя расплава под нагревателем опять уменьшался. Такой "волновой" процесс не только приводит к колебанию диаметра растущего кристалла, но и, что было установлено, к значительным температурным колебаниям вблизи фронта кристаллизации, поскольку расплав над нагревателем имеет более высокую температуру, чем под ним.

Для устранения этого эффекта нами использовались проволочки 9 (см. рис. 3), размещенные равномерно по окружности, образовавшие вместе с поверхностью нагревателя капилляры, по которым расплав сверху почти сразу же поступает в зазор к кристаллу.

Выращивание проводили на затравках толщиной от 3 до 14 мм, использовали одну затравку или составную из 2-3 частей. Полученные образцы диаметром ~ 80 мм имели высоту до 40 мм.

Кристаллы ВГО и его расплав по своим физическим (теплофизическим) свойствам заметно отличается от свойств NaCl. В частности, эффективная теплопроводность монокристалла настолько больше, чем у расплава, что в некоторых местах по периферии слой расплава почти полностью кристаллизуется. Из-за сильного теплоотвода кристалл в этом месте вырастает выше кромки нагревателя. Это может приводить к полному стеканию расплава от нагревателя к кристаллу и нарушению всего режима кристаллизации. Чтобы исключить падение температуры вблизи фронта кристаллизации от центра к краю, нами была разработана и применена конструкция основного нагревателя, в котором помимо центральной секции основного нагревателя размещена секция охранный нагревателя с автономной системой питания.

В полученных образцах ВГО диаметром до 80 мм и высотой 20-40 мм установлена плоская форма фронта кристаллизации, что в сочетании с поддержанием необходимых тепловых условий, равномерной подачей питающего расплава и модернизацией узла перемещения монокристалла, обеспечивающего плавность хода, позволяет рассчитывать на получение крупногабаритных монокристаллов германозелитина необходимого качества.

Проверено и другое достоинство метода: получение монокристалла заданной внешней формы. Получен образцы мо-

нокристалла в виде полудиска (по форме использованной затравки), в средней части которого сделано углубление. Ясно, что разработанная система подачи шихты и кристаллизации позволяет выбором формы основного нагревателя, например, в виде шестигранника сразу получать монокристаллы, близкие к рабочим изделиям.

© В.А. Муханов, 1996

В.А. МУХАНОВ

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СЖАТИЯ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ ДО СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Известно, что многие технологические процессы значительно ускоряются под высоким давлением. Однако большие проблемы возникают при сжатии газов и жидкостей. Наиболее широко применяемый способ сжатия газов с помощью компрессоров (четырёх- и пятицилиндровых машин) с коэффициентом сжатия до 10 позволяет сжимать газ до 1000 атм. Сжатие кислорода и окисляющих газов проводят специальными компрессорами с тефлоновыми уплотнениями. Для сжатия газов используются: мембранные компрессоры, ртуть, металлические меха (сильфоны). Для сжатия кислорода вместо ртути используют смесь глицерина с дистиллированной водой (до 50 МПа). Осуществлять сжатие газов можно с помощью термокомпрессора до 200 МПа, а также посредством адиабатического сжатия (Циклис Д.С., 1976).

Все эти способы обладают серьезными недостатками: высокие значения достигаемых давлений, сложность аппаратного оформления при введении нагревательных элементов, а в случае сжатого кислорода и невозможность проводить нагревание. Кроме того, имеет место нестабильность условий, связанная, в частности, с утечкой газов из сосудов, что создает методические трудности при проведении экспериментов.

Для создания высоких давлений жидкостей и твердых тел можно использовать свойство веществ изменять объем при плавлении. Замораживая воду в замкнутом пространстве, удается создать давление 0,17 ГПа. Заполняя сосуд конденсированным газом (лучше твердым) и отогреть сосуд до комнатной температуры, можно создать внутри замкнутого объема давление до 0,5-1 ГПа. Можно достичь высоких (0,5-1 ГПа) давлений, нагревая до высоких температур сосуд, заполненный водой или другой жидкостью. С помощью известных способов наружного обогрева большинства сосудов достигается температура 500 °С, в исключительных случаях - 700 °С. Очевидно, что наиболее перспективен внутренний нагрев. Однако введение электроводов через специальный обтюратор не всегда дает достаточный нагрев, так как низка коррозионная стойкость проволочного нагревателя.

Для создания сверхвысоких (до 10 ГПа) давлений флюидов применяют твердофазовую методику: контейнер высокого давления из литографского камня или пиррофиллита сжимают между двумя твердосплавными матрицами (или внутри аппарата типа "Bell"). В полости контейнера размещают цилиндрический графитовый нагреватель и запаянную платиновую ампулу с водным раствором исследуемого вещества. Нагрев производится путем пропуска электрического тока через графитовый нагреватель. Недостатками способа являются: использование дефицитной платины; малые размеры реакционного объема; невозможность использования методики для сжатия газов.

