

Синтетические аналоги

и имитации
природных
драгоценных
камней



В.С. Балицкий
Е.Е. Лисицына

В. С. Балицкий
Е. Е. Лисицына

**Синтетические
аналоги
и имитации
природных
драгоценных
камней**



Москва «Недра» 1981

УДК 549.091/.88

Балицкий В. С., Лисицына Е. Е. Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней. М., Недра, 1981, 158 с.

Приведено описание синтетических драгоценных камней — окрашенных разновидностей корунда (рубин, сапфир), изумруда, алмаза, разновидностей кварца (горный хрусталь, раухтопаз, морион, аметист, цитрин), шпинели, рутила, благородного опала, бирюзы, лазурита, гранатов, фианита и фабулита. Дана их классификация. Охарактеризованы конъюнктура, стоимость, тенденции и масштабы использования в ювелирной промышленности. Описаны методы получения синтетических аналогов и имитаций драгоценных камней, их основные физические и ювелирные качества. Рассмотрены методы распознавания синтетических и природных драгоценных камней.

Книга рассчитана на минералогов, кристаллографов и специалистов в области выращивания кристаллов. Представляет интерес для специалистов ювелирного дела и всех любителей самоцветных камней.

Табл. 18, ил. 105, список лит. — 410 назв.

Рецензент д-р геол.-мин. наук А. С. Марфуни

**«... Будущее камней не в их ценности,
не во вложенном в них богатстве,
а в их красоте, в гармонии
красок, цветов и форм,
в их вечности».**

А. Е. ФЕРСМАН

ПРЕДИСЛОВИЕ

Около 80 лет тому назад были впервые выращены в промышленных условиях монокристаллы драгоценных минералов — рубина и других окрашенных разновидностей корунда, что во многом предопределило успешное развитие в будущем целого ряда важнейших отраслей науки и техники, а также ювелирной промышленности.

Первые работы по синтезу минералов (в том числе драгоценных камней) проводились в основном минералогами, но были связаны главным образом с решением генетических вопросов. Эти исследования имели большое значение для последующих работ в области выращивания монокристаллов различных соединений. Однако в дальнейшем работы по синтезу монокристаллов стали развиваться как специфическое научно-техническое направление, сочетающее элементы химической технологии, кристаллографии и физики твердого тела. Данное обстоятельство привело к тому, что вопросы, связанные с получением, исследованием и использованием синтетических монокристаллов, начали выпадать из поля зрения минералогов и в настоящее время находятся вне сферы их деятельности.

Синтетические монокристаллы нашли весьма широкое применение в оптике, радиотехнике, электронике, высокоточном приборостроении и металлообработке. Но, наряду с этим, многие из них, подобно природным драгоценным камням, используются в ювелирной промышленности в качестве ограночных материалов. И хотя специалисты в области изучения природных драгоценных камней сразу же взяли под контроль новые ограночные материалы, для широкого круга минералогов и тем более для коллекционеров минералов и просто покупателей ювелирных изделий синтетические монокристаллы и ограненные из них камни представляются объектами во многих отношениях загадочными. Вместе с этим, химики и физики, занимающиеся производством и исследованиями синтетических монокристаллов, часто недостаточно полно знакомы со структурно-морфологическими особенностями природных драгоценных камней, условиями их

образования, требованиями, предъявляемыми к ювелирно-ограночным материалам, наметившимися уже общими тенденциями, традициями в их получении и использовании и т. п.

Предлагаемая книга по замыслу авторов должна способствовать уменьшению возникшего пробела между указанными научными направлениями, что положительно повлияет как на развитие минералогии, так и на расширение использования синтетических камней в ювелирном деле. В книге определено место синтетических ювелирно-ограночных материалов в мире драгоценных камней, даны общие представления о процессах кристаллизации и методах выращивания монокристаллов, показана специфика приемов диагностики драгоценных камней в ограненном виде, охарактеризованы современные промышленные и перспективные лабораторные методы получения известных в настоящее время синтетических ограночных материалов, описаны их отличительные особенности и намечены перспективы дальнейшего использования в ювелирной промышленности. Круг рассматриваемых вопросов оказался достаточно широким и потребовал привлечения многочисленных сведений, опубликованных в самой разнообразной по характеру и тематике литературе. При этом авторы помещали в соответствующие разделы лишь ту информацию, которая способствует раскрытию поставленной задачи. Особенно это касается общих сведений по вопросам кристаллизации, а также характеристики природных драгоценных камней. Обстоятельное рассмотрение этих вопросов заинтересованный читатель найдет в цитируемой литературе.

Главы 1, 2, 4, 6, 9, 11, 12 и 14 написаны В. С. Балицким, а 3, 5, 7, 8, 10 и 13 — Е. Е. Лисицыной. Общая редакция осуществлена В. С. Балицким.

При подготовке рукописи к печати большую помощь авторам оказали Е. Д. Васюнина, Л. В. Балицкая, И. Б. Махина, Е. И. Зубкова и В. В. Комова. Часть кристаллов для исследований и фотографирования авторы получили от А. А. Годовикова, Г. В. Букина и В. А. Кляхина (изумруд, хризоберилл), И. Г. Ганеева (гидротермальные корунды), Е. В. Полянского (фианиты), Ю. А. Беляковой, К. А. Зуевой и А. С. Бунина (кварц, гранаты, шпинель). Цветные фотографии выполнил В. Н. Кубецкий. Всем упомянутым товарищам авторы выражают свою искреннюю признательность.

1

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЮВЕЛИРНО-ОГРАНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ МЕСТО В МИРЕ ДРАГОЦЕННЫХ КАМНЕЙ

Под синтетическими ювелирно-ограночными материалами понимаются искусственно полученные моно- или поликристаллические и аморфные химические соединения, которые либо не отличаются по составу и структуре от природных драгоценных камней, либо (при отсутствии общности состава и структуры) имеют с ними только внешнее сходство, обусловленное физическими свойствами. В первом случае синтетические ювелирные камни являются практически полными аналогами природных драгоценных камней, а во втором — используются в качестве их имитаций или оригинальных ограночных материалов, не имеющих в природе аналогов.

Такое определение синтетических ювелирных камней несколько формализовано и не дает полного представления об их соотношениях с природными драгоценными камнями. Эти соотношения носят сложный и во многом противоречивый характер, поскольку связаны с нарушением традиционных, исторически сложившихся представлений о драгоценных камнях. К последним, как известно, относятся уникальные по красоте и относительно редко встречающиеся в природе минералы (и в меньшей мере их агрегаты), обладающие, как правило, высокой прочностью и химической стойкостью. Сочетание таких качеств и свойств — явление довольно редкое в мире минералов, поэтому среди великого множества их только в нескольких десятках минеральных видов встречаются индивиды, относимые к разряду драгоценных камней.

Понятие «драгоценные камни» основывается не только на их уникальной красоте и других уже отмеченных особенностях, но и на высокой стоимости. Особенно это относится к наиболее ценным представителям драгоценных камней — изумруду, рубину и алмазу, которые во многих странах включаются в активы государственных и частных банков.

Стоимость драгоценных камней может быть подвержена заметным колебаниям

в зависимости от их размеров, качества, конъюнктуры рынка, открытия новых месторождений, появления синтетических аналогов и имитаций, моды, рекламы и других факторов, но при этом всегда остается достаточно высокой и имеет постоянную тенденцию к росту во времени [279]. Характер изменения стоимости самых ценных драгоценных камней — изумруда, алмаза и рубина — в период с 1840 до 1973 г. показан на рис. 1. Данные по каждой кривой характеризуют в обобщенном виде цену хорошо ограненных и весьма высококачественных камней за 1 кар. Некоторые представления о розничных ценах на другие драгоценные камни приведены на рис. 2. Они, как правило, в 2—4 раза выше соответствующих оптовых цен и характеризуют относительную стоимость различных драгоценных камней. Проведенное сопоставление в изменении цен обычных драгоценных камней из частных коллекций за пятилетний период (1972—1976 гг.) показало, что среднегодовая стоимость их возрастала на 15—50% в год [402].

К драгоценным и ювелирно-поделочным камням относятся также камни, подвергнутые так называемому облагораживанию или обработке. Осторожным нагревом можно улучшить или изменить цвет многих драгоценных камней [20, 159, 279]. Дымчатый кварц при этом превращается в желтый или бесцветный, фиолетовый аметист — в желто-оранжевый. Лазурит блеклых голубых тонов приобретает сочный синий цвет. Многие желтые сапфиры при нагревании могут стать бесцветными, а фиолетовые — розовыми. Желтые топазы приобретают розовый оттенок и могут быть также обесцвечены; темно-синие и темно-зеленые турмалины превращаются в светло-зеленые; красный или коричневый циркон становится синим или бесцветным. Бледнеют или полностью теряют окраску при нагревании розовые кунциты. Замечательные голубые аквамарины могут быть получены при отжиге зеленых бериллов (рис. 3.)

После открытия радиоактивности и рентгеновских лучей была обнаружена еще одна особенность драгоценных и ювелирно-поделочных камней, вызывающая в способности их изменять цвета под воздействием ионизирующего облучения [226, 279, 330]. Этот метод нашел широкое применение для улучшения окраски очень многих драгоценных камней. Так, для окрашивания алмазов в черный, зеленый, желтый и коричневый цвета их подвергают альфа-облучению, а также бомбардировке нейтронами и дейтронами;

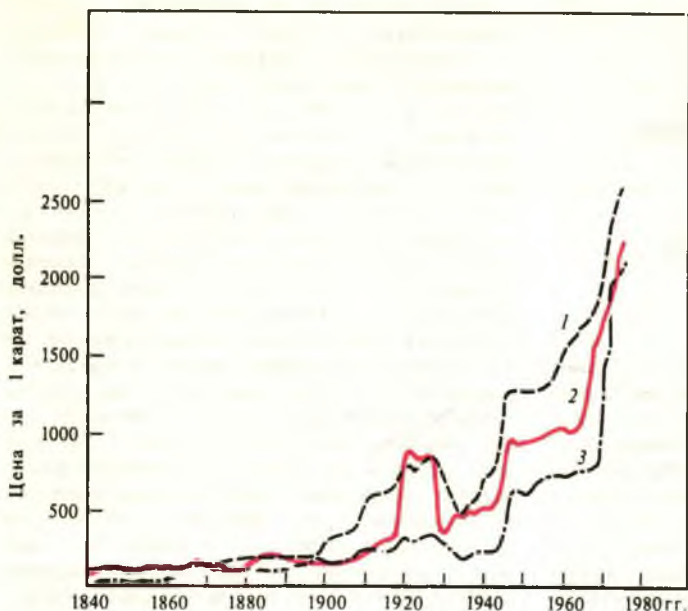


Рис. 1

Изменение цен (в долларах) на изумруд (1), алмаз (2) и рубин (3) на международном ювелирном рынке в период с 1840 до 1973 г. [279].

оттенки голубого цвета можно вызвать воздействием быстрых электронов или гамма-облучением. Первично бесцветные кварцы под воздействием различных видов ионизирующего облучения могут окрашиваться в дымчатый, цитриновый или аметистовый цвета, некоторые бериллы при этом приобретают глубокий сапфирово-синий цвет, а бесцветные или бледно-желтые топазы становятся вишневыми или коричневыми и реже голубыми. Однако такой эффект может быть достигнут только при последующем отжиге облученных топазов [330]. Значительное усиление окраски достигается при облучении бледно окрашенных турмалинов — от блеклых розовых тонов до глубокого розового и желтого цвета. Первично голубой турмалин может стать пурпурным, а бледно-зеленый — двухцветным розовато-зеленым [279, 331].

Многие разновидности криптокристаллического кварца, кальцита (или арагонита), а также низкосортной бирюзы подвергаются либо окрашиванию с поверхности, либо на полную глубину образца различными растворами, иногда с последующей термообработкой (рис. 4). Таким способом могут быть получены «сердолики» различных оттенков, черные агаты, «хризопраз», ониксы и агаты с более контрастным рисунком (рис. 5) и другие яркоокрашенные разновидности указанных минералов [66, 146, 361].

Все эти виды облагораживания (или обработки) камней улучшают их ювелирно-декоративные качества и во многих случаях

(например, таких как термообработка и ионизирующее облучение) восполняют те процессы по преобразованию центров окраски в минералах, которые по тем или иным причинам не совершились в природных условиях.

Кроме естественных и облагороженных драгоценных и ювелирно-поделочных камней, с древнейших времен в ювелирных изделиях и других украшениях используются различного рода подмены, подделки и имитации, изготовляемые либо из менее дорогостоящих природных минералов, либо из стекла и керамики.

Синтетические аналоги природных драгоценных камней, пригодные для огранки, появились в конце XIX — начале XX вв. и связаны с именем французского ученого О. Вернейля. Применяв оригинальную методику и аппаратуру, он вырастил кристаллы рубина весом до 20 кар. Этими работами было положено начало промышленному выращиванию синтетических аналогов природных драгоценных камней и вообще монокристаллов.

Появление первых синтетических аналогов природных драгоценных камней привело ювелиров в замешательство и существенно повлияло на конъюнктуру и цены природных рубинов и сапфиров [398]. Но затем, когда стало ясно, что синтетические рубины и сапфиры можно легко распознать с помощью простейших оптических приборов, конъюнктура и цены природных камней установились на прежнем уровне. Вскоре вслед за рубинами и сапфирами стали вырабатывать различно окрашенные шпинел-

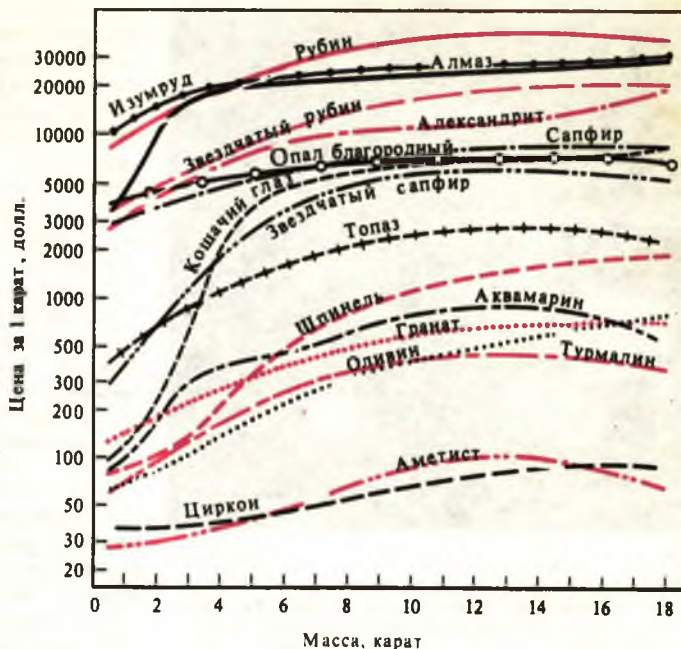


Рис. 2

Соотношения между розничными ценами и размерами ограненных драгоценных камней [279].

ли [31]. Однако этим небольшим перечнем и ограничивался список синтетических кристаллов, промышленное выращивание которых осуществлялось перед второй мировой войной и было сосредоточено главным образом во Франции, Германии, Швейцарии. Наиболее мощные промышленные предприятия в этих странах довели в то время суточную производительность в основном синтетического рубина до нескольких тысяч каратов. Основное их количество шло не на производство ювелирных камней, а, благодаря высокой прочности и устойчивости к истиранию, — в часовую и приборостроительную промышленность.

Дальнейший прогресс в области получения синтетических аналогов природных драгоценных камней неотделим от развития синтеза и выращивания монокристаллов различных соединений в связи с потребностями бурно растущих в послевоенное время радиотехники, электроники, оптики и металлообработки. Успехи, достигнутые за последнюю четверть века в этих отраслях науки и техники, стали возможны только благодаря наличию кристаллов, обладающих особо ценными физическими свойствами. Поэтому не удивительно, что в настоящее время во всех высокоразвитых промышленных странах создана целая индустрия монокристаллов. Но наряду с этим кристаллы, как и в прежние времена, продолжают поражать воображение человека своей красотой и совершенством форм, являясь незаменимым сырьем для изготовления ювелирных и других изделий.

Достижения в области синтеза и выращивания кристаллов поразительны (см. табл. 18). Среди монокристалльных драгоценных камней I и II порядка в промышленных масштабах не выращивается только алмаз, хотя уже разработаны лабораторные методы получения его кристаллов высокого ювелирного качества массой до 1 кар [259, 399]. В сфере промышленного производства также находятся и многие менее ценные камни — благородная шпинель, благородный опал, аметист, цитрин, бирюза, лазурит, бесцветный и дымчатый кварц и др. Остальные аналоги природных драгоценных и ювелирно-поделочных камней получены в лабораторных условиях либо в виде кристаллов, уже пригодных для огранки, либо в виде тонкокристаллических фаз, не имеющих пока практического значения (благородный жадеит, топаз, благородный сподумен, еремеевит, уваровит, пироп, альмандин и др.).

Выращивание монокристаллов для научных и технических целей привели к ряду важных для ювелирного дела последствий. В искусственных условиях стали выращивать монокристаллы таких аналогов природных минералов, которые ранее не относились к традиционно драгоценным камням, хотя иногда использовались как ограночный материал. К ним относятся рутил, анатаз, сфалерит, цинкит, бромелит, канкринит, содалит, муассонит и ряд других минералов. Среди новых синтетических соединений, не встречающихся в природе, получена достаточно большая группа монокристал-



Рис. 3

Два обломка из монокристалла берилла, один из которых превращен в аквамарин путем высокотемпературного отжига. Соответственно ограниченные камни из берилла и полученного из него аквамарина.



Рис. 4

Разноокрашенные кабошоны из агата и халцедона, а также сине-голубой бирюзы, полученные путем термохимической обработки исходных образцов с блеклыми тонами.

лов, обладающих ярким блеском, разнообразной окраской, сильной дисперсией и довольно высокой (6—8,5 по шкале Мооса) твердостью, т. е. физическими

свойствами, характерными для драгоценных камней. К таким монокристаллическим соединениям прежде всего относятся титанат стронция — фабулит (и в меньшей мере титанаты других щелочноземельных элементов), иттрий-алюминиевые и некоторые другие синтетические гранаты, стабилизированные кубические двуокиси циркония и гафния (фианиты), окись иттрия, алюминат иттрия, ниобаты щелочных и щелочноземельных металлов и др.

Искусственные монокристаллы в основном используются в научных и технических целях. Однако синтетические аналоги природных драгоценных камней, а также соединения, не встречающиеся в природе, но обладающие свойствами драгоценных камней, находят в настоящее время широкое применение и в ювелирном деле.

Таким образом, в современных ювелирных изделиях помимо традиционных природных драгоценных камней (в их естественном виде или подвергнутых различным видам облагораживания) используются синтетические материалы, представленные либо аналогами природных драгоценных камней и обычных минералов, либо соединениями, не встречающимися в природе.

Между природными драгоценными камнями и их синтетическими аналогами как химическими соединениями практически нет никакой разницы. Постоянное совершенствование методов кристаллизации позволяет стирать между ними даже те различия, которые улавливаются только с помощью точных физических приборов. Но тем не менее между природными и синтетическими ювелирными камнями различия существуют. Выше уже говорилось о сложных соотношениях между природными драгоценными камнями и их синтетическими аналогами и подчеркивалось, что само понятие «драгоценные камни» складывалось на протяжении нескольких тысяч лет. В природе не встречается двух одинаковых драгоценных камней. Каждый камень чем-то уникален. Эта уникальность может проявляться в его морфологии и внутреннем строении, условиях образования и местонахождения, истории добычи, обработки и т. д. В целом все это предопределяет весьма высокие, иногда баснословные цены природных драгоценных камней.

История же синтетических аналогов природных драгоценных камней несопоставимо короче и насчитывает всего лишь около 80 лет. Они производятся в массовых количествах в заводских условиях, не имеют индивидуальных черт и в историческом аспекте не несут никакой ценности. Стоимость их в десятки и сотни раз ниже, чем

аналогичных природных камней таких же размеров, причем если для последних характерна постоянная тенденция к увеличению цен, то стоимость синтетических камней с течением времени падает.

Вместе с этим основное качество драгоценных камней — их красота — в синтетических камнях полностью сохраняется. Однако она оказалась в плену их относительно невысокой стоимости. Воспитанное тысячелетней историей чувство видеть в природном драгоценном камне не только красоту, но и его неповторимость и высокую стоимость — вот то основное, что предопределяет отношение многих людей к природным и синтетическим ювелирным камням. Особенно остро это проявляется в капиталистических странах, где драгоценные камни являются одной из удобных форм помещения капитала. В соответствии с этим синтетические ювелирные камни рассматриваются прежде всего как возможные имитации природных драгоценных камней, утрата которых в случае ограблений или других бедствий не принесет владельцам слишком большого ущерба. Именно с угрозой ограблений и возрастанием стоимости страховки связывают западные специалисты дальнейшее расширение в капиталистических странах рынка синтетических камней [311]. Уже само появление синтетических аналогов природных драгоценных камней, а также других, неизвестных в природе монокристаллов, создало в капиталистических странах основу для различного рода подделок и других махинаций с ювелирными изделиями.

Совсем иное отношение к синтетическим ювелирным камням сложилось в нашей стране. Они рассматриваются как самостоятельная ветвь ювелирных камней со всеми присущими им особенностями, за исключением громадной стоимости — как раз того атрибута, который, по словам А. Е. Ферсмана [160], заслоняет порой



Рис. 5

Пластика первоначально светло-серого агата, окрашенная в желто-коричневый цвет

истинную красоту и эстетическое воздействие камня.

Уже многие годы в нашей стране при изготовлении ювелирных украшений из благородных металлов используются великолепные синтетические рубины и сапфиры. В последнее время освоено также выпуск синтетических аметистов и цитринов, не уступающих по своим ювелирным качествам лучшим природным образцам. Появились травяно-зеленый синтетический изумруд и нежно-голубая бирюза. Эти синтетические аналоги популярных природных драгоценных камней дополняются сверкающими иттрий-алюминиевыми гранатами и фианитами, которые хотя и не имеют аналогов в природе, но не уступают по красоте лучшим ее каменным творениям.

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОЦЕССАХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И МЕТОДАХ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Физико-химические основы процессов кристаллизации

В основе получения синтетических ювелирных кристаллов лежат обычные процессы кристаллизации, представляющие собой гетерогенные химические реакции, при которых образуются монокристаллы или их поликристаллические агрегаты. Процесс может осуществляться как в результате преобразования исходной твердой фазы, так и путем образования твердой фазы из жидкой и газообразной. Кристаллизация начинается только в том случае, когда исходная фаза становится пересыщенной по отношению к новой твердой фазе. Процесс кристаллизации складывается из двух основных актов: зарождения центров кристаллизации и непосредственно роста кристаллов. Первоначально в системе возникают мельчайшие частицы новой твердой фазы, называемые центрами кристаллизации или зародышами. Последние могут возникать либо внутри исходной фазы (гомогенное зародышеобразование), либо на границе раздела двух фаз (гетерогенное зародышеобразование). Второй акт кристаллизации знаменует собой уже непосредственно рост кристаллов.

Пересыщение системы, необходимое для образования зародышей и роста кристаллов, может быть достигнуто различными способами: понижением температуры или давления, испарением растворителя, введением в систему кристаллизующегося вещества и т. п. В зависимости от недосыщения — пересыщения система может находиться в одном из трех состояний: стабильном, метастабильном и лабильном (рис. 6). В стабильной области (недосыщения) зародыши будут неустойчивы, и образование новой фазы невозможно. В метастабильной области уже существует некоторое пересыщение, но оно еще недостаточно для самопроизвольного (спонтанного) зародышеобразования. Тем не менее кристаллиза-

ция здесь возможна на искусственно введенных затравочных кристаллах. В лабильной (резко пересыщенной) области происходит спонтанное зародышеобразование.

На P — T и c — T -диаграммах (рис. 7) для веществ с фазами соответственно пар (g) — твердое (t) (или расплав — твердое) и раствор (p) — твердое (t) видно, что уменьшение температуры от T_2 до T_1 приводит к переходу системы из состояния А в состояние В с пересыщением соответственно $\Delta P = P_2 - P_1$ и $\Delta c = c_2 - c_1$ (для растворов). Если указанные величины ΔP и Δc переходят границу метастабильной области, то начинается спонтанное образование зародышей новой фазы. Последняя будет кристаллизоваться в замкнутой системе до тех пор, пока не будут достигнуты соответственно значения $\Delta P = 0$ и $\Delta c = 0$, т. е. состояние равновесия.

Современные теории образования кристаллических зародышей основаны на термодинамической теории Дж. Гиббса [45], согласно которой изолированная система будет абсолютно устойчивой (стабильной), если любое конечное изменение ее состояния (при постоянстве энергии) оставляет неизменной (или уменьшает) ее энтропию. Система будет относительно устойчивой (метастабильной), если при некоторых конечных изменениях ее состояния энтропия возрастает. Примером метастабильной системы является пересыщенный раствор, энтропия которого возрастает на конечную величину при кристаллизации.

Как известно из классической термодинамики, метастабильная система может быть выведена из устойчивого состояния лишь при совершении определенной работы A , величину которой Дж. Гиббс назвал мерой устойчивости метастабильной системы. Таким образом, чтобы вызвать кристаллизацию, например, в пересыщенном растворе или паре, необходимо затратить работу на создание зародыша раздела двух фаз — стабильной и метастабильной. Если зародыш достигает определенной (критической) величины, то далее кристаллизация на его поверхности уже будет самопроизвольной, так как сопровождается уменьшением свободной энергии.

Образование зародышей новой фазы в системе начинает происходить при некоторой критической величине работы, связанной со свойствами как исходной среды, так и новой фазы. Внешне эта связь проявляется зависимостью между степенью пересыщения системы и размером зародышей. Аналитическое ее выражение в простейшем случае для образования зародыша

из пара описывается уравнением Томсона — Кельвина:

$$RT \ln \frac{P_r}{P_n} = \frac{2\sigma}{r} V_m \quad (1)$$

где P_r — давление пара частичек радиусом r ; P_n — давление насыщения; σ — поверхностное натяжение; V_m — молярный объем; R — постоянная Больцмана; T — температура, $^{\circ}\text{K}$.

Поскольку отношение $\frac{P_r}{P_n}$ (и аналогично $\frac{c_r}{c_n}$ для растворов) является мерой

пересыщения системы ΔP (и Δc для растворов), то уравнение (1) можно преобразовать как

$$\ln \Delta P = \frac{2\sigma}{RT_r} V_m \quad (2)$$

откуда радиус частиц r будет равен

$$r = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \Delta P} \quad (3)$$

Уравнение (3) связывает величину размера зародыша с пересыщением системы и свидетельствует о том, что с ростом пересыщения размер зародыша должен уменьшаться. Работа образования зародыша из пересыщенной фазы равна изменению свободной энергии Гиббса и описывается уравнением

$$A = \frac{4}{3} \pi r^2 \sigma, \quad (4)$$

где A складывается из работы, необходимой для создания поверхности раздела между фазами (A_+ , со знаком плюс) и работы, необходимой для объединения множества частиц (A_- , со знаком минус).

Очевидно, что процесс самопроизвольной конденсации будет протекать при условии $A_+ < A_-$. Подставив в уравнение (4) значение r , получим выражение

$$A = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3(RT \ln \Delta P)^2} \quad (5)$$

откуда следует, что при отсутствии пересыщения в системе (т. е. когда $\frac{P_r}{P_n} < 1$)

для образования зародыша необходимо произвести бесконечно большую работу, или, другими словами, зародышеобразование в системе самопроизвольно происходить не будет.

Согласно теории Дж. Гиббса, для сохранения равновесия с исходной фазой зародыш при постоянном объеме должен принимать форму, отвечающую минимуму свободной энергии

$$\sum \sigma_i S_i = \min \text{ при } V = \text{const}, \quad (6)$$

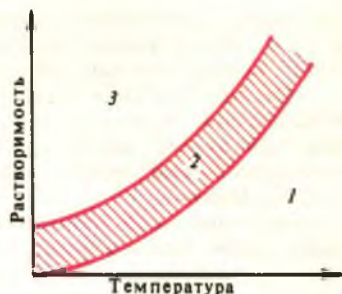


Рис. 6

Соотношения областей стабильного (1), метастабильного (2) и лабильного (3) состояний на диаграмме растворимость — температура

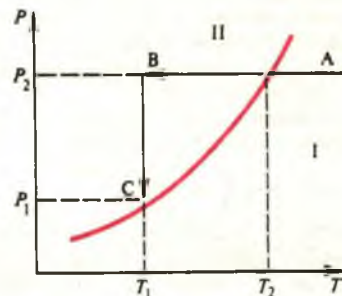


Рис. 7

Температурная зависимость давления пара или концентрации [31].

I — пар (или раствор), II — твердая фаза

где σ_i — удельная поверхностная энергия i -ой грани; S_i — поверхность i -ой грани.

Исследование зависимости работы образования зародыша от его размеров указывает, что в условиях пересыщения эта функция имеет максимум, отвечающий определенному (критическому) значению размера зародыша. Ниже этого размера изменение свободной энергии Гиббса имеет положительное значение, т. е. зародыши являются неустойчивыми. При размерах зародыша, превышающих критические, изменение свободной энергии Гиббса становится отрицательным, т. е. процесс кристаллизации может протекать самопроизвольно.

Для условий гомогенного и гетерогенного образования зародышей, например в форме шара, их критические размеры описываются соответственно уравнениями

$$r_0 = \frac{2\sigma}{\Delta G} \text{ и } r_0 = \frac{2\sigma_{\alpha\beta} \sin \theta}{\Delta G} \quad (7)$$

где θ — краевой угол смачивания на границе раздела фаз; $\sigma_{\alpha\beta}$ — поверхностная энергия на границе двух фаз.

Как видно, критический размер зародыша при гетерогенном зарождении при $\theta < 180^\circ$ всегда меньше, чем при гомогенном. Отсюда следует, что для начала кристаллизации при гетерогенном образовании зародышей необходимы меньшие пересыщения, чем при гомогенном зародышеобразовании.

Самопроизвольное возникновение зародышей новой фазы в исходной является весьма нежелательным явлением при выращивании монокристаллов, так как приводит к росту многочисленных «паразитных» кристаллов. Поэтому рост кристаллов обычно проводят в метастабильной области на заранее введенный в систему затравочный кристалл.

Важное значение для процессов кристаллизации имеет скорость образования зародышей, которая оценивается как их количество N , возникшее в единице объема за единицу времени.

В общей форме величину N можно определить из выражения [97]

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (8)$$

где N_0 — общее число зародышей; ΔG — прирост свободной энергии частицы, равный работе образования зародыша.

Физический смысл этого выражения состоит в том, что оно определяет с позиций флуктуационной теории М. Фольмера число возникших устойчивых зародышей новой фазы, энергия которой на величину ΔG больше энергии основного уровня.

Преобразование уравнения (8) путем замены ΔG его значением из уравнения (5) позволяет получить выражение

$$N = N_0 \exp\left[-\frac{16\pi V_2^2 \sigma^3}{3R^3 T^3 (\ln \Delta P)^2}\right], \quad (9)$$

из которого видно, что скорость образования зародышей определяется главным образом температурой, поверхностным натяжением и пересыщением.

В реально существующих системах с гетерогенным зародышеобразованием зависимость скорости зарождения от пересыщения характеризуется четким максимумом. Возрастание скорости при малых переохлаждениях (левая ветвь кривой) лимитируется кинетикой зарождения новой фазы. Падение же скорости при высоких переохлаждениях связано с увеличением вязкости среды и потерей подвижности частиц. Отсюда видно, что процесс зарождения новой фазы может лимитироваться различными факторами, особенно если учесть, что он складывается из нескольких стадий, включающих такие как доставка

частиц к участку кристаллизации (причем механизм доставки частиц на разных стадиях может быть различным — флуктуационным, диффузионным, конвективным и др.), химическое взаимодействие между частицами в исходной фазе с образованием различных комплексов и встраиванием их в кристаллическую структуру, явления адсорбции и десорбции на поверхности новой фазы и др. Естественно, что полную скорость протекания всего процесса будет лимитировать стадия, имеющая наименьшую скорость. Полагают [95], что скорость роста кристаллов определяется главным образом объемной диффузией и реакцией на межфазной границе кристалл — исходная среда. В случае быстрого установления равновесия на межфазной границе лимитирующей стадией процесса будет объемная диффузия, скорость которой, как известно, для стационарного процесса описывается первым законом Фика

$$\frac{dm}{dt} = DS \frac{dc}{dx}, \quad (10)$$

где $\frac{dm}{dt}$ — диффузионное приращение

массы растущей поверхности за единицу

времени; $\frac{dc}{dx}$ — градиент концентра-

ции; D — коэффициент диффузии; S — площадь растущей поверхности.

Если процесс кристаллизации протекает в исходной фазе со средней концентрацией c , то линейную скорость роста кристалла (1) можно выразить как

$$l = \frac{dm}{dt \rho} = \frac{D}{\rho \delta} (c - c_0), \quad (11)$$

где c_0 — концентрация вблизи растущей поверхности; ρ — плотность новообразованной фазы; δ — толщина, пограничного диффузионного слоя; S — площадь растущей поверхности. Отношение $\frac{D}{\delta}$ обычно называют константой скорости диффузии K_D . При значительном превышении скорости химической реакции над скоростью диффузии значение c_0 может стать равным концентрации насыщения c_n . При отсутствии взаимодействия на границе кристалл — исходная среда выполняется условие $c = c_0$.

В случае лимитирующей роли скорости реакции химического взаимодействия прирост растущей поверхности в единицу времени составит

$$\frac{dm}{dt} = K_p S (c_0 - c_n), \quad (12)$$

где K_p — коэффициент скорости поверхностных процессов.

Линейная скорость роста кристалла выражается как

$$V = \frac{K_p}{\rho} (c_0 - c_n). \quad (13)$$

Равенство $c_0 = c_n$ свидетельствует об отсутствии диффузионного подтока к растущей поверхности новых частиц.

Значительное влияние на те или иные свойства кристаллов оказывают входящие в их состав примеси и характер их распределения в объеме кристалла. Равновесное распределение примеси в нем может быть описано уравнением [95]

$$K_0 = \frac{a_{тв(равн)}}{a_{ж(равн)}}, \quad (14)$$

где K_0 — коэффициент равновесного распределения примеси; $a_{тв(равн)}$ и $a_{ж(равн)}$ — равновесная активность примеси в твердой и жидкой фазах.

Для разбавленных растворов выражение K_0 принимает вид

$$K_0 = \frac{c_{тв(равн)}}{c_{ж(равн)}}, \quad (15)$$

где $c_{тв(равн)}$ и $c_{ж(равн)}$ равновесные концентрации в твердой и жидкой фазах.

Коэффициент K_0 отвечает равновесным условиям, при которых кристалл по существу не растет и не растворяется. В случае очень малых скоростей роста K_0 может быть заменен эффективным коэффициентом распределения ($K_{эфф}$):

$$K_0 \approx K_{эфф} = \frac{c_{тв(ист)}}{c_{ж(ист)}}, \quad (16)$$

где $c_{тв(ист)}$ и $c_{ж(ист)}$ — истинные концентрации примеси в твердой и жидкой фазах.

Нетрудно заметить (рис. 8), что при $K_{эфф} < 1$ (или $c_{тв(ист)} < c_{ж(ист)}$) жидкость на участке, примыкающем к кристаллу, будет обогащена примесью компонентом по сравнению с его содержанием в основном объеме жидкости. Кристалл в этом случае как бы отталкивает примесный компонент, и диффузионный поток примеси направлен от фазовой границы кристалл — жидкость в сторону жидкости.

Противоположное направление имеет диффузионный поток примеси при $K_{эфф} > 1$ (или $c_{тв(ист)} > c_{ж(ист)}$), т. е. в том случае, когда концентрация примеси у фазовой границы кристалл — жидкость ниже, чем в основном объеме жидкости, и кристалл обогащается примесью компонентом.

Поскольку коэффициент $K_{эфф}$ характеризует распределение примеси между твердой и жидкой фазами в процессе роста кристалла, величина его зависит от скорости роста, коэффициента диффузии примеси в жидкости и ширины диффузион-



Рис. 8

Концентрационные градиенты вблизи растущего кристалла [95]

ного слоя. Соотношение между $K_{эфф}$ и K_0 может быть описано уравнением [95]

$$K_{эфф} = \frac{K_0}{K_0 + (1 + K_0) \exp\left(-\frac{Rt}{D}\right)}, \quad (17)$$

где R — скорость роста грани кристалла; t — толщина диффузионного слоя; D — коэффициент диффузии примеси в жидкости.

Механизм роста кристаллов

Кристалл характеризуется тем, что участвующие в его строении ионы, атомы или молекулы образуют устойчивую пространственную решетку. Рост кристаллов можно представить как упорядоченное встраивание таких аналогичных ионов, атомов или молекул на его поверхность.

Существуют различные количественные теории роста кристаллов. Первая из них была разработана на термодинамической основе Дж. Гиббсом [45] и исходила, как отмечалось выше, из того, что кристалл, находящийся в равновесии с окружающей средой, принимает форму, отвечающую минимуму его поверхностной энергии при постоянном объеме. Рост грани начинается скачкообразно, путем образования на ней двумерного зародыша.

Эти положения были в дальнейшем развиты П. Кюри [228], Ю. В. Вульфом [37] и особенно М. Фолмером [386]. Последний, в частности, показал, что образование двумерных зародышей происходит в так называемом подвижном адсорбционном слое, непосредственно контактирующем с поверхностью кристалла и находящемся в равновесии как с ней, так и с маточной средой.

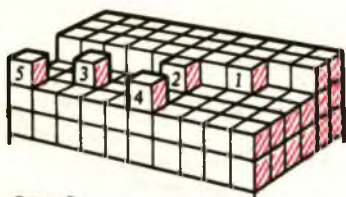


Рис. 9

Модель роста кристалла по В. Косселю

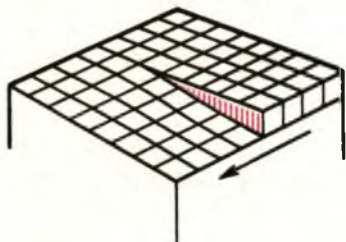


Рис. 10

Схематическое изображение незарастающей ступеньки, возникающей при развитии спирали винтовой дислокации. Стрелкой показано направление движения ступеньки [95]

Дальнейшее развитие представлений о механизме роста кристаллов связано с молекулярно-кинетической теорией роста Косселя — Странского [148, 289, 371]. Преимущество этой теории по сравнению с предшествующими термодинамическими статистическими теориями Дж. Гиббса и М. Фолмера состоит в том, что при объяснении явлений роста она учитывает атомно-молекулярные качества поверхности кристалла. Рост кристаллов рассматривается исходя из принципа минимума свободной энергии. При этом допускается ряд упрощающих предпосылок. Поверхность кристалла предполагается гладкой, недеформированной, влияние среды почти не учитывается. Потенциальная энергия системы из двух частиц представляется простой функцией расстояния, а работа присоединения частицы берется равной сумме энергий ее взаимодействия со всеми соседями.

В качестве модели гомеоплярного кристалла Коссель принял кристалл с кубической примитивной решеткой Браве. Атомы представляются в виде одинаковых кубиков, плотно упакованных таким образом, что каждый из них контактирует своими плоскостями с шестью соседними атомами-кубиками. Кроме того, атом имеет 12 соседей, соприкасающихся с ним по ребрам куба, и 8 соседей, соприкасающихся

по углам куба. Если учитывать только число ближайших соседей, то наиболее энергетически выгодным оказывается встраивание атома в излом ступени недостроенного ряда (рис. 9, 1). Именно в этом положении при образовании связей высвобождается наибольшее количество энергии, так как здесь образуются связи с тремя ближайшими атомами. Далее по убывающей энергетической выгоды позиций располагаются атомы 2 и 3 (4, 5). Учет вторых соседей (соприкасающихся с данным атомом по ребрам) приводит к некоторым энергетическим различиям в позициях атомов 3, 4 и 5, которые при рассмотрении только ближайшего окружения были эквивалентными. А именно, атом 3 имеет четыре вторых соседа, атом 4 — три, а атом 5 — два соседа. Таким образом, легкость присоединения атомов уменьшается в последовательности: 1, 2, 3, 4, 5. Влияние третьих и более удаленных соседей проявляется не столь заметно, но его также можно учесть аналогичным образом.

Наиболее трудно достижимым является присоединение одиночного атома к завершенной атомной плоскости. Именно скоростью этого процесса и будет определяться скорость роста грани.

Гетерополярный кристалл представляет собой совокупность положительных и отрицательных ионов, связанных между собой кулоновскими силами. В качестве гетерополярного кристалла В. Коссель рассмотрел кристалл NaCl, для которого произвел расчет энергий, выделяющихся при оседании иона на различных местах поверхности растущего кристалла. Оказалось, что вероятность заселения позиций 1 и 2 имеет тот же порядок, что и в случае гомеоплярных поверхностей. Однако вероятность последовательности присоединения атомов к различным местам заверщенного слоя изменяется на обратную, что предопределяет вероятность начала застройки нового слоя с угла (см. рис. 9, 5).

Согласно термодинамической и молекулярно-кинетической теориям роста идеальных кристаллов любая идеальная кристаллическая грань будет расти благодаря наличию на ней ступеньки. Когда, завершив слой, ступенька исчезает, рост приостанавливается до возникновения двумерного зародыша, формирующего новую ступеньку для роста. Вероятность образования зародышей — весьма чувствительная функция пересыщения и совершенно мала при пересыщениях ниже 25—50%.