Заслуживает внимания способ создания сверхвысокого газового давления, приведенный в работе [3], заключающийся в нагревании запаянной платиновой ампулы, помещенной в ячейку сверхвысокого давления и содержащей газы-деляющие вещества, например бертолетовую соль (для создания давления кислорода), азиды щелочных металлов (для создания давления азота), амиды (для создания давления аммиака). Для создания сверхвысоких давлений водорода

используют нагрев гидридов металлов в тефлоновой ампуле с твердофазовой ячейкой [1]. Недостатком метода является загрязнение реакционного объема продуктами разложения, взаимовязанность P , T -параметров в ячейке с P , T -параметрами разложения газовыделяющих веществ.

Известен способ сжатия конденсированных газов на алмазных наковальнях внутри прослойки сплава "Ineonel" [4]. Эта методика позволяет сжимать газы до 10^6 бар (100 ГПа) и проводить со сжатыми газовыми пленками различные исследования: рентгеновскую дифрактометрию, КР, ИК, УФ-спектроскопию. Однако однородность условий обеспечивается в сжатом объеме, не превышающем 10^{-3} см³. При этом практически невозможно проводить равномерный нагрев сжатого газа до высоких температур (нагрев проводят с помощью лазера).

Существует способ создания сверхвысокого давления воды, заключающийся в ее сжатии при комнатной температуре в стальной ампуле с медной крышкой и в контейнере из литографского камня. При сжатии края стенок стальной ампулы вдавливаются в мягкую медную крышку и создается надежное ножевое уплотнение, препятствующее вытеканию воды из реакционного объема [2]. Сжатая ампула нагревается пропусканием электрического тока через ампулу.

Целью работы является создание ячейки для обработки различных материалов высоким давлением газов в широком диапазоне температур, для чего газы в конденсированном состоянии (твердом или жидком) сжимались в медной (или из бериллиевой бронзы) ампуле. Края стакана ампулы были выполнены в виде Λ -образного выступа, а в крышке имелось углубление, совпадающее с выступом.

Реакционная ячейка показана на рисунке. В ампулу 3 помещают образец 4. Ампулу с образцом охлаждают, заполняя жидким азотом 5 (-196 С), закрывают крышкой 2, повторно охлаждают до -196 С и вместе с охлажденными торцевыми электродами 1 помещают в контейнер из литографского камня или пиррофилита 6.

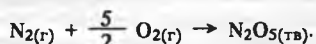
Снаряженный контейнер помещают между двумя твердосплавными матрицами и сжимают до давления 2-2,5 ГПа, выдерживают 2-3 мин для того, чтобы ячейка приобрела комнатную температуру, а затем сжимают до нужного давления (калибровка давления по стандартной методике).

После сжатия пропусканием электрического тока через реакционную ячейку производят разогрев ее до необходимой температуры по заданной мощности (предварительная калибровка с помощью термопары хромель-алюмель). После выдержки в течение необходимого времени нагрев отключают, давление снижают до атмосферного. По описанной методике достигнуто давление 48 кбар и температура до 1300 С в среде метана, азота, аргона, аммиака, углекислого газа, различных жидкостей в объемах до 2 см³. При сжатии кислорода отмечалось его энергичное (особенно при нагревании) взаимодействие с медью, что препятствовало герметизации камеры, как следствие, генерации давления.

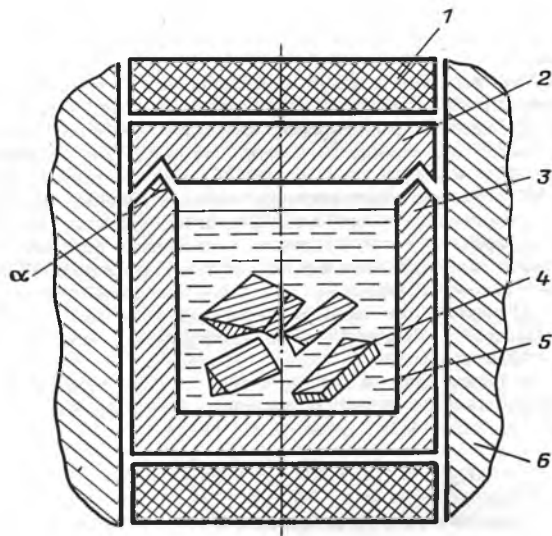
Если в ходе химической реакции выделяется водород, то медь интенсивно начинает его пропускать при давлении 4 ГПа уже при 700-800 С. Установлено, что газы, имеющие температуру кипения выше -196 С, можно сжать до 100 кбар, используя разработанную методику.

Сжать кислород удалось в алюминиевой ампуле. В этом случае на поверхности алюминия под действием сжатого кислорода образуется чрезвычайно прочная пленка окисла, защищающая металл от дальнейшего окисления. При этом установлено, что нагрев ячейки можно осуществить вплоть до температуры плавления алюминия, при давлении 2 ГПа - до 760 С, 4 ГПа - 980 С, 6 ГПа - 1050 С, 10 ГПа - 1300 С. При более высоких температурах возможна разгерметизация ячейки. По тем же причинам алюминиевая ампула устойчива к воздействию фтора.

Экспериментальная проверка ячейки высокого давления была реализована при следующих условиях. В алюминиевой ампуле объемом 192 мм³ сжали 180 мг смеси: 10% азота и 90% кислорода до давления 4,2 ГПа и нагрели до 850 С, выдержали 1 мин, а затем охладили со скоростью 50 С/мин. После сброса давления в ампуле обнаружили 16 мг азотного ангидрида в виде бесцветного игольчатого материала (выход по азоту 22,2% от теоретического). Процесс осуществлялся по химической реакции (с уменьшением объема) по схеме



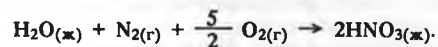
При баротермообработке смеси азота, кислорода и воды с использованием алюминиевой ампулы со специальной по-



Реакционная ячейка для сжатия сжиженных газов:

1 - композиционные электроды; 2 - крышка из меди, бериллиевой бронзы (при сжатии кислорода из алюминия); 3 - стакан ампулы из меди, бериллиевой бронзы (при сжатии кислорода из алюминия); 4 - обрабатываемый высоким давлением газа материал; 5 - сжимаемый газ; 6 - контейнер из литографского камня, $\alpha = 45...150$

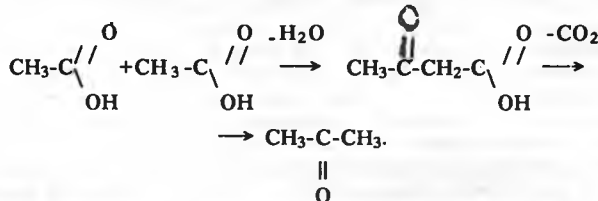
верхностью (4 ГПа, 600° С в течение 5 мин, и охлаждение 50 С/мин) удалось получить азотную кислоту в одну стадию с количественным выходом:



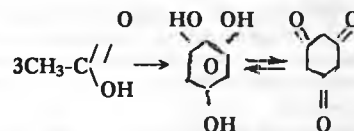
В алюминиевой или дюралевой ампуле можно термообработать при сверхвысоком давлении кислорода различные соединения, в частности высокотемпературные сверхпроводники. Так, в случае обработки $YBa_2Cu_3O_{6,9}$ ($T_c = 89$ К) при давлении 4 ГПа кислорода и температуре до 570 С поглощается кислород до состава $YBa_2Cu_3O_{7,8}$ ($T_c = 91$ К). При более высоких температурах проходит окиснолиз этого соединения с образованием $YCuO_3$ и $Ba_2Cu_2O_5$. Висмутовые и таллиевые сверхпроводящие соединения подвергаются окиснолизу уже при 300 С под давлением кислорода 2 ГПа с образованием соединений с пятивалентным висмутом, трехвалентным таллием и трехвалентной медью. В ходе проведения исследований были установлены (при $T_c = 77$ К) сверхпроводящие свойства у Ta_2O_3 (доля ВТ II-фазы ~ 0,01%).

Высокое давление чрезвычайно активирует различные органические реакции: полимеризацию, поликонденсацию, гидролиз, реакцию присоединения к двойным связям (Дильса-Альдера) и т.п.

При давлении ~ 1 ГПа легко идет полимеризация полихлорированных олефинов. При барической термообработке этилового спирта C_2H_5OH получается смола, являющаяся, по-видимому, продуктом частичного разложения полиэтилена. Термообработка уксусной кислоты приводит к образованию нескольких продуктов, в частности, ацетоуксусной кислоты и ацетона (200 С, 3 ГПа, 10-15 мин):



Так же образуется 1-3-5 триоксисбензол (флуоглюцин):



и различные смолы - продукты дальнейшей поликонденсации.

При давлении до 5 ГПа и терморазложении вышеперечисленных веществ, а также муравьиной кислоты и различных органических кислот образования алмаза не наблюдалось: обнаружено лишь отложение сажи. Аналогичная картина наблюдалась при разложении нафталина в медной ампуле при 8 ГПа и 800-1100 С: неупорядоченный углерод с широким пиком на дифрактограмме в районе 3,4 А. Это связано с разложением нафталина и образованием метана, что приводит к нарушению целостности графитовых слоев.