Однако реальные кристаллы растут с заметными скоростями уже при незначительных пересыщениях (1% и ниже). Это

позволяет считать, что реальные кристаллы несовершенны и имеют другой механизм роста, который нашел отражение в дислокационной теории [180, 181, 215]. Эта теория исходит из того, что поверхности плотноупакованных граней содержат не исчезающие в процессе роста ступеньки, образованные винтовыми дислокациями. В присутствии таких незарастающих ступенек необходимость в образовании двумерных зародышей отпадает, и кристаллы растут при малых пересыщениях (рис. 10).

За последнее время спирали роста были обнаружены в большом числе кристаллов, как природных, так и синтетических, выращенных различными методами.

Существует также ряд других теорий роста кристаллов, в частности нормального роста [55, 73, 179]. Согласно этой теории рост кристаллов определяется непрерывным присоединением отдельных частиц по всей несингулярной поверхности кристалла, равномерно покрытой изломами.

Эта теория исходит из того, что для многих веществ (и особенно металлов) межфазовая граница кристалл — расплав обладает сильно выраженной шероховатостью. Рост кристалла присоединением отдельных частиц должен происходить изотропно (или почти изотропно), а фронт кристаллизации должен быть образован поверхностями, отражающими распределение температуры и концентрации в среде.

Критерием, определяющим рост по слоесовому или нормальному механизму, служит величина энтропии плавления

$$S = L_0/kT_0,$$

где L_0 — скрытая теплота плавления на атом, kT_0 — кинетическая энергия атома при температуре плавления [56].

У веществ с $L_0/kT_0 < 2$ даже наиболее плотноупакованные грани являются шероховатыми и анизотропны роста, вследствие этого, слабо выраженной. У веществ с $L_{пл}/kT_0 > 4$ наиболее плотноупакованные грани должны быть гладкими, а менее плотноупакованные — шероховатыми. Для таких веществ должна быть хорошо выражена анизотропия роста различных граней.

В целом же механизмы роста реальных кристаллов несомненно более сложны, чем в упомянутых выше модельных представлениях, и в каждом конкретном случае требуют специального выяснения [120, 128, 184].

Методы выращивания кристаллов

Зарождение и рост кристаллов, как уже отмечалось, происходят в том случае, когда в кристаллизующей системе возникает определенное пересыщение (переохлаждение). В практике синтеза и выращивания кристаллов пересыщение обычно задается путем создания и поддержания в системе градиента температур, давлений и концентрации.

Существует множество классификаций методов синтеза и выращивания кристаллов [7, 31, 51, 80, 95, 136]. Все они в той или иной степени основываются на фазовом состоянии и компонентном составе исходной среды, а также на характере движущей силы процесса. В зависимости от этих факторов могут быть выделены [136] следующие методы.

1. Выращивание кристаллов из стехиометрических расплавов. В качестве движущей силы процесса используется главным образом температурный градиент.

2. Выращивание кристаллов из растворов. Процесс кристаллизации осуществляется за счет создания градиента концентрации на границе кристалл — раствор.

3. Выращивание кристаллов из газовой фазы. Процесс кристаллизации осуществляется в основном благодаря наличию градиента давления.

4. Выращивание кристаллов в твердой фазе*.

Выращивание кристаллов из расплавов

Методы выращивания кристаллов из расплавов наиболее широко применяются в промышленности. Сущность их сводится к тому, что исходный материал вначале расплавляют, а затем кристаллизуют при тщательно контролируемых условиях.

В зависимости от направления изменения температурного градиента, оказывающего наибольшее влияние на характер кристаллизации, А. Ньюхауз и Г. Ничман [339] выделили два крайних случая. В первом из них (рис. 11, а) тепло при охлаждении расплава отводится наружу, т. е. температура печи T_p меньше температуры точки плавления вещества $T_{пл}$. При кристаллизации переохлажденного расплава

* Поскольку эти методы не применяются при выращивании синтетических ювелирных кристаллов, то они в данной работе не рассматриваются.

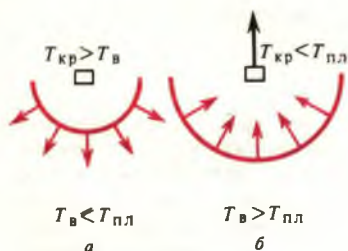


Рис. 11

Направление температурного градиента.

Отвод тепла: а — через расплав; б — через растущий кристалл [339]

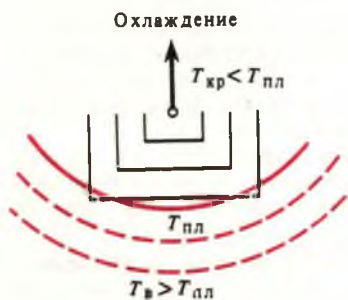


Рис. 12

Перемещение полиэдрического фронта роста к изотерме точки плавления [339]

выделяется тепло, за счет которого растущий кристалл приобретает более высокую температуру, чем расплав. В целом тепловой поток направлен от кристалла через расплав к внешней среде кристаллизационной установки. Поскольку температура кристалла $T_{кр}$ ниже точки его плавления, он приобретает полиэдрическое ограничение.

Однако возможен и другой случай, когда тепловой поток движется в направлении от расплава к кристаллу и далее через локальный холодильник, к которому прикреплен кристалл, во внешнюю среду (рис. 11, б). Здесь температура расплава выше температуры точки плавления. Поэтому характер поверхности кристалла полностью определяется положением изотерм в плоскости границы между твердой и жидкой фазами и особенно положением этой плоскости относительно изотермы точки плавления. Так, для кубического кристалла и изотропного расплава изотермы будут представлены концентрическими поверхностями, окружающими кристалл. При сильном охлаждении изотерма точки плавления может отойти на значительное рас-

стояние от границы кристалл — расплав, и тогда возникают условия, благоприятные для полиэдрического роста.

Такой рост будет продолжаться до тех пор, пока увеличивающийся в размерах кристалл не приблизится вплотную к изотерме точки плавления. В этом случае выступающие за пределы изотермы углы и ребра кристалла будут оплаиваться, и кристалл приобретает сглаженную форму (рис. 12). Регулируя отвод тепла через кристалл-холодильник можно добиться такого роста, при котором изотерма температуры плавления будет перемещаться в сторону расплава совместно с фронтом кристаллизации.

В зависимости от способов создания температурного градиента (или отвода тепла от растущего кристалла), а также от того, ведется кристаллизация в тигле или без тигля, среди методов выращивания кристаллов из расплава различают бестигельные методы пламенного плавления (метод Вернейля и его модификации), метод плавающей зоны; тигельные методы вытягивания кристаллов (методы Наккена, Киропулоса и Чохральского), методы направленной кристаллизации (методы Бриджмена — Стокбаргера, Чалмерса и зонной плавки) и метод гарниссажа.

Бестигельные методы. К ним принадлежит наиболее широко известный метод Вернейля [31]. В пламя горючего (кислородно-водородного) газа, направленное сверху вниз, из бункера отдельными регламентированными дозами поступает очень тонкий (< 20 мкм) порошок исходного вещества (рис. 13). Вначале подбирается такая температура, при которой на стержне кристаллодержателя, входящем в пламя снизу вверх, образуется спеченный шарик. Сторона шарика, обращенная кверху, затем оплаивается, и на нее падает новая порция оплавленного порошка, который, кристаллизуясь, приводит к формированию небольшого монокристаллического штырька, разрастающегося в дальнейшем в основной кристалл-булю. Процесс выращивания можно ускорить путем предварительного закрепления на кристаллодержателе затравки. Кристаллы, выращенные этим методом, имеют форму буль, направленных утолщением кверху.

Для получения более совершенных кристаллов наращивание их желательно проводить при одной и той же температуре. Это достигается тем, что кристалл по мере роста вместе с кристаллодержателем медленно перемещается вниз. Обычная скорость роста кристаллов от 5 до 10 мм/ч. Диаметр кристаллов порядка 10—20 мм, а длина обычно не превышает 50—100 мм.

Выращивание кристаллов методом Вернейля с кислородно-водородным пламенем теоретически возможно для веществ с температурой плавления не выше 2810°C . Однако при использовании обычной газовой горелки из-за потерь тепла в результате радиации кристалла и шихты реальной оказалась возможность выращивать кристаллы с температурой плавления не выше 2250°C . В последние 10—15 лет были найдены новые способы нагрева, а также автоматизации процесса кристаллизации. В частности, были разработаны радиационный (высокочастотный) и плазменный способы нагрева, разогрев с помощью световых источников большой мощности, позволившие существенно повысить (до $2600\text{—}2800^{\circ}\text{C}$) температуры кристаллизации и, самое главное, создавать в камерах кристаллизации необходимую окислительно-восстановительную обстановку или вакуум. Благодаря этому методом Вернейля к настоящему времени удалось вырастить более ста различных кристаллов. Однако наибольшее промышленное значение он имеет, как правило, при выращивании рубина, сапфира и других окрашенных разновидностей корунда, а также магниево-алюминиевой шпинели; в значительно меньшем масштабе этим методом производятся рутил, магнетит и шевелит.

Другой бестигельный метод получил название метода плавающей зоны; он является вертикальной модификацией метода зонной плавки. Сущность его заключается в том, что в вертикальном стержне из спеченной или спрессованной исходной шихты создается узкая расплавленная зона, которая, перемещаясь вдоль стержня, приводит к образованию монокристалла. Для расплавления обычно используют высокочастотный (ВЧ) индукционный нагрев. Расплавленная зона в поликристаллическом агрегате удерживается только силами поверхностного натяжения. Зависимость, связывающая величины поверхностного натяжения и силы тяжести с максимальной длиной стержня l , выражается уравнением [51]

$$l = 2,84 \sqrt{\sigma / dg}, \quad (18)$$

где σ — поверхностное натяжение; d — плотность расплава; g — ускорение силы тяжести.

Методом плавающей зоны выращиваются в основном кристаллы металлов и полупроводников, хотя и известны случаи получения корунда, титаната бария, оксидитрия и рутила [219].

Тигельные методы. В большинстве методов выращивания кристаллов из рас-

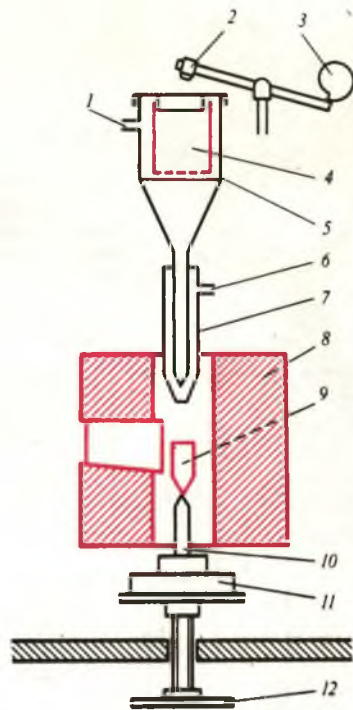


Рис. 13

Схема аппарата Вернейля:

1 — впуск кислорода; 2 — молоток; 3 — кулачковый вал; 4 — сосуд с ситовидным дном; 5 — бункер; 6 — впуск водорода; 7 — двухсплоевая горелка; 8 — камера горения; 9 — растущий кристалл; 10 — огнеупорный штифт; 11 — стол с огнеупорным покрытием; 12 — маховик для установки кристалла по высоте [31]

плава используются тигли или лодочки, в связи с чем все эти методы получили общее название тигельных. Особенностью некоторых из них является то, что граница расплава — кристалл находится на контакте с материалом тигля. Это нежелательно, так как наличие таких контактов способствует возникновению в кристаллах различных дефектов.

Одна из групп тигельных методов объединяется под общим названием методов вытягивания кристаллов. Она берет начало от разработок Р. Наккена [31]; показавших, что если к поверхности расплава прикоснуться охлаждаемым металлическим стержнем, то на участке соприкосновения возникает локальное переохлаждение и начинается рост кристаллов. Эта идея в дальнейшем была использована С. Киропулосом [291]; им разработан метод, получивший широкое применение при выращивании кристаллов галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Вначале в расплав, находящийся в тигле и нагретый примерно на 150°C выше темпе-

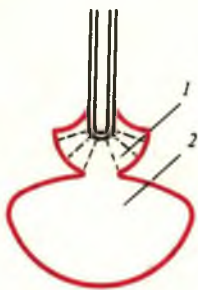


Рис. 14

Поликристаллический полусферолит (1) и выступающий из него монокристалл (2) (291)

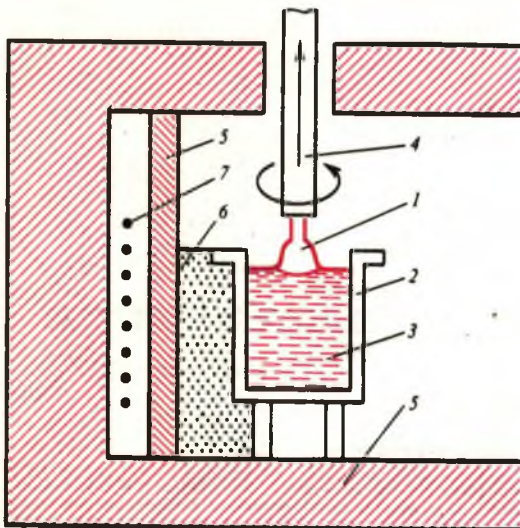


Рис. 15

Установка для выращивания кристаллов методом Чохральского:

1 — кристалл; 2 — тигль; 3 — расплав; 4 — кристаллодержатель; 5 — керамическая изоляция; 6 — изоляция из гранул ZrO_2 ; 7 — индуктор для нагрева [51]

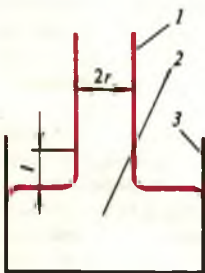


Рис. 16

Профиль мениска расплава при выращивании кристаллов методом Чохральского [51]:

1 — кристалл; 2 — расплав; 3 — контейнер

ратуры точки плавления, осторожно вводится холодильник, представляющий собой охлаждающуюся проточным воздухом металлическую трубку. Хорошо заизолированная печь снабжается небольшим смотровым окошком, в которое можно наблюдать за погружением его в расплав. Затем расплав медленно охлаждается и при

достижении температуры, несколько превышающей температуру точки плавления, начинается продувка холодильника воздухом. В результате охлаждения на конце холодильника начинается кристаллизация с образованием полусферолита. Затем он извлекается из расплава настолько, чтобы его величина, оставшаяся в расплаве, была примерно равна диаметру холодильника. В результате этого создаются благоприятные условия для геометрического отбора зародыша, на котором затем дорастивается монокристалл (рис. 14). Выращенные таким методом кристаллы характеризуются большим отношением диаметра к высоте.

Другой метод вытягивания кристаллов, получивший в настоящее время чрезвычайно широкое развитие для выращивания кристаллов различных металлов, полупроводников и диэлектриков, носит название метода Чохральского [31]. Он может рассматриваться как дальнейшее усовершенствование метода Киропулоса. Кристалл постепенно вытягивается из расплава, причем для достижения лучших условий роста вытягивание кристалла проводят при непрерывном его вращении со скоростью 10—100 об/мин (или вращении тигля в противоположном направлении). Широкому распространению метод Чохральского обязан прежде всего хорошему качеству получаемых кристаллов, что во многом определяется отсутствием соприкосновения границы кристалл — расплав с материалом тигля и возможностью в значительной степени избежать радиальных температурных градиентов.

Для выращивания кристаллов металлов обычно используют тигли из керамики, графита или кварца; для галогенидов — из графита или платины и для высокотемпературных окислов — из платины, иридия, молибдена. Нагревание может осуществляться с помощью различных средств (в зависимости от необходимой температуры, среды и атмосферы кристаллизации), но наиболее часто применяется ВЧ-индукционный нагрев. Принципиальная схема установки для выращивания кристаллов методом Чохральского показана на рис. 15.

При выращивании кристаллов методом Чохральского важно соблюдать равенство скорости роста и вытягивания кристалла. Уменьшение скорости вытягивания при сохранении заданного температурного градиента приводит к увеличению диаметра кристалла или даже к поликристаллическому росту, а при возрастании скорости вытягивания кристалл будет уменьшаться в диаметре и в конечном случае может разорваться. Столбик расплава, схематично

изображенный на рис. 16 и осуществляющий связь растущего кристалла с расплавом, поддерживается силой поверхностного натяжения, равной величине $2\lambda\sigma$ [51]. Приближенная (завышенная) максимальная длина l этого столбика определяется формулой

$$l = \frac{2\sigma}{rd_c g}, \quad (19)$$

где σ — удельное поверхностное натяжение; d_c — плотность расплава; g — ускорение свободного падения. Относительно просто l может быть определена экспериментально, так как процесс выращивания происходит в поле наблюдения исследователя.

Максимально возможная скорость роста кристалла определяется скоростью отвода теплоты через кристалл в окружающее пространство. В оптимальном варианте, как указывалось выше, скорости вытягивания и роста кристалла уравниваются, свидетельством этому является неподвижность границы роста. Если же это условие не соблюдается и уровень расплава понижается, то истинная скорость роста кристалла может быть определена согласно уравнению [51]

$$W_s = \frac{W_b}{1 - \left(\frac{A_s \cdot d_s}{A_c \cdot d_c}\right)} = \frac{W_b}{1 - \left(\frac{D_s}{D_c}\right)^2 \cdot \frac{d_s}{d_c}}, \quad (20)$$

где W_s — истинная скорость роста кристалла, равная сумме скоростей вытягивания и понижения уровня расплава; W_b — скорость вытягивания; D_s и D_c — диаметр кристалла и диаметр расплавленной зоны; A_s и A_c — площади сечений кристалла и расплавленной зоны.

Определяющее влияние на степень совершенства кристаллов имеет форма фронта кристаллизации на границе кристалл — расплав. При плоском фронте кристаллизации создаются наименьшие радиальные температурные градиенты. Такой фронт кристаллизации возникает, когда тепловой поток направлен к растущему кристаллу снизу, а радиальный тепловой поток очень незначителен [4]. Изотермы в этом случае располагаются перпендикулярно направлению роста, и это способствует образованию кристаллов с малым количеством дефектов.

В настоящее время методом Чохральского выращивают не только кристаллы различных металлов и полупроводников, но и целый ряд тугоплавких окислов (рубины, сапфиры и другие окрашенные разновидности корунда, TiO_2), кристаллы



Рис. 17

Стержни из лейкосапфира и рубина, выращенные методом Чохральского, и ограненные из них камни

гранатов, титанатов, вольфрамов, молибдатов различных металлов, силленитов, флюорита, сивьина и других соединений (рис. 17).

Следующую группу тигельных методов выращивания кристаллов из расплава составляют так называемые методы направленной кристаллизации. Было замечено [212], что при кристаллизации расплава в капиллярной трубке один из зародившихся вначале нескольких разориентированных кристалликов получает (в результате отбора) преимущественное развитие, разрастаясь далее в монокристалл. Аналогичный эффект можно получить и в трубках больших диаметров, имеющих коническое окончание, при проведении процессов кристаллизации в поле температурного градиента. В этом состоит сущность методов направленной кристаллизации. Известно большое число вариантов этих методов. Наибольшее развитие получили метод Бриджмена — Стокбаргера, основанный на принципе вертикального перемещения тигля (или температурного градиента), и метод Чалмерса, при котором тигель (или температурный градиент) смещается в горизонтальном направлении (рис. 18, 19).

Оптимальные условия для выращивания совершенных кристаллов этими методами достигаются также при наличии плоского фронта кристаллизации, перемещающегося с постоянной скоростью (обыч-

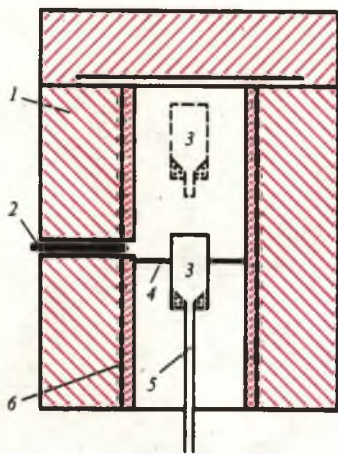


Рис. 18

Выращивание кристаллов из расплава методом Бриджмена — Стокбаргера [31]

1 — печь с переменным нагревателем; 2 — термоэлемент; 3 — конический тигель; 4 — платиновая жость для создания большого перепада температур; 5 — держатель тигля, связанный с механизмом для опускания; 6 — нагревательные элементы

но порядка 10^{-2} см/с) и сохранении стабильной температуры.

Методы направленной кристаллизации нашли в основном применение при выращивании кристаллов некоторых металлов, полупроводников и особенно галогенидов щелочных и других металлов.