Исследование реакций органических веществ при высоком давлении может оказать значительную помощь в расшифровке механизма химических реакций.

Первоначально сжатие газов проводили в металлических ампулах с внешним диаметром 11 мм и внутренним - 7 мм, высотой 9 мм в контейнере УОС-20. При использовании камеры высокого давления УОС-25 диаметр реакционного объема был увеличен до 9-10 мм, высота - 7 мм. Еще больший размер реакционного объема был реализован в камере УОС-40. Сжатие сжиженного аммиака проводили в медных ампулах с диаметром реакционного объема 13 мм и высотой 10 мм ($V = 1,33 \text{ см}^3$) и с диаметром реакционного объема 16 мм, а высотой 10 мм (2 см^3). Использование таких ампул позволяет получать в аммонийтермальном процессе до 15 карат кубического нитрида бора в каждом 3 - 5-минутном цикле.

Было установлено, что наиболее устойчивыми к водородсодержащим газам и водородвыделяющим смесям являются медь и бериллиевая бронза, а к кислороду, фтору, окисляющим и фторизирующим газам - алюминий и дюралюминий. Ампулы из нержавеющей стали устойчивы при высоком давлении и температуре к инертному газу (аргон) и воде (до 1200 С и в коротких циклах).

В настоящее время уже создана реакционная ячейка, позволяющая сжимать газы в большом объеме (исходный объем конденсированного газа для сжатия 27 см^3) до давления 4,5 ГПа и производить нагрев при этом до 1200-1300 С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонов В.Е., Белаш И.Т., Понятовский Е.Г. Способ получения высокого давления водорода // Физика и техника высоких давлений. - Киев: Наукова думка, 1982. - № 9. - С. 65-72.
2. Горбунов Л.В. Синтез кристаллов в гидротермальных условиях при давлениях свыше 20 кбар // Современная техника и методы экспериментальной минералогии: Тез. Всес. симпоз. - Черногоровка, 1983. - С. 11-12.
3. Препаративные методы в химии твердого тела / Под ред. Хагеннüllера П. - М.: Мир, 1976.
4. Meier R.J., Van Albada M.P., Legendijk A. Solid oxygen at high pressure and low temperature: Raman observation of librations and vibron // Phys. Rev. Lett. - 1984. - V. 52. - № 12. -P. 1045-1047.

© О.В. Репина, 1996

О.В. РЕПИНА

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТЕПЕНИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗНЫХ МИКРОПОРОШКОВ И СКВАЖНОСТИ ИМПУЛЬСА

При металлизации алмазов методом КИБ важная роль отводится сочетанию теплового и кинетического факторов процесса. Тепловой поток управляется не только величиной напряжения смещения, но и изменением соотношения продол-

жительности импульса и паузы горения дугового разряда. На этапе ионной очистки при увеличении длительности импульса изменяется скорость десорбции и выхода примесей на поверхность алмазных зерен. Нежелательное изменение температуры может не только привести к реадсорбции, но и к частичной графитизации алмазных микропорошков из-за их дефектности и наличия остаточных газов в вакуумной камере. Изменение скважности импульсного режима на этапе нанесения покрытия позволяет регулировать не только величину потока вещества, но и миграцию частиц, коалесценцию островков на поверхности алмазных зерен.

Эксперименты проводились на приблизительно одинаковых по массе навесках из одной партии алмазных микропорошков АС 32 250/200, прошедших предварительное обезжиривание в ацетоне и этаноле. Режимные параметры процесса КИБ, проведенного на установке "Булат-6", кроме цикличности импульса и паузы разряда поддерживались постоянными во всех циклах: $I_d = 100 \text{ А}$, $I_\phi = 0,25 \text{ А}$, $\tau = 1 \text{ ч}$. Проводилось две серии экспериментов: при $U_{см} = 50 \text{ В}$ и $U_{см} = 0 \text{ В}$ (без смещения).

В контрольном цикле с непрерывным режимом горения дуги при $U_{см} = 50 \text{ В}$ выполнялось кратковременное отключение через каждые 10 мин для обеспечения нормальной работы источника питания; полученная степень металлизации в этом случае составляет 18,9%, толщина покрытия 24 мкм.

Для выбранных импульсных режимов значения степени металлизации приводятся в таблице. В серии циклов без смещения существенного влияния скважности на степень металлизации не наблюдается. При $U_{см} = 50 \text{ В}$ обнаруживается сложная взаимосвязь, но при режимах с циклическим нагревом вдвое большей паузы покрытие характеризуется наличием островков, шероховатости. В режиме с паузой, превышающей по продолжительности импульс, конденсированный слой T_i более однороден.

Степень металлизации АС 32 250/200 при различной скважности импульсного режима

Импульс × пауза, с	$U_{см} = 0 \text{ В}$	$U_{см} = 50 \text{ В}$
4×4	9,8	15,6
6×3	11	-
8×4	12,1	12
10×3	-	13,5
5×6	11	8,6

Таким образом, для получения плотных покрытий следует выбирать соотношение импульса и паузы меньше 1, а для пористых и толстых - наоборот, но для каждого объекта абсолютное значение скважности должно выбираться индивидуально с учетом его массы.

Л.М. ШТЕРЕНЛИХТ, Д.В. ПЕРЕВЕРЗЕВ,
М.С. ПЫРОВ

ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ АВТОКЛАВНАЯ УСТАНОВКА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

Во ВНИИСИМСе создана высокотемпературная исследовательская автоклавная установка, предназначенная для проведения поисковых и опытно-промышленных работ по гидротермальному синтезу новых минералов при температурах 600-650 °С, давлении 150-200 МПа и в агрессивных средах. Установка включает: автоклав, нагревательную и защитную камеры. Основным элементом установки является автоклав.

Техническая характеристика автоклава

Рабочая температура, °С	до 600-650
Рабочее давление, МПа, при:	
T = 600 °С	до 200
T = 650 °С	до 150
Срок службы, ч.	50 000
Вместимость, л.	0,5
Отношение внутреннего диаметра рабочего пространства к его высоте	1:15
Масса, кг	60

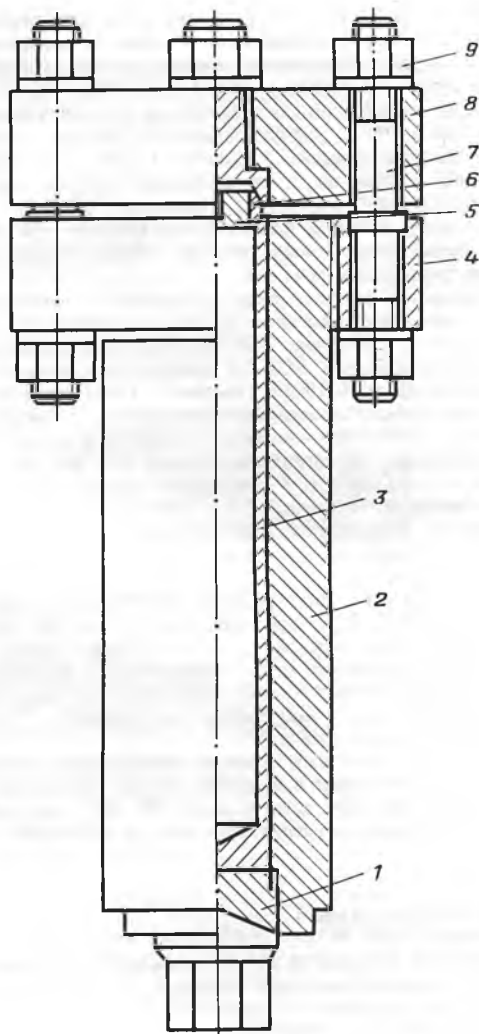
Общий вид и конструктивное устройство автоклава показаны на рисунке. Автоклав состоит из корпуса 2, выполненного в виде толстостенной трубы. Внутрь корпуса вставляется контактная футеровка 3, изготовленная в виде стакана. Снизу футеровка фиксируется в корпусе упорной втулкой 1. На верхнюю часть корпуса наворачивается фланец 4, который с помощью шпилек 7 и гаек 9 соединяется с крышкой 8. В крышке крепится вставка 6, между ней и футеровкой помещается обтюратор 5. Детали, контактирующие с технологической средой, изготавливаются из коррозионно-стойкого материала. Все остальные детали изготавливаются из жаропрочного никелевого сплава, что обеспечивает длительный срок службы автоклава.

Основными преимуществами автоклава, по сравнению с известными конструкциями, являются:

возможность прямого измерения давления, в том числе и при использовании агрессивных технологических сред. В этом случае в крышку вместо вставки устанавливается специальная вытяжка с разделительным устройством, которая подсоединяется к манометрическому прибору;

удобство монтажа и демонтажа коррозионно-защитной футеровки с помощью специальных конструктивных решений, что позволяет значительно увеличить срок эксплуатации автоклава и его надежность;

обеспечение дополнительной герметизации затвора при разогреве автоклава. Это достигнуто благодаря использованию в конструкции автоклава материалов с различными коэффициентами линейного расширения.



Автоклав:

1 - упорная втулка; 2 - корпус; 3 - контактная футеровка; 4 - фланец; 5 - обтюратор; 6 - вставка; 7 - шпилька; 8 - крышка; 9 - гайка

При необходимости измерения распределения температур по высоте рабочего пространства автоклава в крышке вместо вставки размещается карман термомпар.