Метод зонной плавки, разработанный вначале для очистки главным образом полупроводников и металлов от примесей, в последние годы нашел широкое применение при выращивании монокристаллов [129]. Если при обычном выращивании из монокомпонентного расплава вся шихта находится в расплавленном состоянии, то при зонной плавке между затравочным кристаллом (зародившимся или специально введенным) и поликристаллическим агрегатом (шихтой) создается узкая расплавленная зона. Рост кристалла осуществляется путем медленного перемещения этой зоны вдоль поликристаллического агрегата. Наиболее часто применяется горизонтальный вариант зонной плавки, хотя известны вертикальные и наклонные его модификации. Расплавленная зона создается путем локального нагрева узкого участка поликристаллического агрегата выше точки его плавления (рис. 20).

Легко кристаллизующиеся вещества можно выращивать в виде монокристаллов без затравочных кристаллов. Один конец лодочки в таких случаях сильно

зауживается (иногда до капилляра), что способствует быстрому созданию локального переохлаждения в ограниченном объеме и зарождению монокристаллов. Нагрев здесь может быть осуществлен различными способами, но чаще используют ВЧ-индукционный и радиационный (от элементов сопротивления, линз световых ламп и др.) нагревы.

Метод зонной плавки применяют успешно особенно в тех случаях, когда необходимо получить особо чистые вещества в виде монокристаллов или добиться в них весьма равномерного распределения примесей.

В последнее время метод зонной плавки стал одним из важнейших для промышленного получения иттрий-алюминиевых гранатов, лейкосапфира и окрашенных разновидностей корунда. [5, 133].

Метод гарниссажа заключается в плавлении и последующей кристаллизации вещества в его же собственной твердой «рубашке». Этот метод нашел вначале применение в пирометаллургии, но в последние годы начал широко использоваться при выращивании неэлектропроводных тугоплавких (до 300°C) кристаллов (корунда, стабилизированных кубических оксиде циркония и гафния, муллита, оксиде скандия, иттрия, гадолиния, иттрий-алюминиевых гранатов и др.). Основы метода и аппарата были разработаны в Физическом институте АН СССР [123]. В качестве источника тепловой энергии для плавления вещества был применен высокочастотный нагрев, поэтому метод получил название метода индукционного плавления в холодном контейнере.

Для диэлектрика удельное сопротивление расплава много ниже, чем для твердой фазы; в случае металла более высокое электросопротивление имеет расплав (рис. 21). Это обуславливает принципиальное отличие поведения диэлектрика и металла по отношению к ВЧ-излучению. В первом случае твердая оболочка с ВЧ-полем практически не взаимодействует, и вся энергия поля поглощается расплавом. В случае металла твердая оболочка поглощает большую часть энергии ВЧ-поля и разогреваясь, полностью расплавляется.

Отсюда следует, что для осуществления высокочастотного нагрева диэлектрического материала необходимо вначале нагреть исходное вещество до температуры, при которой оно приобретает электропроводность, достаточную для эффективного поглощения энергии ВЧ-поля т. е. создать так называемый стартовый расплав. Созда-

ние стартового расплава может быть осуществлено с помощью электрической дуги, плазменного факела и других источников.

Минимальный (критический) объем стартового расплава определяется из равенства [123]

$$V_k P = K(T_p - T_0) \pi D_k^2 \quad (21)$$

где V_k — критический объем стартового расплава, P — мощность, поглощаемая единицей объема расплава; K — коэффициент теплопередачи от расплава к теплоносителю; T_p — температура расплава; T_0 — температура теплоносителя; D_k — критический диаметр капли. Отсюда

$$D_k = \frac{6K}{\rho} (T_p - T_0) \quad (22)$$

Капля расплава с диаметром $D > D_k$, поглощая энергию ВЧ-поля, способна расти за счет расплавления прилегающей твердой массы. Этот процесс будет осуществляться до тех пор, пока не будет достигнуто фазовое равновесие, условием которого будет

$$\frac{\lambda}{\delta a} = \frac{T_p - T_{пл}}{T_{пл} - T_0} \quad (23)$$

где λ — теплопроводность; δ — толщина твердого слоя; a — коэффициент теплоотдачи; T_p — температура расплава; $T_{пл}$ — температура плавления; T_0 — температура теплоносителя.

Величина $T_p - T_{пл} = \Delta T$ характеризует перегрев расплава. При $\Delta T \rightarrow 0$, $\delta \rightarrow \infty$, т. е. для поддержания фазового равновесия расплав должен быть перегретым. Если λ , a и T_0 постоянные, то условие равновесия можно выразить как

$$\delta \Delta T = \text{const.} \quad (24)$$

Из уравнений (23) и (24) следует, что процесс плавления не может происходить до полного расплавления всей твердой фазы, так как для этого необходим бесконечно большой перегрев. Толщину твердой оболочки можно регулировать температурой расплава.

Установки для кристаллизации неметаллических тугоплавких материалов методом прямого индукционного плавления в холодном контейнере состоят из ВЧ-генератора, рабочей камеры, охлаждаемой водой, контейнера и систем стабилизации мощно-

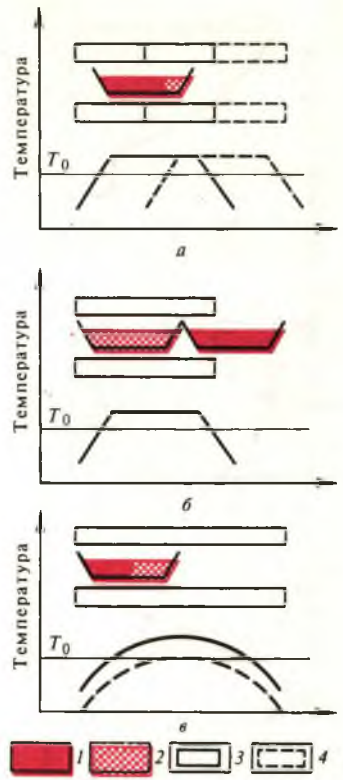


Рис. 19

Различные системы кристаллизации при горизонтальном варианте направленной кристаллизации [51]

а — подвижный нагреватель; б — подвижный контейнер; а — система с переменной температурой печи
1 — кристалл; 2 — расплав; 3 — нагревательный элемент; 4 — смещение нагревательного элемента

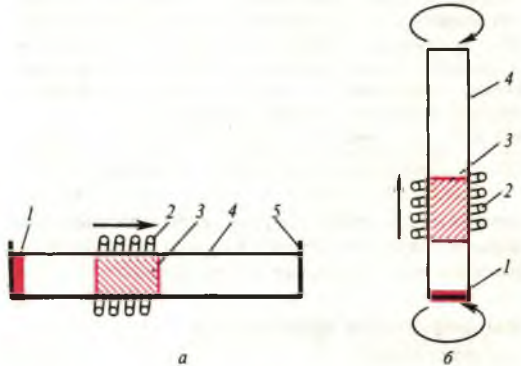


Рис. 20

Схема горизонтального (а) и вертикального (б) вариантов зонной плавки [95]

1 — заправка; 2 — нагреватель; 3 — расплав; 4 — исходный кристалл; 5 — кювета

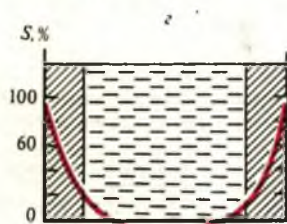
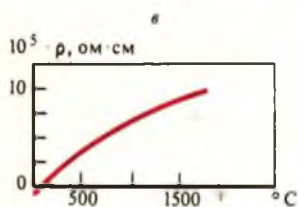
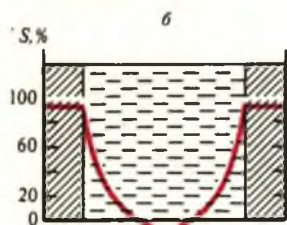
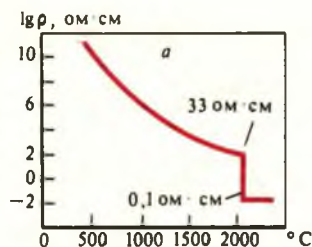


Рис. 21

Температурная зависимость удельного сопротивления (ρ) и радиальное распределение энергии высокочастотного поля (S), поглощаемой двухслойным цилиндром, состоящим из твердой (косая штриховка) и жидкой (штриховка пунктиром) фаз одинакового состава:

а — окись алюминия; б — сталь; в — цилиндр из Al_2O_3 ; частота электромагнитного поля 5 МГц; г — цилиндр из стали, частота электромагнитного поля 2500 Гц [123]

сти генератора [123]. В рабочей камере может создаваться требуемая окислительно-восстановительная атмосфера.

Выращивание кристаллов из растворов

Если при кристаллизации из расплава посторонние примесные компоненты можно рассматривать как «следовые» (по Р. Лоддису), не оказывающие существенного влияния на характер кристаллизации, то

в растворах концентрация «постороннего» вещества (растворителя) приобретает, как правило, главенствующее значение, а само кристаллизующееся вещество находится в подчиненном количестве.

Выбор конкретного метода для выращивания того или иного кристалла из раствора предопределяется характером его растворимости, который обычно устанавливается на диаграммах зависимости растворимости от различных параметров и, главным образом от температуры и концентрации растворов. Если исходное вещество обладает относительно высокой растворимостью с большим температурным коэффициентом растворимости (т. е. растворимость сильно зависит от температуры), то процесс кристаллизации целесообразно вести путем снижения температуры (рис. 22). При этом наиболее быстро (рис. 22,а) достигается вначале кривая растворимости в точке с концентрацией c_0 , а затем и верхняя граница метастабильной области с концентрацией c . Разница $c - c_0$ характеризует величину пересыщения, необходимую для возникновения зародыша и его роста. Управляя условиями процесса, при которых концентрация пересыщения c остается постоянной, добиваются выращивания очень совершенных кристаллов. Когда же зависимость растворимости от температуры выражена слабо (рис. 22,б), верхняя граница метастабильной области может быть более рационально достигнута путем изотермического испарения. Возможны и такие варианты, при которых более краткий путь в метастабильной области достигается одновременным снижением температуры и испарением (рис. 22,в).

При отрицательном значении температурного коэффициента растворимости (когда растворимость уменьшается с увеличением температуры) для осуществления кристаллизации необходимо не понижение температуры (или испарение) раствора, а наоборот, повышение его температуры (или добавление новых порций растворителя).

Постоянный градиент пересыщения, обеспечивающий рост кристаллов, можно создать и путем установления температурного градиента между зонами кристаллизации и растворения исходной шихты. Перемещение раствора из одной зоны в другую может происходить либо самопроизвольно за счет температурной или концентрационной конвекции, либо с помощью специальных насосов и мешалок.

При выращивании синтетических аналогов природных драгоценных камней и их имитаций широкое использование получили методы кристаллизации из растворов в расплавах (метод флюса) и из гидро-

термальных растворов. Выращивание кристаллов методом флюса применяется при получении тугоплавких или инконгруэнтно плавящихся соединений, кристаллизация которых невозможна или очень трудоемка из монокомпонентного расплава. В качестве растворителей (флюса) служат расплавы легкоплавких окислов (PbO , MoO_3 , V_2O_5 , BaO , V_2O_5 и др.) и солей (KF , Na_2CO_3 , PbF_2 , $CaCl_2$, $NaCl$, BF_3 , и др.). Растворимость в них тугоплавких соединений должна быть не менее 10% (10—50%) при температурном коэффициенте растворимости порядка 1% на $10^\circ C$ [105]. Желательным является подборка такого растворителя, который имел бы общие с кристаллизующимся веществом компоненты, а различающиеся резко отличались бы (для уменьшения возможностей изоморфизма) ионными радиусами.

Выращивание кристаллов из растворов в расплаве осуществляют обычно при нормальном давлении*. Процесс проводят в платиновых, иридиевых, графитовых или алундовых тиглях, которые помещают в печи электрического сопротивления. Выбор материала тигля определяется его устойчивостью к взаимодействию с исходным расплавом — растворителем. Кристаллизацию проводят либо путем постепенного охлаждения расплава, насыщенного при определенной температуре компонентами выращиваемого кристалла, либо в изотермических условиях при испарении расплава (он должен обладать достаточно высокой упругостью пара), либо методом температурного перепада. Мелкие (примерно до 1—1,5 см) кристаллы получают, как правило, при спонтанной кристаллизации; для получения более крупных кристаллов выращивание проводят на затравках.

Доставка материала к растущей поверхности достигается благодаря диффузии и конвекции. Роль последней увеличивается с уменьшением вязкости расплавов. Вращение затравки в расплаве или перемешивание его с помощью мешалок улучшает условия кристаллизации и увеличивает скорость роста кристаллов. Это связано с уменьшением толщины диффузионного слоя и увеличением доставки вещества к растущей поверхности.

Кристаллизация путем медленного испарения и температурного перепада происходит в изотермических условиях. Эти методы применяют в тех случаях, когда выращиваемый кристалл является устойчивой фазой в довольно узкой темпера-

* Однако по существу этот метод также реализуется при синтезе алмаза и борозона при сверхвысоких (тысячи МПа) давлениях.



Рис. 22

Кривые температурной зависимости растворимости: сильной (а), слабой (б) и средней (в) 1—область пересыщения; 2—метастабильная область; 3—область недосыщения

турной зоне, и коэффициент распределения примесей обнаруживает заметную зависимость от температуры и скорости роста кристаллов. Однако наиболее часто кристаллизация из раствора в расплаве осуществляется путем медленного охлаждения.

При исследовательских работах кристаллизацией из раствора в расплаве получены кристаллы многих соединений, в том числе цинкит, рутил, бромеллит, молибдаты и вольфраматы кальция, кадмия, цинка и других элементов, магнетит, гематит, корунд и его окрашенные разновидности, ортоферриты редких земель, ортохроматы, гранаты, редкоземельные бораты, титанаты бария, стронция и свинца, ниобаты и танталаты щелочных металлов и другие соединения. Методом флюса налажено промышленное выращивание кристаллов синтетического изумруда.

Для выращивания ювелирных кристаллов особенно перспективен гидротер-

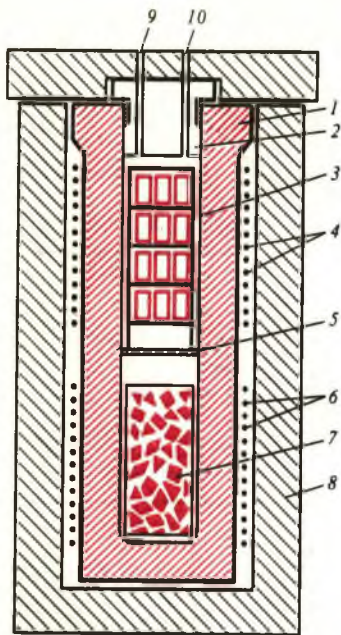


Рис. 23

Схема автоклава для выращивания кристаллов кварца и его окрашенных разновидностей в гидротермальных растворах.

1 — корпус автоклава; 2 — крышка; 3 — рамка с затравочными пластинками; 4 — верхний нагреватель; 5 — перегородка с отверстиями (диафрагма); 6 — нижний нагреватель; 7 — контейнер с шихтой; 8 — теплоизоляция; 9 — ввод для термозлемента; 10 — ввод для манометра

мальный метод температурного перепада, поскольку большинство природных драгоценных минералов образовались из водных растворов при высоких температурах и давлениях. Метод температурного перепада основан на перекристаллизации исходной шихты путем ее растворения в относительно более горячей зоне, конвективного переноса растворенных компонентов в относительно менее нагретую зону и роста в ней кристаллов. Как правило, кристаллы выращиваются на затравочных пластинках необходимой кристаллографической ориентации, обеспечивающей максимальные скорости роста и входжение (или, наоборот, исключая входжение) в кристаллы тех или иных примесей.

Выращивание кристаллов осуществляется в герметичных сосудах (автоклавах) высокого давления, изготавливаемых из жаропрочных сталей и сплавов, позволяющих проводить процесс при температурах 250—600°C и давлениях в десятки и первые сотни мегапаскалей. Необходимость таких высоких температур и давлений обуслови-

вается резким возрастанием при этом растворяющей способности воды и водных растворов электролитов.

Автоклавы представляют собой аппараты цилиндрической формы с соотношением длины к внутреннему диаметру порядка 8—9. Важнейшей деталью автоклава является затвор, обеспечивающий надежную герметизацию системы при высоких температурах и давлениях в течение довольно длительного (до нескольких месяцев) времени. В автоклавах, работающих при давлениях ниже 60 МПа, используют обычно зажимные затворы с прокладками, а при более высоких давлениях — самоуплотняющиеся затворы Бриджмэна [171], в основу которых положен принцип «нескомпенсированной площади».

Внутри автоклав разделен перфорированной перегородкой на две примерно равные зоны: нижнюю — зону растворения, в которой помещается питающий материал (шихта), представленный веществом кристалла или его компонентами, и верхнюю — зону кристаллизации, в которой размещаются затравочные пластины (рис. 23). Автоклав с шихтой и затравками на 70—80% объема заполняется исходным раствором. При нагревании автоклава жидкость расширяется. Вначале, до полного заполнения ею всего объема, давление в системе равняется давлению насыщенных паров жидкости. Затем, после полного заполнения жидкостью свободного объема, давление резко повышается и при данной температуре определяется составом раствора и его плотностью.

Нагрев автоклавов осуществляется в специальных электропечах сопротивления, причем промышленные установки, как правило, имеют свои собственные селективные нагревательные элементы (наружные или внутренние), позволяющие создавать близкие к изотермическим зоны внутри автоклава.

В нижней (шихтовой) зоне автоклава устанавливается температура на несколько градусов (или первых десятков градусов) выше, чем в верхней зоне. В результате этого более горячий (и, следовательно, менее плотный) раствор конвективно поднимается в верхнюю менее горячую зону, доставляя к затравочным пластинкам вещество для роста кристаллов. Охлаждение раствора до температуры верхней зоны создает относительное пересыщение и приводит к росту кристаллов. Обедненный (до величины растворимости кристалла) и охлажденный (ставший относительно более плотным) раствор конвективно возвращается в нижнюю зону. Нагреваясь в ней, он насыщается недостающими компонентами за счет

растворения шихты, вновь поднимается в зону кристаллизации и т. д. Таким образом, в системе создаются условия непрерывного роста кристаллов, и процесс может продолжаться практически до полного растворения шихты.

В основе конвективного перемещения раствора лежит разница плотностей $\Delta\rho$ нагретого и охлажденного растворов. Поскольку давление и средняя температура в процессе выращивания сохраняются постоянными, $\Delta\rho$ может быть описана уравнением [185]

$$\Delta\rho = \alpha\rho\Delta T - c\Delta T = \Delta T(\alpha\rho - c), \quad (25)$$

где ρ — плотность раствора; ΔT — разности температур между зонами растворения и роста кристаллов; c — коэффициент изменения плотности раствора, обусловленный растворимостью переносимого вещества.

При условии $\Delta T = 0$ необходимое для роста кристаллов конвективное перемещение раствора прекратится. Если вещество обладает такой высокой растворимостью, что плотность раствора в нижней зоне при заданной разности температур становится выше (или равной) плотности раствора в верхней зоне (т. е. $c > \alpha\rho$), то метод температурного перепада в выбранной модификации для выращивания кристаллов неприменим. В таких случаях для нахождения благоприятных условий роста необходимо либо поиск нового растворителя, либо иное расположение зон растворения и роста кристаллов.

Несмотря на кажущуюся простоту гидротермального метода температурного перепада, в промышленном масштабе он используется при выращивании весьма ограниченного числа кристаллов, хотя, как отмечалось выше, в гидротермальных растворах синтезированы сотни аналогов природных минералов. Данное обстоятельство, как подчеркнул А. А. Штернбергом [185], В. А. Кузнецовым и А. Н. Лобачевым [82], Р. Лодизом и Р. Паркером [95] и другими исследователями, связано, прежде всего, с недостаточной изученностью и сложностью самого процесса гидротермальной кристаллизации. Недостаточная изученность его во многом связана с тем, что процесс протекает в герметичном толстостенном сосуде и практически недоступен для прямого наблюдения. Сложность же метода определяется многокомпонентностью кристаллообразующей системы, в различных участках которой одновременно происходят процессы как на границе кристалл — раствор (растворение шихты, рост кристаллов и др.), так и в объеме самого раствора (его перенос с

растворенными компонентами, теплообменные явления в самом растворе, между ним и автоклавом, его арматурой, шихтой и растущими кристаллами) [82]. Практически любое из указанных явлений может лимитировать процесс роста кристаллов.

Обработка методических приемов при выращивании кристалла на конкретном оборудовании сводится к нахождению таких условий, при которых процесс лимитировался бы суммой микропроцессов, происходящих на границе раствор — кристалл, а процессы растворения и переноса вещества не были бы лимитирующими стадиями. В этом случае скорость роста кристаллов V будет пропорциональна величине реального пересыщения Δc

$$V = K\Delta c, \quad (26)$$

где K — константа скорости роста.