Собранный автоклав помещается в нагревательную камеру, имеющую рабочую температуру до 750 °С, нагреватель с двумя секциями мощностью 1,5 кВт каждая. Камера состоит из корпуса, двухсекционного нагревателя и крышки.

Для обеспечения безопасной эксплуатации автоклав вместе с нагревательной камерой помещается в защитную камеру, выполненную в соответствии с требованиями "Указаний по устройству и безопасной эксплуатации лабораторных автоклавов гидротермального синтеза".

Изготовлены и находятся в эксплуатации несколько автоклавных установок вместимостью 0,5 л. На их основе разработаны укрупненные установки вместимостью от 1 до 3 л, рассчитанные на температуру до 650 °С и давление до 200 МПа.

© Т.А. Степанова, Л.С. Стрижко, 1996

Т.А. СТЕПАНОВА (ВНИИСИМС),
Л.С. СТРИЖКО (МИСиС)

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРЕБРА ИЗ ФОТООТХОДОВ

Важным аспектом проблемы переработки отходов является охрана окружающей среды, комплексное использование природных ресурсов. Во многих случаях при выделении материалов из отходов степень извлечения целевого продукта выше, чем при использовании первичного сырья. Процесс включает меньшее число стадий, уменьшается расход энергии, сокращаются производственные площади и территории, отводимые под отвалы, снижаются трудовые затраты. Следует отметить, что добыча полезных ископаемых с течением времени смещается во все более труднодоступные географические зоны, вследствие чего стоимость первичного сырья постоянно растет. Поэтому проблемы вторичного использования природных ресурсов встают еще острее. При увеличившемся спросе на благородные металлы, в частности на серебро, их извлечение из отходов на сегодняшний день - актуальная задача.

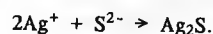
Большая часть добываемого серебра производится попутно при переработке других металлов - около 50% совместно с цинком и свинцом и более 10% с медью. Основной отраслью, потребляющей серебро, является фотопромышленность. Полагают [3], что к 1995 г. спрос на фотоматериалы в США возрастет примерно на 150%. Увеличится соответственно и количество серебра в отработанных фиксажных растворах, которые образуются при обработке различных фотоматериалов, так как в них переходит более 80% [1] серебра, первоначально содержащегося в эмульсионном слое фотоматериалов.

Наиболее целесообразный метод полного извлечения из них серебра - это электролиз с нерастворимыми электродами. Электролитическое восстановление серебра из отработанных фиксажных растворов имеет преимущества перед другими методами восстановления серебра в том, что получаемое серебро легко обрабатывать, а при соответствующих условиях регенерированный раствор можно подкреплять тиосульфатом и вновь использовать. Существующие способы имеют ряд недостатков. Некоторые не находят применения вследствие их низкой экономичности. Недостатком других является малая степень извлечения серебра. Кроме того, многие существующие методы извлечения серебра не обеспечивают активного разрушения сернистых соединений. Эти соединения оказывают отрицательное влияние на окружающую среду, поскольку в процессе медленного окисления они поглощают кислород, а при определенных условиях подвергаются химическим превращениям с образованием вредных соединений, отравляющих атмосферу цеха.

Учитывая, что в фиксажных растворах около 1000 т серебра [4], в них должно содержаться эквивалентное количество сернистых соединений, которые при сбросе без дополнительной обработки загрязняют окружающую среду. Недостатком существующих схем переработки отработанных фиксажных растворов электролизом является и то, что в слив вместе с обесеребренным раствором (концентрация серебра в сливе не более 0,003 г/л) уходит и тиосульфат, который, разлагаясь, отравляет окружающую среду. Продуктами разложения после электролиза являются сульфид-ионы, различные полиитионы, сульфат-ионы. Поэтому необходимо вести процесс с такой степенью разложения тиосульфата, которая была бы достаточной для выделения серебра в виде

сульфида и свела бы к минимуму побочные реакции, протекающие на электродах, а также использовать данный раствор, содержащий до 200 г/л свободного тиосульфата натрия, повторно.

Это решается путем осуществления процесса в вертикальном электролизере с электродами в форме усеченных конусов. Степень разложения тиосульфата натрия в аппарате составляет не более 10%, образующихся сульфид-ионов достаточно для протекания реакции образования сульфида серебра:



В существующих электролизерах степень разложения тиосульфатных ионов около 20%. Это ухудшает условия ведения процесса из-за непропорционального расхода электроэнергии на побочные реакции образования полиитионов на аноде, увеличивает длительность электролиза. Неэффективно используются сульфид-ионы, которые в виде сероводорода выделяются в атмосферу.

Если рассматривать аппарат с точки зрения охраны окружающей среды, его можно применять для очистки сточных вод, содержащих ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} . В некоторых сточных водах железо встречается в больших концентрациях, например, в сточных водах травильных цехов, производства солей железа. В малых количествах железо присутствует почти во всех сточных водах в виде ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} . Медь присутствует в сточных водах в виде ионов Cu^{2+} и т.д. Со свободным тиосульфатом, концентрация которого в отработанных фиксажных растворах даже после его разложения при электролизе высока, медь может образовывать тиосульфатные комплексы. При электролизе из них выделяется сульфид меди, так как произведение растворимости сульфидов тяжелых металлов очень мало и поддерживаемый на электроде потенциал позволяет фиксировать их на катоде.

В большинстве существующих схем очистки сточных вод металлы осаждаются в виде соответствующих гидроксидов. При сравнении произведений растворимости [2] сульфидов и гидроксидов соответствующих металлов видно, что проведение процесса в вертикальном электролизере позволяет более полно осадить металлы в виде сульфидов.

Данный электролизер позволяет очищать сточные воды от ионов тяжелых металлов, а также эффективно вести процесс извлечения серебра из вторичного сырья, сберегая природные богатства, обеспечивая экономии сырья, материалов, топливно-энергетических запасов. При его применении решаются проблемы экологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амарян А.П., Базилевский В.М., Будневский А.М., Шевченко К.М. Металлургия вторичных цветных и благородных металлов и сплавов. - М.: Металлургия, 1975. С. 137-147.
2. Лазарев А.Н., Харламов И.П. Анализ металлов: Справочник. - М.: Металлургия, 1987.
3. Милентьева В.Н. Некоторые тенденции в изменении структуры потребления серебра в капиталистических и развивающихся странах // ЭИ ЦНИИцветмет экон. и инф. - 1985. - Вып. 5.
4. Ситтинг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов: Справочник. - М.: Металлургия, 1985. - С. 315-322.
5. Степанова Т.А. Изучение и разработка процесса электролиза тиосульфатных серебросодержащих растворов с использованием электродов переменного сечения / Диссертация. - М.: МИСиС, 1989.

награждения (бонус) может устанавливаться в виде процента к общей сумме оборота или другому принятому показателю. Б. широко используется странами с развитыми рыночными отношениями для формирования спроса и стимулирования сбыта.

Всеобщая система преференции - система таможенных льгот, предоставляемых развитыми странами развивающимся. Для развития стран "третьего мира" главное - индустриализация и выход на мировой рынок не с сырьевыми товарами, а готовыми изделиями, которые позволяют получать более высокие и стабильные поступления валюты. С этой целью им предоставляются различные льготы, в том числе таможенные. Льготы эти заключаются в снижении таможенных пошлин на готовые изделия из развивающихся стран или в полной их отмене.

Посреднические внешнеторговые фирмы - различные торговые фирмы, компании, выполняющие по поручению производителей - экспортеров товаров функции посредников на внешних рынках на основе заключенного между ними соглашения или отдельного поручения.

В зависимости от характера функций, выполняемых П.в.ф., различают несколько видов торгово-посреднических операций: комиссионные, дилерские, агентские, брокерские и др. Комиссионные фирмы выполняют разовые коммерческие поручения от своего имени, но за счет продавца или покупателя. Агентские фирмы выступают от имени и за счет принципала, юридически они полностью независимы. Задачей брокерских фирм является поиск контрагентов.

Гагские правила - основные положения, определяющие объем ответственности судовладельцев при перевозке грузов по коносаментам. Они были разработаны Международной ассоциацией юристов и предложены на конференции, состоявшейся в сентябре

1921 г. в Гааге. После внесения ряда изменений правила были окончательно приняты и вошли в Международную конвенцию об унификации некоторых правил о коносаментах, подписанную 25 августа 1924 г. в Брюсселе.

Появление Г.п. было вызвано необходимостью единообразного толкования коносаментов в условиях международного характера перевозок и участием в них широкого круга организаций (судовладельцы, грузоотправители, грузополучатели, банки, страховщики), интересы которых не всегда совпадают.

В соответствии с Г.п. перевозчик обязан проявить должную заботливость, чтобы сделать судно мореходным, снабдить и снабдить его всем необходимым, надлежащим образом укомплектовать личным составом, обеспечить пригодность грузовых помещений для приема, перевозки и сохранности груза. Кроме того, Г.п. возлагает на перевозчика обязанность грузить, укладывать, перевозить, сохранять, выгружать и т.п.

В правилах оговорено, что любой пункт, статья или условия перевозки (коносамент), освобождающие перевозчика от ответственности за убытки, возникающие вследствие его небрежности, вины или упущений, а также уменьшающие эту ответственность иным образом, чем это предусмотрено Г.п., считаются недействительными и не имеют юридической силы и правовых последствий.