Если же в автоклаве имеет место недостаточный массообмен, то скорость роста становится зависимой не только от Δc , но и от массопереноса [185]

$$V = \frac{K\Delta c m}{S}, \quad (27)$$

где m — количество вещества, поступающего в зону роста; S — площадь растущих затравок.

Определение величины массопереноса — задача труднорешаемая, особенно для герметично закрытых и недоступных для наблюдения автоклавов. При наличии в них разделительной перегородки, снабженной струенаправляющими патрубками, входящими в нижнюю (горячую) и верхнюю (менее горячую) зоны, массоперенос предложено рассчитать по формуле [185]

$$m = \sigma f \sqrt{\frac{g\Delta\rho h}{\rho_{cp}}}, \quad (28)$$

где m — массообмен, мл/с; σ — площадь сечения патрубков; f — коэффициент расхода, равный для цилиндрических патрубков 0,8; g — ускорение свободного падения; $\Delta\rho$ — разность плотностей нагретого и охлажденного растворов; ρ_{cp} — средняя плотность раствора; h — суммарная высота патрубков.

На практике необходимый (избыточный) массоперенос обычно подбирают экспериментально путем изменения площади отверстий в перегородке. Эта величина, как правило, составляет первые проценты от площади всей перегородки.

Большое значение при выращивании кристаллов в гидротермальных условиях имеет выбор затравочных пластин необходимой кристаллографической ориентации, поскольку кристалл во время роста ограничивается комплексом граней и, в зависимости

от соотношений скоростей их роста, приобретает ту или иную форму. Обычно находят такой срез, который обеспечивает наиболее высокие скорости роста и хорошее качество кристаллов. Скорости роста при промышленном выращивании кристаллов гидротермальным методом температурного перепада составляют, как правило, десятые доли миллиметров в сутки и реже достигают 1—2 мм/сут.

На процесс кристаллизации и изменение скоростей роста кристаллов при выбранных температуре, давлении, растворителе и площади отверстий в перегородке можно активно влиять путем изменения температурного перепада ΔT . Многочисленными исследователями установлено, что при выращивании кристаллов в гидротермальных условиях методом температурного перепада характер зависимости скорости роста от ΔT носит прямолинейный характер [12, 82, 91, 94]. Это обусловлено тем, что зависимость растворимости большинства веществ от температуры также имеет характер, близкий к прямолинейному. Поэтому зависимость V от ΔT отражает по существу влияние на скорость роста пересыщения. Однако определить истинную величину Δc , как справедливо отмечено А. А. Штернбергом [185], в условиях эксперимента практически невозможно из-за конвективного перемешивания раствора, даже если известны данные по растворимости кристалла при температурах нижней и верхней зон автоклава.

Роль состава растворителя при выращивании кристаллов — во многих случаях главенствующая, так как именно им зачастую определяют характер и степень конгруэнтности растворения шихтового материала, возможность образования новых фаз, величина и температурный коэффициент растворимости и т. п.

Выращивание кристаллов из газовой фазы

Кристаллизация из газовой фазы имеет ряд преимуществ перед другими методами выращивания кристаллов. Это низкие температуры и пересыщения, обеспечивающие высокое совершенство кристаллов, легкость управления составом, слабое воздействие тигля на процесс кристаллизации. Однако путем кристаллизации из газовой фазы можно получить кристаллы очень ограниченных (до 10—15 мм) размеров.

Существует ряд методов выращивания кристаллов из газовой фазы, которые можно разделить на две основные группы — методы, основанные на конденса-

ции (метод сублимации, молекулярного пучка), и химические методы (в том числе транспортные реакции). Кристаллизация из собственного пара особенно удобна для тех веществ, которые сразу переходят из твердого состояния в газообразное, минуя жидкую фазу. Выращивание по методу сублимации производят в проточных и закрытых системах как в вакууме, так и в атмосфере газа. Кристаллизацию часто ведут в запаянных кварцевых трубках. В одной части трубки помещают исходное вещество. Вначале обе части трубки нагреваются до одинаковой температуры с установлением соответствующего этой температуре давления насыщенного пара. Затем одну часть трубки охлаждают до температуры T_1 , при которой возникают зародыши кристаллов. Далее температуру опять несколько повышают, чтобы не возникли новые зародыши, и при постоянных условиях ведут рост на затравке. Сублимацию используют для выращивания кристаллов сульфата кадмия, окиси цинка, карбида кремния и других веществ.

При выращивании кристаллов методами химических реакций состав газовой фазы отличается от состава растущего кристалла. Для кристаллизации могут быть использованы реакции восстановления, термического разложения, окисления и др.

Важнейшим из химических методов кристаллизации из газовой фазы является метод химических транспортных реакций, который получил наиболее широкое применение для выращивания интерметаллических соединений типа $A^{III}B^V$ и соединений типа $A^{II}B^{VI}$. Сущность метода химического переноса состоит в том, что твердое или жидкое вещество, взаимодействуя по обратимой реакции с газообразным веществом-транспортером, образует только газообразные продукты, которые после переноса в другую часть системы при изменении условий равновесия разлагаются с выделением кристаллического вещества. В качестве транспортирующего агента используются легколетучие галогены HCl , HI и др. При оценке транспортных свойств реакции решающее значение имеет разность парциальных давлений ΔP над первичной и вторичной фазами транспортируемого вещества. ΔP должна иметь достаточно большую величину.

Химический перенос может осуществляться в закрытых системах посредством конвекции и диффузии или же в потоке. Открытая система с вынужденным гидродинамическим режимом более эффективна. Здесь при оптимальной скорости потока процесс переноса уже не является лимитирующей стадией процесса роста.

НЕКОТОРЫЕ ПРИЕМЫ ДИАГНОСТИКИ ДРАГОЦЕННЫХ И ЮВЕЛИРНО-ПОДЕЛОЧНЫХ КАМНЕЙ В ОГРАНЕННОМ ВИДЕ

Для определения драгоценных камней как минеральных индивидов существует комплекс методов, применяемых в обычной минералогической лаборатории. Однако особенности драгоценных и ювелирно-поделочных камней в огранке и кабошонах (их размеры, форма, неделимость и т. д.) требуют для диагностики, кроме того, специальных приемов. Эти приемы детально изложены в работах Б. Андерсона [190], Р. Вебстера [398], Р. Лиддикойта [306], П. Шубнеля [368]. Ниже приводится краткое описание некоторых приемов, наиболее часто применяемых при изучении ограненных камней.

Измерение твердости

Традиционным методом определения твердости камней является метод взаимного царапания образцов при помощи минералов — эталонов шкалы Мооса, применяемый в минералогии уже на протяжении полутора столетий. В основу шкалы положена относительная твердость минералов в десятибалльной системе: тальк — 1; гипс — 2; кальцит — 3; флюорит — 4; апатит — 5; ортоклаз — 6; кварц — 7; топаз — 8; корунд — 9; алмаз — 10.

Использование широко распространенных минералов в качестве единиц шкалы твердости позволяет быстро определять приблизительную твердость камней и широко практикуется в минералогии и ювелирном деле. Основным недостатком шкалы Мооса является чисто качественная характеристика твердости. Так, алмаз значительно тверже по абсолютной величине, чем любой из минералов в шкале Мооса, а соотношение по твердости алмаза и предшествующего ему по шкале корунда во много раз превышает соотношение по твердости любой пары минералов этой шкалы.

В последние десятилетия в минералогии начали использовать количественный

метод определения твердости, разработанный в металловедении — метод микротвердости. Он заключается в том, что на полированную поверхность образца опускают при определенной нагрузке наконечник прибора — микротвердометра с алмазной пирамидкой на конце, а затем измеряют под микроскопом оставленную в образце вмятину. Микротвердость вычисляют по величине оставленной алмазной пирамидкой отпечатка. Измерения проводятся на приборах типа ПМТ-3 [86]. Микроскопически маленький след от алмазной пирамиды не портит внешнего вида полированной поверхности камня. При определении микротвердости минералов проводят несколько (10—15) замеров, в результате которых получают наиболее вероятную величину, характеризующую уже не микротвердость, а твердость минерала в целом (в кгс/мм²).

В 1949 г. М. М. Хрущов [169] предложил ввести новую 15-балльную шкалу, в которой твердость графита соответствует единице, а алмаза — 15. Первые девять номеров шкалы Мооса примерно совпадают с первыми девятью классами новой шкалы, а от корунда до алмаза выделено еще шесть классов твердости.

Класс твердости шкалы Хрущова вычисляется по формуле

$$H_0 = 0,65 \sqrt[3]{H}, \quad (29)$$

где H_0 — класс твердости по 15-балльной шкале, H — значение микротвердости, измеренной на приборе, в кг/мм².

Новой шкалой охватываются все природные и синтетические минералы. Соотношение различных шкал твердости показано на графике (рис. 24). В табл. 1, составленной по

Таблица 1

Сравнительные значения твердости некоторых драгоценных и поделочных камней [86]

Название минерала	Твердость по шкале Мооса	Твердость $H_{ср}$, кг/мм ²	Твердость H_0 в переводе на шкалу Хрущова
Алмаз	10	10 050	15,0
Корунд	9	2108	9,0
Топаз	8	1454	7,9
Берилл	7,5—8	1222—1410	7,6—7,8
Гранат (альмандин)	6,5—7,5	1250	7,6
Турмалин	7—7,5	1133	7,35
Кварц	7	1135	7,4
Ортоклаз	6	794	6,45
Апатит	5	532	5,7

Измерение плотности



Рис. 24

Соотношение различных шкал твердости. По С. И. Лебедевой [86]

I — микротвердость, кг/мм²; II — твердость по Хрущову; III — твердость по Моосу

данным С. И. Лебедевой [86], приведены сравнительные значения твердости некоторых драгоценных и поделочных камней.

Наиболее широкое применение в практике работы с драгоценными камнями нашли методы гидростатического взвешивания и определения плотности минералов в тяжелых жидкостях [69, 190, 398].

Гидростатическое взвешивание основано на измерении объема камня по массе вытесненной им жидкости (чаще всего воды). Взвешивание ведут на лабораторных аналитических весах, позволяющих получать отсчет с точностью 0,0001 г. В начале исследований камень взвешивают в воздухе, предварительно промыв спиртом или ацетоном для снятия загрязнений и улучшения смачиваемости поверхности. Для взвешивания камня в жидкости над левой чашкой весов помещают химический стакан, на 3/4 заполненный кипяченой или дистиллированной водой, плотность которой в первом приближении можно принять равной единице.

К левому коромыслу на тонкой проволоке подвешивают медную или латунную спираль, способную удерживать камень массой 1—10 г. Эту спираль помещают в стакан с водой и взвешивают. Необходимо следить, чтобы при работе спираль и удерживающая ее проволока погружались в жидкость на одинаковую глубину, тогда результат взвешивания спирали в воде будет приблизительно постоянным, однако его рекомендуется периодически контролировать. Затем в спирали закрепляют исследуемый камень и взвешивают его в воде, предварительно избавившись от пузырьков воздуха (рис. 25).

Вычисление плотности камня проводят по формуле

$$\rho = \frac{m}{m - (m_{ж} - m_{сп})} \rho_{ж} \quad (30)$$

где m — масса гирь, уравновешивающая камень в воздухе; $m_{ж}$ — масса гирь, уравновешивающая камень со спиралью в воде; $m_{сп}$ — масса гирь, уравновешивающая спираль (без камня) в воде; $\rho_{ж}$ — плотность воды (или иной жидкости) при температуре опыта (берется из таблиц).

Определение плотности камней в тяжелых жидкостях является более быстрым по сравнению с вышеописанным методом, но и менее точным. Оно применяется главным образом для сравнения плотностей двух или нескольких параллельно исследуемых камней. В основу метода положен принцип сравнения плотностей камня и жидкости, в которую этот камень погружают. В общем случае задача предусматривает последовательное погружение камня в сосуды с жидкостями различной

плотности до тех пор, пока не будет подобрана (или приготовлена смешиванием) жидкость с плотностью, равной плотности камня, в которой камень не будет ни тонуть, ни всплывать. Определение плотности жидкости дает ответ на вопрос о плотности камня.

Подбор тяжелой жидкости для минералогических исследований обусловлен необходимостью перекрыть интервал плотностей от 1 до 4,5, получая промежуточные значения плотностей путем разбавления жидкости различными растворителями. Наиболее распространены следующие тяжелые жидкости: бромоформ (иногда вместо него применяют тетрабромэтан), иодистый метилен и водный раствор таллиевых солей, называемый жидкостью Клеричи. При работе с тяжелыми жидкостями по определению драгоценных камней употребляют набор из 6—7 жидкостей, отвечающих по плотностям наиболее часто встречающимся и трудно определимым минералам.

Ниже приводятся характеристики этих жидкостей (табл. 2), способы их приготовления и мотивы их выбора [398].

1. Бромоформ, разведенный с толуолом или монобромонафталином до плотности кварца ($\rho=2,65$). Эта жидкость употребляется при идентификации кварца и его окрашенных разновидностей. Сходные с кварцем дымчатые топазы, а также напоминающие аметисты пурпурные сапфиры в этой жидкости тонут. Для получения этой смеси в сосуд, наполовину заполненный чистым бромоформом, помещают кусочек кварца и добавляют по каплям толуол, перемешивая раствор стеклянной палочкой до тех пор, пока кварц не начнет тонуть или очень медленно всплывать. Получив раствор жидкости с плотностью 2,65, минерал-индикатор (кварц) следует оставить в сосуде во взвешенном состоянии на время последующей работы с жидкостью, чтобы контролировать по его положению испарение составляющих смеси и плотность жидкости.

2. Бромоформ, разбавленный до плотности 2,71, служит средой для определения плотности берилла (аквамарина и изумруда), который в этой смеси медленно всплывает или тонет. При приготовлении смеси минералом-индикатором служит исландский шпат или кусочек берилла.

3. Чистый бромоформ ($\rho=2,89$).

4. Иодистый метилен, разбавленный толуолом, бромоформом или монобромонафталином до плотности 3,06, необходим при определении пурпурных турмалинов. Минералом-индикатором служит кусочек турмалина. Нефрит в этой жидкости плавает, а жадеит быстро тонет.

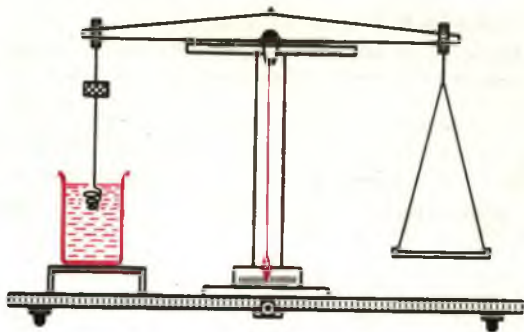


Рис. 25

Весы, приспособленные для гидростатического взвешивания

5. Чистый иодистый метилен ($\rho=3,32$). Кунцит, который тонет в жидкости с плотностью 3, в иодистом метиле плавает. Жадеит и хризолит медленно тонут.

6. Жидкость Клеричи, разбавленная дистиллированной водой до плотности алмаза (3,52). Такая жидкость необходима, чтобы отличить алмазы от топаза и сфена, которые в этой смеси тонут.

7. Жидкость Клеричи, разбавленная дистиллированной водой до плотности корунда (3,99). Шпинель, большинство гранатов и alexandrit в этой жидкости плавает. Тонут в ней лишь плотные высокожелезистые альмандины и циркон.

При работе с тяжелыми жидкостями необходим строгий температурный контроль, так как колебания температуры влияют на плотность жидкостей.

Для работы с жидкостями пригодны небольшие стаканчики объемом 10—130 мл, широкие пробирки, мензурки. Сосуд по размерам и форме должен быть удобен для перемешивания жидкости и для погружения в нее грузила, с помощью которого находят плотность самой жидкости. Узкие пробирки затрудняют тщательное перемешивание жидкости, без чего камень может псевдоуравновеситься на границе двух слоев с разной плотностью.

Сам процесс уравнивания кристаллов в жидкости несложен и при определенном опыте занимает 10—15 мин. Исследуемый камень (или группу из 3—4 камней) погружают в жидкость с предположительно близкой плотностью. При всплывании камня необходимо добавить разбавитель или жидкость меньшей плотности, проверив отсутствие на камне пузырьков воздуха. Если камень тонет, добавляют по каплям более концентрированную жидкость, тщательно перемешивая полученную смесь. После уравнивания камня необ-

Таблица 2

Главнейшие свойства жидкостей, применяемых при определении плотностей минералов [398]

Название	Состав	Плотность г/см ³ (при 20°C)	Показатель преломления	Разбавители	Примечания
Бромформ	CH ₃ Br ₃	2,89	1,60	Бензол, этиловый спирт, толуол, диметилформамид	Необходимо защищать от действия света; держать в сосуде медную стружку
Тетрабромэтан	C ₂ H ₂ Br ₄	2,96	1,638	Этиловый спирт, бромистый этилен, четыреххлористый углерод	Применяется реже бромформа, так как трудно смешивается с другими жидкостями
Иодистый метилен	CH ₂ I ₂	3,33	1,745	Бензол, ксилол, толуол, диметилформамид	Необходимо защищать от действия света; держать в сосуде медную стружку
Жидкость Туле	2KIHgI ₂ aq	3,19	1,733	2% раствор KI	
Жидкость Рорбаха	BaI ₂ HgI ₂ aq	3,58		То же	
Жидкость Клеричи	CH ₂ (COOTL) · · CHCOOTLaq	4,27		Вода	
Дибромэтан	C ₂ H ₄ Br ₂	2,18	Нет данных	Применяется без разбавителя	Применяется при определении плотности опалов методом гидростатического взвешивания
Бензол	C ₆ H ₆	0,88	1,50	То же	Легко воспламеняется, применяется как растворитель тяжелых жидкостей
Четыреххлористый углерод	CCL ₄	1,59	1,44	» »	Применяется при гидростатическом взвешивании, но обильно «дымит» при комнатной температуре
Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	0,87	1,49	» »	Применяется при гидростатическом взвешивании
Этиловый спирт	C ₂ H ₅ OH	0,79	1,36	» »	
Ацетон		0,79	1,36	» »	
Керосин		0,85	1,448	» »	

ходимо определить плотность жидкости в тех же температурных условиях.

Существует несколько способов определения плотностей жидкостей. Одним из них является пикнометрический метод, предусматривающий взвешивание жидкости в специальных колбочках-пикнометрах, имеющих емкость 5, 10, 25 и 50 мл. Метод детально описан в минералогической литературе [69, 190]. Определение плотности жидкости сводится к трем операциям. Вначале на аналитических весах определяют массу сухого пустого пикнометра P . Затем его заполняют дистиллированной водой комнатной температуры, закрывают проб-

кой-капилляром и взвешивают $P_в$. Высушенный чистый пикнометр заполняют через воронку жидкостью, в которой только что был уравновешен камень, закрывают пробкой-капилляром и взвешивают $P_ж$. Необходимо следить за тем, чтобы пикнометр не нагрелся, так как это может повлиять на плотность жидкости. Искомая плотность жидкости $\rho_ж$, а значит и уравновешенного в ней камня, определяется по формуле

$$\rho_ж = \frac{P_в - P}{P_ж - P} \quad (31)$$

Ускоренный, хотя и менее точный метод определения плотности жидкости состоит в

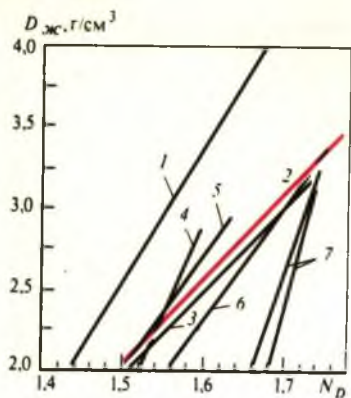


Рис. 26

Взаимозависимость плотности и показателя преломления тяжелых жидкостей [69].

Жидкости (с водой): 1 — Клеричи; 2 — Рорбах; 3 — Туле; 4 — тетрабромэтан с метанолом; 5 — бромформ с диметилформалином; 6 — йодистый метилен с диметилформамидом; 7 — оптические иммерсионные жидкости из смесей диодистого метилена и производных нафталина

тщательном отборе ее пипеткой в объеме 5—10 мл, переливании в заранее взвешенный сосуд и быстром взвешивании. Отношение массы жидкости к ее объему даст плотность жидкости.

Для быстрого определения плотности жидкости с помощью грузила удобны специальные неравноплечие весы (весы Вестфала ВГ-2), принцип действия которых детально описан в работе Г. А. Ильинского [69].

Достаточно быстрым и точным является метод определения плотности жидкости с помощью разнообразных гидрометров-ареометров постоянной массы. Однако при минералогических исследованиях этот метод ареометров не получил широкого применения.