Г.п. освобождают перевозчика от ответственности за потери или убытки в результате непреодолимых карантинных ограничений, военных действий, восстаний или гражданских волнений, скрытых пороков грузов, небрежности и упущений капитана, лоцмана и членов экипажа судна в судовождении или управлении судном, а также ряда иных причин, если эти причины не вызваны недостатком должной заботливости со стороны перевозчика.

В дальнейшем (1968, 1978 гг.) к Г.п. был принят ряд поправок, по-

вышающих имущественную ответственность перевозчиков грузов.

Аудит - 1) проверка бухгалтерской отчетности компаний. Аудитор назначается на годовом собрании акционеров и получает право доступа ко всей информации, необходимой для проведения объективного анализа бухгалтерской отчетности и выражения мнения о ее достоверности в виде заключения по финансовому положению компании. Аудиторы - специалисты высшей квалификации, обладающие специальной подготовкой, способные высказать компетентное и независимое мнение, имеющие на это полномочия или разрешение в соответствии с законодательством, регулирующим такую деятельность. Различают так называемые "чистые" заключения, дающие достоверную картину финансового положения фирмы, и заключения "с оговорками" в отношении всех случаев, вызвавших замечания аудитора, например, нарушение положений законодательства или устава ассоциации. Отсутствие аудиторского заключения или заключение "с оговорками" порождает недоверие к компании со стороны инвесторов и потенциальных клиентов.

В развитии рыночной инфраструктуры А. занимает существенное место. Английская аудиторская фирма "Артур и Андерсен" открыла филиал в Москве. Она проводит аудиторскую проверку в ряде российских фирм и акционерных обществ. В РФ функционирует аудиторская организация "Инаудит". Зарегистрирован ряд частных аудиторских фирм; 2) специфическая форма финансового контроля за деятельностью предприятий и организаций с целью выработки заключения об их финансовом положении, правомерности совершаемых операций, действий или деятельности, соблюдении национального законодательства по осуществленным за отчетный период сделкам, своевременности и правильности отчислений, налогов, а также подтверждения представленной отчетности.

Уважаемые читатели — грузья нашего журнала!

Продолжается подписка на 1996 г. — 65-й для "Разведки и охраны недр".

Стоимость индивидуальной годовой подписки с доставкой — 60 тыс.руб.

Для организаций будут высылаться счета.

**Подписную плату просим переводить на имя зам.гл.редактора
Дорогутина Андрея Павловича по адресу: 109180 Москва, Б.Полянка, 54.
Необходимую информацию можно получить по телефону: 230-71-44**

Редакция приносит извинения за опечатку, допущенную в № 11 за 1995г.: на вкладке следует читать - председатель совета банка В.Я. Шарафан (V.Y. Sharaphan).

Технический редактор *Н.В. Жидкова*
Корректоры *К.И. Савенкова, Е.И. Микрякова*

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

Подписано в печать с репродуцируемого оригинал-макета 27.11.95. Формат издания 60×88¹/₈. Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Усл. печ. л. с вкл. 5,39. Усл. кр.-отт. с вкл. 7,84. Уч.-изд. л. с вкл. 6,7. Заказ № 65

Набор выполнен на компьютерной технике

Отпечатано в МП "АС ПЛЮС"
103031 Москва, Петровка, 17

Синтетический муллит

Синтетический муллит представляет собой мономинеральную массу, состоящую из эластичных волокон и игл длиной от 0,01 до 5 мм и толщиной 0,1–10 мкм. Температура плавления муллита 1850 °С, плотность 3,1 г/см³, насыпная масса 0,3–1 г/см³ в зависимости от размеров кристаллов.

Нитевидные кристаллы муллита стойки в кислотах и щелочах. Прочность при растяжении нитевидных монокристаллов муллита составляет 160–170 кг/мм², модуль упругости — 18...20 тыс. кг/мм².

Пористая керамика на основе муллита — перспективный огнеупорный материал, обладает более высокой механической прочностью по сравнению с известными легковесными огнеупорами, хорошо обрабатывается механически, имеет высокие абсорбционные свойства, может использоваться в качестве огнеупора в условиях высоких температур (1600 °С), в качестве фильтра и абсорбента для агрессивных сред, как высокотемпературная керамическая подложка.

Муллитовую керамику можно применять в виде конструктивных блоков различного размера. Имеет следующие физические свойства: объемная масса 0,76–0,80 г/см³; открытая пористость 34–40 %; предел прочности при сжатии 30–32 МПа.

За дополнительной информацией обращайтесь по адресу:

601600 Владимирская обл., г. Александров, ВНИИСИМС

Тел. (09244) 92-291

Факс (095) 584-5828

Телекс 218119 AGAT SU

На 4-й странице обложки — синтетический нитевидный муллит.