Указанные выше способы определения плотности жидкостей требуют значительного их количества и редко применимы к жидкости Клеричи, так как она достаточно вязкая, ядовитая и дорогая. В то же время плотность этой жидкости и ее показатель преломления связаны прямой зависимостью.

Такая же зависимость между этими характеристиками существует и у других применяемых в минералогии тяжелых жидкостей (рис. 26).

Показатели преломления жидкости измеряются на рефрактометрах типа РЛУ, ИРФ-22, ИРФ-23 или методом призмы на однокружном гониометре. Преимущество метода заключается в быстроте определений и в минимальном количестве жидкости, достаточном для проверки.

При рефрактометрическом измерении плотности необходимо предварительно найти несколько опорных точек с известными значениями плотности и показателя преломления жидкости при определенной температуре. При дальнейшей работе плотность жидкости находят графически по показателю преломления, так как зависимость между этими величинами линейная.

Для быстрого приблизительного определения плотности жидкостей готовят набор кусочков минералов с известной плотностью и используют их в работе как индикаторы.

Определение камней по форме капли воды

Метод идентификации минералов по форме капли жидкости на поверхности камня предложен недавно К. Нассау и Х. Шорнхорном [338].

Известно, что капля жидкости, помещенная на полированную поверхность твердого тела, приобретает в зависимости от смачиваемости материала данной жидкостью различную форму; сохраняется куполовидной или растекается по поверхности [383, 384]. Было установлено, что контактные углы (углы, образуемые касательной к поверхности капли и плоскостью камня) капли дистиллированной воды на отполированной грани алмаза и его имитаций резко различаются. В то время как на грани алмаза капля дистиллированной воды образует контактный угол 50° , на гранях камней, изготовленных из веществ, имитирующих алмаз в ювелирных изделиях (корунда, иттрий-алюминиевого и галлий-гадолиниевого гранатов, фианита, фабулита, шпинели, топаза), этот угол составляет $90-70^\circ$, т. е. капля имеет более выпуклую форму (рис. 27). На поверхности кварца и стекла капля растекается.

Процедура определения контактного угла предусматривает несколько относительно несложных операций. Камень тщательно промывают водой, высушивают, после чего прополаскивают в трихлорэтаноле или ином жирорастворителе, высушивают промокающей бумагой и закрепляют с помощью пластилина на специальном столике так, чтобы площадка была строго горизонтальной. После промывки камня к его поверхности не следует прикасаться, а измерение нужно проводить не позже чем через несколько минут после закрепления камня на столике.

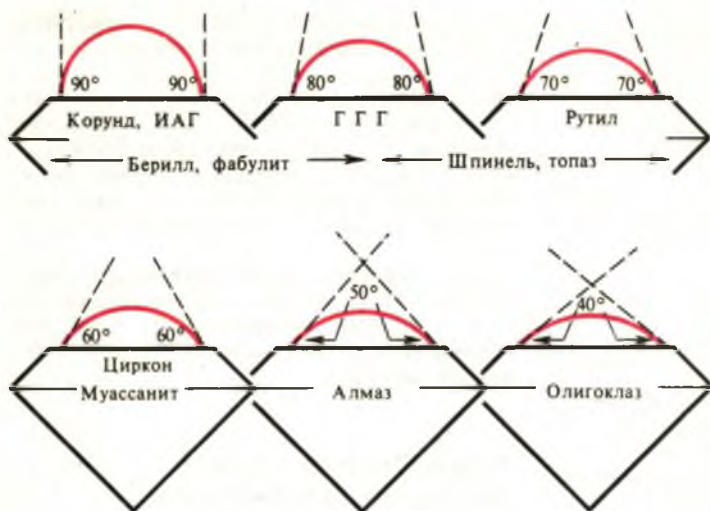


Рис. 27

Приблизительный контактный угол алмаза и его имитаций [338]

Для нанесения капли дистиллированной воды на поверхность камня используют медицинский шприц или микропипетку. Каплю следует наносить осторожно, в один прием, не давая ей упасть с большой высоты, после нанесения капли к ней нельзя прикасаться, нельзя также трясти препарат.

Для измерения контактного угла используют прибор с горизонтальным тубусом телескопического типа, снабженным переключивающимися нитями, одна из которых укреплена горизонтально, а вторая прикреплена к вращающейся отградуированной шкале. По утверждению авторов методики, контактный угол является довольно стабильной величиной для каждого минерала и на его значение не влияют ни цвет, ни происхождение камня (природный или синтетический). Исключение составляют шпинель и фианит, где изменения в составе синтетических камней приводят к большому разбросу значений контактных углов. Было отмечено, что на величину контактного угла сильно влияет облучение камня, приводящее к изменению свойств поверхностного атомного слоя: оно снижает большие углы и завышает малые, а так как даже горячая хромовая смесь не удаляет этот поверхностный слой, то для определения контактного угла облученного камня его необходимо подвергнуть дополнительной переполитровке.

Значения контактных углов, образуемых каплями дистиллированной воды на полированной поверхности различных ювелирно-ограночных материалов [338], следующие:

Минерал	Контактный угол град.	Минерал	Контактный угол, град.
Корунд	94—86	Топаз	80—69
ИАГ	92—86	Ниобат лития	77—71
Фабулит	90—80	Шпинель	84—64
Алюминат лантана	91—85	Рutil	72—62
Александрит	90—84	Циркон	67—60
Гроссуляр	84—76	Муассанит	66—58
Фианит	90—70	Алмаз	55—47
Берилл	89—83	Кварц	0
		Стекло	0

Авторы методики утверждают, что таким способом можно отличить бриллиант размером даже в полкарата от различных имитаций алмаза.

Блеск камней и его измерение

Недавно список инструментов, применяемых для определения оптических свойств драгоценных камней и минералов, пополнился приборами для идентификации камней по их блеску, т. е. отражательной способности (271). Было установлено, что соотношение интенсивностей падающего и отраженного от полированной поверхности камня света зависит от угла падения, длины волны света и оптических свойств камня. При постоянных угле падения и длине волны падающего света для каждого минерала характерны свои пределы соотношения интенсивностей.

Таблица 3

Относительная отражательная способность драгоценных камней [271]

Материал	L_n	Твердость по шкале Мооса	Отличительные признаки
Карбид кремния	5	9	Коричневый до зеленого; низкое двупреломление
Рутил	4,5—5	6—6,5	Высокая дисперсия; высокое двупреломление
Алмаз	4	10	Изотропный
Титанат стронция (фабулит)	3	5—6	»
Ниобат лития	2,4	5,5	»
Окись циркония	2,2	8,5	»
Цинкит	2	4—4,5	Гексагональный
ГГГ	2	6,5	Изотропный
Касситерит	1,9—2,3	6—7	Высокое двупреломление и дисперсия, тетрагональный
Сфен	1,4—2	5—5,5	Высокое двупреломление
Алюминат иттрия	1,7	7	Низкое двупреломление
Шеелит	1,5—1,6	5	Тетрагональный, флуоресцирует
Гранат андрадит	1,3	6,5—7	Высокая дисперсия
ИАГ	1	8	Изотропный
Синтетические гранаты	1—2,3	6,8	»

На этой основе В. В. Ханнеманом предложен прибор — рефлектометр, позволяющий идентифицировать ограненные камни по их относительному светотражению и названный «Глаз ювелира» [270].

Портативный карманный прибор состоит из горизонтальной пластины с отверстием, на которую кладется драгоценный камень так, чтобы его полированная грань полностью закрывала отверстие. На грань драгоценного камня снизу падает луч света определенной интенсивности и длины волны, а отраженный луч улавливается фотоэлементом, измеряющим интенсивность отражения. Источником света в рефлектометре служит светопропускающий диод на арсениде галлия, так как было установлено, что длинноволновый свет снижает зависимость полученных данных от качества полировки. Соотношение интенсивностей падающего и отраженного луча показывается на шкале прибора, проградуированной в названиях драгоценных камней.

Для того чтобы отражательная способность камня не была занижена рефлектометром, камень должен быть тщательно очищен от загрязнений.

Несколько позднее В. В. Ханнеман предложил второй прибор, работающий по тому же принципу и названный им «Измерителем блеска» [271].

Шкала этого прибора откалибрована в условных единицах L_n (от 0 до 6), употребляемых для определения относительного значения отражательной способности кам-

ня. Шкала отражательной способности (блеска) камней, аналогично шкале твердости Мооса, включает следующие камни и соответственно их блеск в единицах L_n : алмаз — 4, титанат стронция (фабулит) — 3, галлий-гадолиниевый гранат (ГГГ) — 2, иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ) — 1, шпинель синтетическая — 0,73, кварц — 0,55.

Прибор наиболее удобен для определения природных и синтетических заменителей алмаза в ювелирных изделиях, показатель преломления которых не может быть определен на рефрактометре. Значения величины L_n для некоторых драгоценных камней и их синтетических аналогов приведены в табл. 3.

Значения отражательной способности камней в пределах 0,4—0,8 L_n определяются по показателю преломления камня минус 1; например, если шпинель имеет показатель преломления 1,73, то ее отражательная способность составляет 0,73 L_n .

Анализ приведенной таблицы позволяет сделать следующие выводы:

1) все камни, за исключением алмаза и карбида кремния, имеющие значения L_n выше 2,5, сравнительно мягкие ($H < 6$) или с высоким двупреломлением;

2) не существует природных изотропных камней со значениями L_n в пределах от 1 до 2,5 за исключением граната андрадита;

3) алмаз и сфен — единственные природные камни со значением L_n выше 1,5. Такие значения блеска имеют также синте-

тические вещества, имитирующие алмаз в ювелирных изделиях.

В случае если измеренные значения L_n характерны для нескольких соединений, требуются дополнительные определения. Указанный метод необходимо применять в сочетании с другими способами идентификации камней.

Применение микроскопа для изучения включений и оптических характеристик камней

Среди многочисленных методов изучения драгоценных камней едва ли не на первом месте стоит исследование их под микроскопом. Визуально прозрачные однородные камни уже при небольшом увеличении оказываются богато насыщенными включениями. Форма, состав, расположение, поведение при нагревании включений в природных и синтетических минералах характеризуют среду кристаллизации, ее фазовый состав и термодинамические параметры образования минерала [64, 263, 267].

Для исследования камней можно применять настольные бинокулярные лупы (типа МБС-1, МБС-2), стандартные поляризационные микроскопы (типа МП-2, МИН-8), поляризационные стереоскопические микроскопы (типа МПС-1). За рубежом для этой цели применяют специальные геммологические микроскопы, такие как бинокулярный микроскоп гринах (Graspough), а также американский микроскоп джемолайт (Gemolite), снабженный соответствующей осветительной аппаратурой и держателями камней.

Краткое описание методик изучения ограненных камней под микроскопом составлено на основании рекомендаций Р. Вебстера [398], Б. Андерсона [190] и Р. Лиддикота [306]. Сравнительно большая толщина камня требует использования слабых длиннофокусных (ув. 3, ув. 8) объективов, для того чтобы иметь возможность исследовать камень на всю глубину. Для наилучшего прохождения через камень лучей от осветителя в глаз наблюдателя необходимо, чтобы камень был представлен в виде плоскопараллельной пластинки. У ограненного камня это условие трудно осуществить. Основная часть входящих в него лучей испытывает полное внутреннее отражение и минует глаз наблюдателя, отчего большая часть камня остается в тени (рис. 28). Для лучшего освещения камня его необходи-

мо рассматривать в косых лучах при включенном конденсоре, чтобы лучи падали на грани павильона под углами, меньшими, чем угол полного внутреннего отражения. Площадку камня рекомендуется помещать параллельно столику микроскопа.

Однако удобнее проводить микроскопическое изучение камня, поместив его в плоскодонный прозрачный сосуд (например, чашку Петри) с высокопреломляющей жидкостью, показатель преломления которой равен или близок к показателю исследуемого камня. Так как чаще всего исследуются природные и синтетические камни группы корунда, то в качестве высокопреломляющих жидкостей применяются иодистый метилен ($n=1,74$) и монобромонафталин ($n=1,66$). В таком случае лучи от осветителя претерпевают на своем пути лишь слабое преломление, и вся система (жидкость+камень) представляется в оптическом смысле плоскопараллельной пластинкой (рис. 29). Если высокопреломляющие жидкости отсутствуют, то применяются очищенный бензин ($n=1,49$) или вода ($n=1,33$).

Для вращения камня в жидкости существуют соответствующие приспособления. Одно из них представляет собой довольно глубокий стеклянный сосуд; в нижней части его стенки имеется плотно входящая стеклянная пробка, которая может поворачиваться вокруг горизонтальной оси. К внутреннему концу пробки с помощью воска крепится исследуемый камень (рис. 30). Другие конструкции иммерсионных емкостей позволяют вращать камень во всех направлениях. При этом может служить универсальный иммерсионный столик Шипли (запатентован Геммологическим институтом США), а также заполняемый жидкостью стеклянный шар конструкции Гюбелина, в котором закреплен в держателе камень. Шар помещают на деревянное кольцо, смонтированное на столике микроскопа так, что он может легко вращаться. Существует аналогичный прибор фирмы Лейц конструкции Клейна и Шлоссмахера [398].

Одним из эффективных методов исследования включений, залеченных трещин и других неоднородностей в драгоценных камнях является метод темного поля, основанный на экранировании центральных лучей. Если погруженный в высокопреломляющую жидкость камень освещать косыми, не попадающими в объектив лучами, а центральные лучи задерживать экраном, расположенным под столиком ниже конденсора, то в поле зрения микроскопа предстанет картина, как бы нега-

тивная обычной: на темном фоне камня включения, освещенные косыми лучами, представляются в виде ярких светлых точек, линий и иных выделений. Метод темного поля рекомендуют применять при изучении тонкого «шелка» в синтетических камнях, а также отдельных мелких кристаллических и многофазовых включений, в то время как крупные включения лучше изучать в проходящем свете.

При изучении включений в высокопреломляющих минералах, в частности в алмазе, эффективен метод бокового освещения камня узким пучком света от сильной лампы, расположенной выше столика микроскопа впереди или сбоку от наблюдателя.

Микроскопические исследования также проводятся для определения показателей преломления драгоценных камней. Если прозрачный камень поместить в жидкость с равным камню показателем преломления, он становится практически невидимым, как кусок льда в воде. Это свойство камней и положено в основу методик определения их показателей преломления. Неизвестный камень последовательно помещают в прозрачный сосуд с жидкостями известного показателя преломления. Показатель преломления жидкости, в которой камень «потеряется», соответствует показателю преломления камня. Примерами могут служить опалы в четыреххлористом углероде, лунный камень или ортоклаз в хлорбензоле, кварц в дибромэтаноле. Этот метод особенно удобен при просматривании партии одинаковых камней в сырье или огранке и улавливании попавших туда других минералов.

Если есть возможность отколоть от камня мелкие кусочки или соскоблить несколько зерен, применяют хорошо известный всем минерологам метод определения показателей преломления в иммерсионных жидкостях по полосе Бекке, описанный в многочисленных пособиях по минералогии [144, 150, 151]. Стандартные наборы иммерсионных жидкостей дают возможность определять этим способом минералы с показателем преломления от 1,408 до 1,780. Для измерения высоких показателей преломления употребляются высокопреломляющие иммерсионные жидкости (ВИЖ) с показателем преломления от 1,743 до 2,15.

Если ограненный камень погружен в жидкость с большим, чем у камня, показателем преломления, а микроскоп сфокусирован в жидкости, но выше уровня камня, ребра камня представляются черными. При опускании фокуса на камень его очертания светлеют. Когда показатель

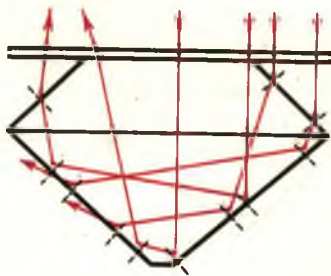


Рис. 28

Ход лучей света в ограненном камне в воздухе [398]

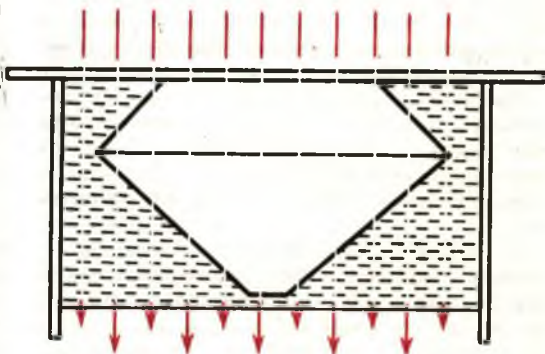


Рис. 29

Ход лучей света в ограненном камне, помещенном в жидкость с близким показателем преломления [398]

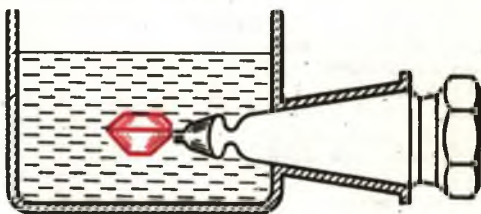


Рис. 30

Стекланный сосуд с держателем, позволяющим поворачивать камень, погруженный в иммерсионную жидкость, вокруг горизонтальной оси (398)

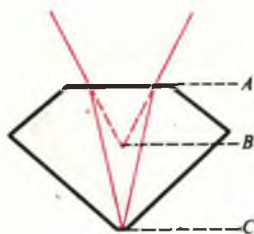


Рис. 31

Определение показателя преломления камня методом прямого измерения [398]:

A — уровень площадки камня; B — кажущийся уровень колёты; C — уровень поверхности предметного стекла

преломления камня выше, чем у жидкости, картина обратная: при опускании фокуса наблюдается потемнение светлых ребер ограненного камня.

При наличии в камне двух плоскопараллельных поверхностей можно определить его показатель преломления сравнением под микроскопом подлинной и кажущейся толщины камня (метод прямого измерения).

В основу метода положено изменение фокуса микроскопа при прохождении света через пластинку высокопреломляющего вещества. Ограниченный камень прикрепляют с помощью пластины к предметному стеклу микроскопа так, чтобы площадка камня была параллельна плоскости предметного стекла (рис. 31). Микроскоп фокусируют на точку на поверхности площадки и по верньеру микрометрического винта снимают отсчет A. Затем при

просматривании через камень фокус микроскопа опускают и фиксируют на поверхности стекла B; таким образом замеряется кажущаяся толщина камня B — A, после чего камень убирают и сфокусировав микроскоп на поверхности покровного стекла, берут отсчет C, позволяющий получить подлинную толщину камня C — A. Показатель преломления в этом случае равняется отношению подлинной толщины камня к кажущейся

$$n = \frac{C-A}{B-A}. \quad (32)$$

Метод не отличается высокой точностью, но позволяет работать с высокопреломляющими камнями, чей показатель нельзя измерить на рефрактометре.

В тех случаях, когда при диагностике драгоценных камней плотность и показатель преломления не дают однозначного решения, например, при различении андалузита и турмалина, возникает необходимость определить осность и знак камня. Для получения интерференционных фигур в сходящемся поляризованном свете необходимо поставить николи в скрещенное положение и включить сильный конденсор под столиком микроскопа. При включенной линзе Бертрана используют объектив с фокусным расстоянием 6 мм, а окуляр оставляют на месте. Если же микроскоп не снабжен линзой Бертрана, необходимо поставить объектив с фокусным расстоянием 25 мм, а окуляр убрать. В первом случае интерференционные фигуры получаются крупнее, во втором — резче.

Таблица 4

Иммерсионные жидкости, применяемые при определении драгоценных камней [398]

№ п/п	Иммерсионная жидкость	n	№ п/п	Иммерсионная жидкость	n
1.	Вода	1,33	18.	Бромтолуол	1,55
2.	Спирт этиловый	1,36	19.	Диметиланилин	1,56
3.	Амилацетат	1,37	20.	Бензилбензоат	1,56
4.	Хлороформ	1,45	21.	Монобромбензол	1,56
5.	Нефть	1,45	22.	Ортолуолдин	1,57
6.	Четыреххлористый углерод	1,46	23.	Анилин	1,58
7.	Оливковое масло	1,47	24.	Коричное масло	1,59
8.	Глицерин	1,47	25.	Бромформ	1,59
9.	Касторовое масло	1,48	26.	Монодобензол	1,62
10.	Ксилол	1,49	27.	Монохлорнафталин	1,63
11.	Толуол	1,49	28.	Сероуглерод	1,63
12.	Бензол	1,50	29.	Четырехбромистый ацетилен	1,63
13.	Монохлорбензол	1,53	30.	Монобромнафталин	1,66
14.	Канадский бальзам	1,53	31.	Монооднафталин	1,70
15.	Гвоздичное масло	1,54	32.	Иодистый метилен	1,74
16.	Бромистый этилен	1,54	33.	Иодистый метилен с серой	1,78
17.	Нитробензол	1,55	34.	Иодистый метилен с серой и C ₂ I ₄	1,81

Камень должен находиться в плоскодонном стеклянном сосуде и быть погружен в высокопреломляющую жидкость с близким показателем преломления. Работа по определению осности камня принципиально не отличается от соответствующих определений в петрографических шлифах и мелкозернистых иммерсионных препаратах, принципы которых подробно освещены в руководствах по кристаллооптике [150, 151].

Применяемые для определения показателей преломления ограненных камней жидкости — это, как правило, те же жидкости, которые являются основой при приготовлении стандартных иммерсионных наборов, а также используются для определения плотности минералов. В табл. 4 приводится рекомендуемый Р. Вебстером [398] список иммерсионных жидкостей в порядке увеличения их показателей преломления.

Определение показателей преломления на рефрактометре

Показатель преломления камня так же, как и его двойное лучепреломление, является одной из главных констант минерала. Наиболее распространенными приборами для определения этих величин являются различные рефрактометры, принцип действия которых основан на фиксации пучка свет, преломленного на границе раздела двух сред с различными показателями преломления.

Главной рабочей частью прибора служит призма или полусфера из высокопреломляющего стекла, на которую помещают одну из полированных поверхностей исследуемого камня. Назначение рефрактометра заключается в проектировании на соответствующую шкалу значения предельного угла (иначе называемого углом полного внутреннего отражения), образующегося на контакте двух сред. Схема рефрактометра в общем виде представлена на рис. 32. Лучи, падающие на поверхность раздела линзы и камня между нормально N^1N и лучом IN (INN^1 — угол полного внутреннего отражения), преломляются и уйдут через камень, лишь часть из них отразится и создаст тень в секторе N^1NR . Лучи, падающие в секторе INA , полностью отделятся и ярко осветят верхнюю часть полусферы.

Система фокусирующих и отражающих линз рефрактометра направляет ли-

нию раздела света и тени на откалиброванную в единицах показателей преломления шкалу и далее через окуляр в глаз наблюдателя. Таким образом, если показатель преломления камня ниже показателя преломления призмы, поле зрения окуляра будет разделено на две различно освещенные части, граница между которыми и даст значение показателя преломления камня. В зависимости от сингонии и осности камня видны одно или два значения тени, объяснение которым будет дано ниже.

Для определения показателей преломления драгоценных камней применяется обычно рефрактометр марки «Америкен джем рефрактометр». Однако для этой же цели может использоваться рефрактометр ИРФ-23, являющийся модификацией рефрактометра Пульфриха с неподвижной прямоугольной призмой. Предельное значение измеряемых на нем показателей преломления 1,8. Необходимое условие измерения показателя преломления твердого тела на таком рефрактометре — две взаимно перпендикулярные отполированные грани.

Рефрактометр типа Аббе, основной рабочей частью которого является прямоугольная разрезанная по диагонали призма из высокопреломляющего стекла, также применим для измерения показателей преломления минералов. Для работы на этом приборе достаточно, чтобы образец имел только одну полированную грань (площадка камня). Диапазон измеряемых показателей преломления 1,3—1,85.

За рубежом широко применяют рефрактометр Смита с высокопреломляющей усеченной стеклянной полусферой (n до 1,80) и рефрактометр Рейнера со стеклянной призмой малых размеров, которую можно заменить призмой из синтетической шпинели, прозрачного сфалерита или алмаза и тем самым повысить диапазон значений измеряемых показателей преломления до 2,4.

Приемы работы с рефрактометром приведены по данным Р. Вебстера [398, Б. Андерсона [190], Х. Штунца [376] и Г. Бэнка [201]. Рефрактометр перед работой следует поместить перед ярким источником белого или монохроматического света. Затем на центральную часть призмы или полусферы прибора наносят стеклянной палочкой по возможности маленькую каплю контактной жидкости и на нее также строго по центру призмы помещают площадкой вниз исследуемый камень. Откидную крышку рефрактометра рекомендуется по возможности прикрыть, чтобы избежать попадания на камень и призму лучей света сверху.

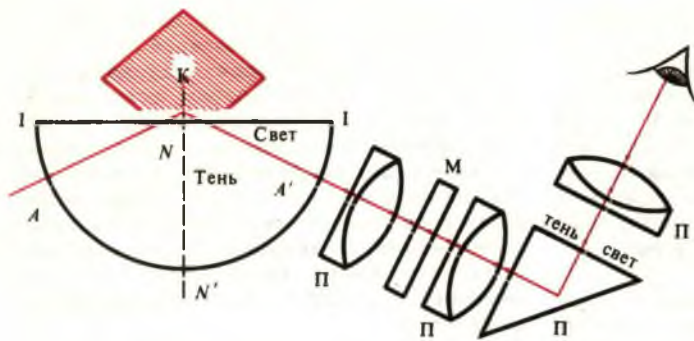


Рис. 32

Схема рефрактометра [398]

I—I — поверхность полусферы; NN' — нормаль; К — камень; М — масштаб; П — призмы; AN — падающий луч; NA' — отраженный луч

Линия раздела свет — тень при наблюдении в белом свете представляется цветной спектральной каемкой, и значение показателя преломления следует отсчитывать по границе желтого и зеленого цветов. Даже изотропные камни, имеющие один показатель преломления, показывают в рефрактометре несколько значений этой величины длин волн. Что же касается одно- и двусных камней, то цветные полосы на границе тени в них при наблюдении в белом свете видны особенно отчетливо, затрудняя чтение показаний по шкале. Поэтому все наблюдения рекомендуется проводить в монохроматическом свете, для чего применяют соответствующие желтые светофильтры или, что точнее, пары пламени натрия, имеющие длину волны 589 нм. Такой источник можно получить в лаборатории, если в пламя газовой или спиртовой горелки поместить пластинку асбеста, насыщенную солями углекислого или хлористого натрия. Более эффективным и ярким источником являются лампы, генерирующие свет путем электрического разряда в парах натрия.

Для установления оптического контакта между призмой и камнем наносится тонкий слой иммерсионной жидкости, показатель преломления которой должен быть выше показателя преломления камня и близким показателю линзы прибора. Если стеклянная линза имеет $n=1,86$, то применяют насыщенный серой иодистый метилен с добавлением 18% желтых кристаллов четырехиодистого этилена. Такая смесь имеет показатель преломления 1,81. Для инструментов с призмой из синтетической шпинели наиболее подходящей смачивающей жидкостью является чистый иодистый метилен (показатель преломления 1,74), а если призма изготовлена из сфалерита или алмаза, то используют раствор Уэста, приготовляемый растворением желтого фосфора и серы в иодистом метиле и имеющий показатель преломления 2,05, или раствор бромистого селена в иодистом метиле.

Показания рефрактометра и оность камня. Изотропные и кубические камни, а также стеклянные имитации при вращении на призме рефрактометра дают лишь одно значение показателя преломления (неподвижную тень на шкале). Такими камнями являются опал, шпинель и гранаты пироп-альмандинового ряда. Показатели преломления алмаза и демантоида лежат за пределами возможностей рефрактометров.

Одноосные камни, принадлежащие к тетрагональной и гексагональной сингониям, например кварц, берилл, турмалин, показывают два значения на шкале рефрактометра. Одно из них соответствует необыкновенному лучу и изменяется при вращении камня. Другое значение соответствует обыкновенному лучу и при движении камня остается постоянным. Разность отсчетов необыкновенного и обыкновенного лучей, взятая в момент максимального отклонения первого от второго, дает значение показателя преломления минерала. Если отсчет необыкновенного луча выше, чем обыкновенного, камень оптически положительный, если ниже — отрицательный. При взятии отсчетов следует помнить, что видимый показатель преломления зависит от среза минерала, поэтому необходимо измерять показатель на разных гранях камня.

Как известно, индикатриса одноосных кристаллов, имеющая форму вытянутого или сплющенного эллипсоида вращения, характеризуется наличием двух типов лучей, плоскости колебания которых взаимно перпендикулярны. Направление колебаний обыкновенного луча (o) проходит в плоскости, перпендикулярной оптической оси; сама же оптическая ось находится в плоскости колебаний луча необыкновенного (w).

Если камень, площадка которого лежит в плоскости оптической оси, поместить на линзу рефрактометра так, чтобы направление вертикальной кристаллографической оси камня (являющейся одновременно и оптической осью минерала) было парал-

тельно оси наблюдения, то показание рефрактометра даст одно значение тени, вызванное колебанием обыкновенного луча. При вращении камня в плоскости призмы возникает второе значение тени (след колебаний луча «необыкновенного»), максимальное отклонение которой от первой тени наблюдается при повороте камня на 90° от первоначального положения.

Когда площадка ограненного камня перпендикулярна оптической оси, вращение камня в плоскости площадки на призме рефрактометра при любом положении показывает максимальное значение двупреломления. Для определения знака осности камня требуется взять другое сечение.

Двуосные камни (ромбические, моноклинные и триклинные) имеют три взаимно перпендикулярных направления колебания лучей, из которых все «необыкновенные». Индикатриса таких камней представляет собой трехосный эллипсоид, имеющий два круговых сечения, перпендикулярно которым проходят оптические оси.

Минимальный показатель преломления n_p имеют лучи, колеблющиеся параллельно острой биссектрисе у оптически отрицательного кристалла и параллельно тупой биссектрисе у оптически положительного кристалла. Максимальным показателем преломления n_g обладают лучи, колеблющиеся параллельно тупой биссектрисе оптически отрицательного кристалла и острой биссектрисе оптически положительного кристалла. Третий луч, колеблющийся в плоскости перпендикулярной плоскости первых двух лучей, имеет промежуточное значение показателя преломления n_m . Колебание теней в рефрактометре в случае оптически двуосных кристаллов представляется сложным: при вращении камня на линзе рефрактометра обе тени перемещаются. За n_g принимают значение максимального отклонения тени на шкале, за n_p — ее минимальное значение. Разница этих значений дает двойное лучепреломление. Промежуточный показатель n_m определить трудно и его часто не принимают во внимание.

Оптический знак двуосного кристалла можно определить путем наблюдения, какое из значений тени при перемещении пересекает половину расстояния между крайними значениями показателей преломления. Если это большее значение — минерал положительный, меньшее — отрицательный. Двуосный камень может быть огранен таким образом, что он будет показывать лишь одно значение тени. В таком случае это будет n_m .

Необходимо исследовать различные грани двуосных кристаллов и взять максималь-

ное из всех измеренных значений за n_g и минимальное за n_p .

Метод точечного контакта. Для определения показателя преломления кабошонов из непрозрачных камней (бирюзы, нефрита, лазурита и т. п.), а также для приблизительного определения констант ограненных камней небольших размеров применяют приближенный метод «дистанционного наблюдения», или «точечного контакта» [190].

Наиболее пригодны для работы рефрактометры со съемным окуляром. На линзу рефрактометра наносят мельчайшую каплю контактной жидкости и на нее помещают исследуемый кабошон так, чтобы его изогнутая поверхность соприкасалась с каплей. Наблюдение проводят с расстояния 30—35 см от окуляра. В поле зрения окуляра видно маленькое пятно, которое при слабом изменении угла зрения изменяется от полностью темного в нижней части шкалы до светлого в верхней ее части, в области высоких показателей преломления. В некоторой точке между этими положениями находится позиция, при которой пятно пересекается линией тени. Показание шкалы рефрактометра в этой точке соответствует показателю преломления камня. Считывание значений на шкале лучше всего производить, если есть возможность удалить окуляр и заменить его слабой увеличивающей линзой.

Эффект цветовой полосы. Если рефрактометр имеет призму, изготовленную из синтетической шпинели (некоторые типы рефрактометра Рейнера), то при определении на нем показателей преломления камней в пределах значений до 1,68 граница тени в белом свете представляется резкой прямой линией, так как дисперсии камней (например, кварца, берилла, топаза) и материала призмы близки. Камни же, изготовленные из стекла с высокой дисперсией, характеризуются широкой радужной полосой по краю тени. Этот признак помогает отличать подлинные камни от стеклянных имитаций. Наблюдение в рефрактометре за резкостью и шириной цветной полосы на границе тени дает косвенное свидетельство о силе дисперсии камня.

Эффект светлой линии. Иногда камень, помещенный на рефрактометр, не дает тени, отчего не может быть измерен его показатель преломления. Это может быть вызвано шероховатостью камня, его потускнением или тонким слоем покрытия (в имитациях). Тогда показатель преломления камня замеряют следующим образом. У рефрактометра Рейнера снимают верхний экран высокопреломляющей приз-

мы. Окошко, через которое в прибор обычно поступает луч света, закрывают, а призму с помещенным на ней камнем (и слоем жидкости между ними) освещают косым лучом настольной лампы, находящейся несколько выше уровня поверхности призмы. При наблюдении через окуляр прибора на практически темном поле видна светлая линия (или линии — у двупреломляющих камней), отметка которой на шкале отвечает показателю преломления камня.

Визуальная оценка оптических характеристик камней

В практике исследования драгоценных камней применяют несколько визуальных способов различия двупреломляющих камней от изотропных минералов [190].

Простейшим способом является изучение ограненного камня при помощи карманной лупы, дающей 10—12-кратное увеличение. Если рассматривая камень сквозь площадку, сфокусировать лупу на нижних ребрах, то у таких высокодвупреломляющих камней, как рutil, сфен и хризолит, ребро будет представляться в виде двойной линии. У кварца, топаза и корунда этот эффект выражен слабее и заметен лишь у сравнительно крупных камней. Естественно, что при рассматривании камня в направлении оптической оси эффект двоения ребер не наблюдается. Указанный эффект заметно лучше виден под бинокляром при увеличении 30—60.

Для быстрого определения характера двупреломления камня применяют весьма простые приборы — различные полярископы [398]. По принципу действия они аналогичны обычному поляризационному микроскопу. Камень помещают между двумя поляроидами. Изотропные камни и стекла представляются в скрещенных поляроидах темными или имеют характерное пятнистое («муаровое») угасание аномального двупреломления (некоторые гранаты, синтетическая шпинель). Двупреломляющие же камни имеют различной интенсивности интерференционную окраску, угасающую при вращении камня через каждые 90°.

Простейшим способом определения двупреломляющего характера камня является наблюдение отражения солнечного или иного светового луча от граней ограненного камня [190]. Для этого не требуется никакой аппаратуры, лишь непрозрачный кусок картона с круглым отверстием диаметром 5 мм посередине. Картон помещают так, чтобы солнечный луч или свет от электрической лампы упал на площадку

ограненного камня, находящегося чуть поодаль за картоном. В процессе преломления и отражения луча от граней камня происходит дисперсия белого света на спектральные цвета, и если камень обладает двойным лучепреломлением, каждая грань даст два маленьких цветных луча. Если камень огранен симметрично и расположен точно посередине за отверстием, на теневой стороне картона будет получен симметричный рисунок мелких цветных точек. Эти точки у таких камней, как циркон или рutil, представлены парами, что характеризует высокое двупреломление и дисперсию камня. Но при внимательном наблюдении можно видеть, что даже ограненный кварц со сравнительно невысоким двупреломлением показывает раздвоение точек. В то же время кубический алмаз, давая спектральное расширение точек, раздвоения их не показывает.

Одним из методов приближенного определения показателей преломления камней является метод иммерсионного контраста. Исследуемые камни кладут в плоский прозрачный стеклянный сосуд, помещают на подставку, снабженную зеркалом, так чтобы дно сосуда было видно в зеркале наблюдателю. Камни сверху освещаются лампой и рассматриваются в зеркале. Разница в показателях преломления камней и жидкости видна в таком случае особенно отчетливо. Если камень имеет показатель преломления выше, чем у жидкости, он окружен темной полосой, а его ребра представляются в виде белых линий. В случае более низкого по сравнению с жидкостью показателя преломления камень окружен белой чертой, а ребра выглядят черными. Если же показатели преломления жидкости и камня близки, очертания последнего расплываются, а на их месте появляются цветные спектральные полосы, так как жидкость имеет большую дисперсию, чем камень.

Для точного определения показателя преломления камня рекомендуется применять монохроматический свет. Эффект может быть запечатлен фотографически, если под сосуд с камнем поместить слабую фотопленку или бромовую бумагу и сфотографировать при освещении верхней лампой с выдержкой 1—2 мин. Фотоэмульсии более чувствительны к синему, чем к желтому цвету, и показатель преломления жидкости для синих лучей будет выше. Это следует помнить при близких показателях преломления жидкости и камня.

Для быстрого, но приблизительного сравнения показателей преломления камня и иммерсионных жидкостей используют эффект косоугольного освещения [398]. Плоский прозрачный сосуд с камнем, погруженным в

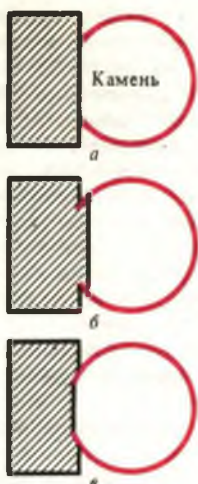


Рис. 33

Визуальное определение показателя преломления камня методом тени [398]:

а — отклонения тени на камне не наблюдается (показатели преломления жидкости и камня равны или близки), б — тень от картона заходит на камень (показатель преломления жидкости выше, чем камня); в — ярко освещенная часть камня заходит за границу тени (показатель преломления камня выше, чем жидкости)

иммерсионную жидкость, помещают над ярко освещенной белой поверхностью: источник света находится под сосудом и отделен от него матовым стеклом или белой промокательной бумагой. С одной стороны сосуда под него подводят кусок плотного черного картона с резко обрезанным краем и наблюдают сверху за линией тени на камне. Если показатели преломления жидкости и камня равны (или близки), отклонения тени на камне не наблюдается (рис. 33, а). Но если показатель преломления жидкости выше, чем камня, то тень от картоны заходит на камень (рис. 33, б). В случае когда показатель преломления камня выше, чем жидкости, ярко освещенная часть камня заходит за границу тени (рис. 33, в). Этот способ является модификацией метода одностороннего экранирования, широко применяемого в практике минералогических исследований [144, 150].

Определение цветовых характеристик драгоценных камней

Одним из первых свойств, обращающих на себя внимание при диагностике камня, является цвет, его насыщенность и оттенки.

Цвет окрашенного вещества зависит от спектрального состава падающего на него света и способности вещества поглощать (или отражать) определенные световые лу-

чи. Глаз наблюдателя воспринимает по сути дела остаточный цвет (цвет падающих световых лучей за вычетом поглощенных спектров). Окраску кристалла принято характеризовать по цвету, соответствующему какой-либо части спектра*. Два цвета, совпадающие при визуальном восприятии, могут отличаться по спектрам поглощения, поэтому для характеристики окраски кристалла следует изучить его спектр и определить в нем положение широких полос поглощения.

В практике определения драгоценных камней широко используются различные фильтры, изготовленные, как правило, из кобальтовых стекол со строго определенной узкой полосой пропускания; при рассмотрении через них различные минералы приобретают определенный цвет. Наиболее употребителен так называемый фильтр Челси, изобретенный в Англии в 1934 г. и получивший название от политехнической школы в Челси [398]. Первоначально фильтр применялся для отличия природных изумрудов от различных имитаций и подделок; позже под ним стали рассматривать и камни других цветов.

Фильтр Челси имеет две строго ограниченные полосы пропускания в темно-красной (690 нм) и в желто-зеленой (570 нм) частях спектра. При рассмотрении через этот фильтр (образец ярко освещают настольной лампой, фильтр подносят близко к глазу) камни могут представляться красными, зелеными или приобретать коричневатый оттенок от смеси этих цветов.

Природный зеленый изумруд, поглощая свет в желто-зеленой области, представляется под фильтром Челси густо красным. В то же время различные имитации изумруда (зеленые стекла, зеленые турмалины, корунды и прозрачные жадеиты) сохраняют в этих условиях зеленый цвет. Поведение различных камней под фильтром Челси освещено в соответствующих главах.

Синие камни, цвет которых обусловлен примесью кобальта (синтетические шпинели, стекла — имитации), оказываются под фильтром Челси ярко-красными; это позволяет быстро отличить подделки под аквамарин и циркон, изготовленные из светло-голубой синтетической шпинели, от подлинных камней, так как последние поглощая красную часть спектра, оказываются под фильтром ярко-зелеными.

* Видимая часть спектра подразделяется на следующие цвета, которым отвечают соответствующие волновые интервалы: красный — 650—750 нм; оранжевый — 600—650 нм; желтый — 550—600 нм; зеленый — 500—550 нм; синий — 450—500 нм; фиолетовый — 400—450 нм.

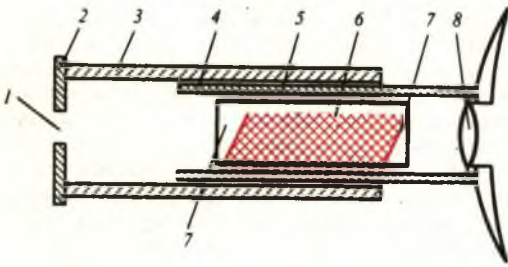


Рис. 34

Схема дихроскопа [398]:

1 — прямоугольное отверстие в диафрагме; 2; 3 — скользящая металлическая трубка; 4 — внутренняя трубка, в которой в пробковой упаковке (5) закреплен кристалл оптического кальцита; 6; 7 — стеклянные призмы, применяемые для улучшения изображения; 8 — стеклянная линза

Дихроизм и дихроскоп. Луч света, прошедший сквозь двупреломляющий кристалл, состоит из двух поляризованных лучей (обыкновенного и необыкновенного), колебания которых происходят во взаимно перпендикулярных плоскостях. Если кристалл окрашен, каждый из лучей претерпевает различное по степени или типу поглощение и, выходя из кристалла, имеет окраску иную, чем другой поляризованный луч.

При рассматривании неподвижного камня невооруженным глазом этот эффект раздвоения луча не виден, но если камень поворачивать так, чтобы луч света проходил в различных направлениях, отчетливо видно изменение цвета минерала в зависимости от направления. Это явление при двуцветном эффекте называется дихроизмом, при многоцветном — плеохроизмом.

Дихроизм свойствен лишь двупреломляющим кристаллам, кубические кристаллы дихроизмом не обладают. Резкость дихроизма не зависит от силы двупреломления и, например, циркон, характеризующийся высоким двупреломлением, практически не имеет дихроизма, в то время как аквамарин, имея низкое двупреломление, отличается сильно выраженным дихроизмом. По наличию дихроизма отличают рубин от похожих на него кубических шпинели и граната, не обладающих этим свойством.

У двусосных камней плеохроизм проявляется более сложно, и камень изменяет окраску в трех направлениях. Для одновременного рассматривания двух изображений камня в обыкновенном и необыкновенном лучах применяют дихроскопический окуляр с кальцитовою призмой [48] или работающий на том же принципе простой прибор, называемый дихроскопом (рис. 34).

Дихроскоп представляет собой трубку с линзой-окуляром на одном конце и прямоугольным отверстием на другом. Основной рабочей частью дихроскопа является кристалл исландского шпата, обладающий высокой силой двупреломления. Если рассматривать через этот прибор ярко освещенный (желательно искусственным светом) камень, то в окошке при соответствующей фокусировке прибора будут видны расположенные рядом, но не перекрывающиеся два изображения кристалла, окрашенные при наличии дихроизма в разные цвета. Если камень, обладающий дихроизмом, поместить перед окошком дихроскопа и поворачивать так, чтобы направления колебаний поляризованных лучей в камне совпали с направлением колебаний лучей в кристалле исландского шпата, разница в окраске двух смежных изображений будет максимальной. При повороте на 45° изображения будут окрашены одинаково.

При рассматривании камня в направлении оптической оси явление дихроизма не наблюдается. Иногда в качестве рабочей части дихроскопа используют поляроиды, склеенные в виде четырех секторов, колебания в которых (в каждой противоположной паре) распространяются во взаимно перпендикулярных направлениях. Прибор благодаря своей простоте нашел широкое применение в практике определения камней. Однако его нельзя использовать в качестве основного и единственного определителя в трудных случаях.

Спектроскоп. Для визуального наблюдения спектров поглощения камней применяют несложные приборы — спектроскопы, позволяющие по общему виду спектров поглощения не только с определенной степенью вероятности идентифицировать минералы, но и определять примесные элементы, с которыми связана окраска. Спектроскопы прямого наблюдения по принципу действия делятся на два типа — призмные и дифракционные.

Призмный спектроскоп представляет собой металлическую трубку с отверстием для глаза наблюдателя с одной стороны и узкой щелью, направленной в сторону ярко освещенного камня, с другой. Основной рабочей частью призмного спектроскопа является система призм, разлагающая прошедший через исследуемый камень луч света. Луч разлагается на непрерывный цветной спектр, пересеченный темными полосами поглощения, характер и расположение которых строго определены для каждого минерала. Особенностью спектра, получаемого в призм-

ном спектроскопе, является некоторая сжатость линий в красной части спектра и растянутость — в фиолетовой, что вызвано неравномерной дисперсией стекла призм для лучей разных длин волн.

Конструктивно призмённые спектроскопы несколько различаются, но принципы действия их сходны. Спектроскоп системы Э. Гюбелина, изготовленный в виде настольного микроскопа, снабжен шкалой длин волн. Спектроскоп Рейнера изготовлен таким образом, что его можно вставлять в обычный минералогический микроскоп или укреплять на подставке. Если спектроскоп вставляют в микроскоп на место окуляра, то тубус располагают вертикально и, применяя длиннофокусный (3,75 мм) объектив, рассматривают спектр камня, помещенного на предметный столик и освещенного яркой лампой.

Со спектроскопами работают как в проходящем, так и в отраженном свете. Непрозрачный или слабо просвечивающий камень (бирюзу, жадеит) помещают на темную ткань и, освещая сильным источником света, наблюдают через спектроскоп отраженный спектр камня, держа щель прибора на расстоянии нескольких сантиметров от образца.

Значительно меньше, чем призмённые, распространены спектроскопы, работающие по принципу дифракционной решетки. Они дают менее отчетливые спектры, но в отличие от призмённых спектроскопов имеют более равномерную дисперсию. Все участки спектра равны по протяженности и при известном навыке можно измерять полосы поглощения с точностью 0,5—1 нм. Наблюдая спектры поглощения минералов, следует иметь в виду, что стекла, применяемые для очков (так называемые стекла Крукса), допированы для ликвидации блеска дидимием (смесью празеодима и неодима), который может влиять на результирующий спектр минерала, давая устойчивое поглощение в желтом.

Наиболее характерные линии в спектрах поглощения основных драгоценных камней приведены при их описании в соответствующих главах.

Применение люминесценции в диагностике камней

В последние годы при диагностике минералов широкое применение находит сравнительное изучение их люминесценции, т. е. способности испускать видимый свет под действием ультрафиолетовых катодных и рентгеновских лучей. В практике определения драгоценных камней

наиболее часто используется тип люминесценции, называемый фотолюминесценцией. Это способность вещества, облученного ультрафиолетовыми или рентгеновскими лучами, испускать световые лучи в видимом диапазоне волн в период облучения. Широко известное под названием флюоресценции это явление получило название от минерала флюорита, у которого оно выражено в наиболее яркой степени. Во многих случаях свечение продолжается и после прекращения облучения и тогда оно называется фосфоресценцией.

Основы люминесценции твердых веществ, к которым относятся и минералы, освещены в ряде специальных работ [87, 96]. Области применения люминесценции в учении о драгоценных камнях освещены в сводных работах Н. Н. Васильковой и Б. С. Горобец [30] и Р. Вейстера [398].

Принято считать, что способность к люминесценции проявляется у минералов только при нарушениях периодичности решетки при внедрении в нее определенных посторонних атомов или ионов. Избыточным компонентом может быть атом, строящий основную решетку вещества (например, Zn в ZnS), или атом-примесь (TR в шеелите). Причиной нарушения кристаллохимической непрерывности может быть также изоморфизм (например, замена Al^{3+} на Cr^{3+} и V^{3+} в корунде, топазе и изумруде; W^{6+} на Mo^{6+} в шеелите).

Из большого числа люминесцирующих минералов причины люминесценции установлены лишь для очень немногих. В преобладающем большинстве случаев это минералы, для которых исследованы синтетические аналоги с известными добавками различных примесей, достоверно установленных и наиболее изученными из которых являются редкие земли, марганец, хром и уран.

Примеси — не единственная причина люминесценции. Интенсивная люминесценция некоторых природных минералов и их синтетических аналогов может быть связана с дефектностью кристаллической решетки, обусловленной образованием нейтральных атомов, вакансий решетки, а также электронами, захваченными дефектами решетки. Примером веществ, люминесценция которых не связана с примесями и в которых фосфорогенами (возбудителями люминесценции) являются атомы или комплексные ионы основного вещества кристаллической решетки, могут служить синтетические вольфраматы, молибдаты, уранаты различных металлов и их природные аналоги: шеелит, повеллит, минералы урана.

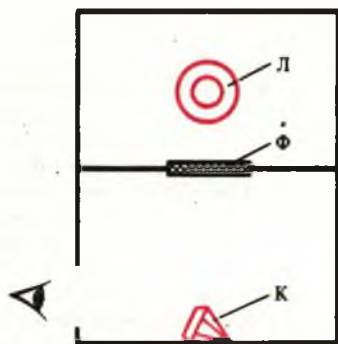


Рис. 35

Схема установки люминесцентного анализа камня в УФ-свете [87]:

Л — ртутная лампа; Ф — светофильтр; К — исследуемый камень

Центрами свечения в вольфраматах и молибдатах считаются группы WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} . Собственное свечение шеелита $CaWO_4$ состоит из широкой полосы, распространяющейся на большую часть видимого спектра (max 426 нм). Цвет свечения — голубой. Максимум люминесценции повеллита $CaMoO_4$ лежит в длинноволновой области 535 нм. Цвет свечения — желтый. Для природного шеелита отмечается зависимость цвета свечения от содержания примеси молибдена, позволяющая по цвету свечения ориентировочно судить о составе минерала.

Фотолюминесценция в минералах, как отмечалось выше, возбуждается под действием ультрафиолетовых и рентгеновских лучей. Для практических целей наибольший интерес представляют УФ-лучи; они занимают интервал длин волн от 400 нм (край видимой части спектра) до 10 нм (начало рентгеновских лучей). Лучи с длиной волны короче 200 нм не представляют практической ценности, так как интенсивно поглощаются воздухом и работать с ними нужно только в вакууме. Интервал от 400 до 200 нм, наиболее интересный в практическом отношении, подразделяется на три зоны: длинноволновую (или ближний ультрафиолет 400—315 нм), средний интервал (315—280 нм) и коротковолновую (или дальний ультрафиолет 280—200 нм).

Источниками УФ-лучей, применяемых при минералогических исследованиях, служат как правило различного типа ртутно-кварцевые лампы, например ПРК-4. Такая лампа представляет собой пару угольных электродов, заключенных в трубку из кварцевого стекла, в которой создано небольшое (0,1—1 МПа) давление паров ртути. Свет от лампы, помещенной в све-

тонепроницаемый кожух, проходит через кварцевую линзу, сквозь револьверную систему фильтров и в виде сходящегося пучка фокусируется на изучаемом объекте.

Для наблюдения эффекта люминесценции на пути лучей от источника освещения к образцу ставят экран или фильтр, который срезает видимую часть спектра, пропуская лишь УФ-лучи определенной длины волны (рис. 35). Находящийся в темноте образец, облученный невидимыми лучами, испускает видимое свечение. Люминесценция наблюдается глазом или исследуется с помощью соответствующей аппаратуры. Для лучшего наблюдения люминесценции камень предлагают класть на небольшое (70×50 мм) зеркало [409].

Для срезания видимой части спектра и пропускания волн в ближнем ультрафиолете наиболее часто используют фильтр, изготовленный из черного кобальтового стекла с примесью 4% окиси никеля (стекло Вуда). Этот фильтр пропускает волны в интервале от 400 до 300 нм с максимумом в 365 нм, что является необходимой составной частью длинноволновой УФ-лампы, применяющейся при диагностике минералов. Применяются фильтры и с другими полосами пропускания. Осветитель типа ЛЮМ-2, работающий с лампой ПРК-4 на падающем напряжении 7—96 кВ, обеспечивает излучение, содержащее 90% лучей с длиной волны 254 нм (резонансная линия ртути). Выделение указанного максимума достигается применением фильтра УФС-1. Таким образом создается коротковолновая УФ-лампа, незаменимая при люминесцентном анализе минералов.

За рубежом (США, ФРГ, Япония) запатентован источник УФ-света «Мультиспек» (Multispec), компактно соединяющий в себе длинно- и коротковолновую УФ-лампы и применяемый специально при исследовании драгоценных камней.

Если свет от флуоресцирующего вещества рассматривать через спектроскоп, то спектр флуоресценции в некоторых случаях может показать, что испускаемый свет состоит из дискретных полос. Этот эффект наблюдается особенно отчетливо в веществах, активированных ураном, хромом, или в связи с другими дефектами решетки.

Использование эффекта люминесценции в определении драгоценных камней базируется на характерном свечении, исходящем от камня под действием облучения различными длинами волн. Длинноволновая (364 нм) УФ-лампа вызывает обычно более яркое и красочное свечение минералов. Коротковолновая же лампа (254 нм) приводит к более слабому, но и более

Таблица 5

Цвета катодолюминесценции некоторых ювелирно-ограночных материалов [257]

Ограночный материал	Красный	Оранжевый	Желтый	Синий	Зеленый	Индиго	Фиолетовый	Коричневый	Нет реакции	Примечания
Александрит	×							×		Тусклый до отсутствия Светлый
Хризоберилл (желтый)			×							
Аквамарин									×	
Хризопраз	×									Тусклый пурпурно-красный
Алмаз природный	×		×	×	×		×		×	Интенсивный синий
Алмаз синтетический			×	×	×					Интенсивный
Хромдиопсид	×									Тусклый коричнево-красный
Диоптопаз									×	
Изумруд природный									×	
Изумруд синтетический	×									Интенсивный; производства Чатэма и Линде
Гроссуляр (зеленый)		×								Интенсивный
Кианит	×									Тускло-красный
Лабродит				×				×		Коричневые пластинки
Лазурит		×		×			×			Точечное расцветывание
Ортоклаз (кошачий глаз)				×						
Хризолит									×	
Фенакит				×						Интенсивный
Плаггиоклаз				×						Фосфоресцирует
Рубин природный	×									Интенсивный
Рубин синтетический	×									Интенсивный, кроме кристаллов производства Кашана
Сиессартин	×									Тусклый
Сфалерит		×								Интенсивный
Сфен								×		Тусклый
Сподумен (розовый)		×								Интенсивный
Титанат стронция (фабулит)	×									
Циркон (зеленый)			×			×				Тускло-желтый и пурпурный в виде полос
ИАГ (бесцветный)				×						

× — Наличие у минерала цвета катодолюминесценции.

интересному в диагностическом отношении свечению.

Способность веществ люминесцировать видимым светом под действием потока электронов называется катодолюминесценцией. Это свойство, обусловленное наличием ионов-активаторов или структурными дефектами в решетке кристаллов, известно в ряде драгоценных камней и может служить хорошим вспомогательным признаком при их диагностике, распознавании природных и синтетических образований, исследовании структурных дефектов, выявлении искусственно окрашенных кристаллов и т. д. [257]. Явление катодолюминесценции впервые наблюдалось около

100 лет назад, но как диагностический метод применяется не более двух десятилетий. Толчком к развитию метода послужило изобретение и широкое внедрение в практику минералогических исследований рентгеновского микроанализатора, при работе которого свечение минералов в потоке электронов рассматривалось как побочное явление.

В 1965 г. в США в фирме «Наклайд Корпорэйшн» был сконструирован прибор для наблюдения люминесценции образцов, бомбардируемых электронами высоких энергий (20 тыс. В). Прибор назван люминоскопом и, будучи совмещен с микроскопом, позволяет наблюдать образцы

при любых увеличениях. Люминоскоп напоминает горизонтально смонтированный электронный микроскоп, в котором электронный поток пропускают через систему магнитных конденсирующих линз и фокусируют на небольшой площади образца. Когда поток электронов попадает на кристалл, последний поглощает энергию импульса, и часть электронов, движущихся по орбитам слагающих кристалл атомов, переходят на более высокий энергетический уровень. Возвращение электронов в прежнее невозбужденное состояние сопровождается испусканием видимого света, интенсивность которого зависит от энергии падающих электронов и структурных особенностей кристалла.

Основными рабочими узлами люминископа являются источник высоковольтного напряжения и вакуумная камера для образца (позволяет исследовать образцы размером до $2 \times 5 \times 7$ мм), соединенная с электронной пушкой. Камера смонтирована на стереомикроскопе. Электронная пушка использует холодный катодный разряд при разрядении 10—25 миллиторр, создаваемом механическим насосом. Использование холодного катодного разряда не требует покрытия образцов проводниковой пленкой. Прибор позволяет анализировать один образец менее чем за 5 мин. Помещенное на пути электронного луча большинство кристаллов природных и синтетических ювелирно-ограночных материалов светятся характерными цветами катодolumинесценции (табл. 5). Следует помнить, что образцы под действием электронного луча могут нагреваться, что приводит к изменению цветов люминесценции (термолюминесценция). Используя свечение двух типов УФ-ламп, а также катодное и рентгеновское облучение, можно получить ценные сведения о различных представителях класса драгоценных камней природного и искусственного происхождения.

Сравнительное поведение природных и синтетических драгоценных камней под действием ультрафиолетовых и рентгеновских лучей описано в соответствующих главах.

Определение камней с помощью электронного микроанализатора

В последние годы для идентификации драгоценных камней начали часто использовать электронные микроанализаторы, ионные и молекулярные, позволяющие определять элементарный состав вещества

практически в любой точке на поверхности и внутри камня. Основные узлы и принципы работы с электронным микроанализатором при исследовании драгоценных камней освещены, в частности, в работе П. Данна [238].

Действие прибора основано на том, что химический элемент, будучи бомбардирован электронами высокими энергиями, испускает рентгеновские лучи специфических характеристических длин волн. Интенсивность испускаемой радиации грубо пропорциональна количеству элемента в исследуемом веществе.

Микроанализатор состоит из основных четырех узлов: электронной пушки, электромагнитных фокусирующих линз, спектрометров с записывающим устройством и микроскопа. Электронный луч, посылаемый электронной пушкой под напряжением 15—20 кВ, проходит через серию электромагнитных линз и фокусируется до 1 мкм (0,001 мм), что позволяет исследовать весьма мелкие включения в камне. Исследуемый образец помещается на пути сфокусированного луча (необходимый для исследования участок в полированном образце определяется под микроскопом) и под действием электронов испускает рентгеновские лучи, улавливаемые и измеряемые считывающим устройством и дифрагирующими кристаллами (АДР — дигидрофосфат аммония и LiF — фторид лития, чьи межплоскостные расстояния d хорошо известны).

Спектрометры могут быть настроены на улавливание рентгеновского излучения одного или нескольких элементов, входящих в состав драгоценного камня. Элементы регистрируют по длинам излучаемых волн. Детектор учитывает поступившие лучи, и эта информация в форме электронного импульса проходит на телетайп или компьютера.

Для учета лучей, испускаемых неизвестным веществом, применяют закон Брэгга $n\lambda = 2d \sin \theta$. Угол падения θ , под которым кристалл получает поток электронов известен; известно и d кристалла в спектрометре. Это позволяет определить длины волн λ , на которых определенные элементы испускают рентгеновские лучи. Таблицы эмиссионных спектров позволяют найти элемент, испускающий лучи вычисленной длины волны. Разлагая все показания спектрометра и учитывая всю уловленную радиацию, можно произвести полный количественный анализ образца.

Процедура анализа сводится к тому, что анализируемый образец сравнивается со стандартным образцом природных минералов или синтетических соединений

известного состава. Наилучшим вариантом при выборе стандарта является близость содержания определенного элемента в анализируемом образце и стандарте. Весьма желательна также близость атомных структур этих веществ.

Вначале определяют интенсивность рентгеновских лучей для каждого элемента по стандарту, а затем при идентичных условиях получают те же данные для исследуемого образца. Время такого определения на каждой точке образца занимает 10—100 с., для получения представительного результата необходимо проанализировать 10—15 точек и взять среднее. Наконец, необходимо заново снять интенсивность стандарта, после чего спектрометры необходимо перенастроить, чтобы установить остаточную радиацию от рассеянных рентгеновских лучей. По вычитании этого «фона» из показаний отсчетов исследуемого образца и стандарта получают сравнительно простое линейное отношение, позволяющее определить примерный состав исследуемого образца.

Один из современных американских микроанализаторов марки ARL — SEMQ (ценой 150 000 долл) позволяет одновременно анализировать девять элементов. Шесть из девяти скрытых в приборе спектрометров настроены на анализ кремния, алюминия, железа, магния, кальция и калия. Оставшиеся три могут быть настроены на любые три дополнительные элемента. Этот прибор имеет компьютер, учитывающий все поправки.

Ограничивающим моментом в работе с прибором является то обстоятельство, что микроанализатор не может уловить присутствие в образце элементов с атомным номером меньше 9 (т. е. бериллия, бора, лития, кислорода); нельзя на нем установить и степень окисления элементов. Точность получаемых результатов обычно достигает $\pm 2\%$ от общего количества присутствующего в образце элемента. Преимуществом в работе с таким прибором в первую очередь является возможность быстрого определения элементарного со-

става ограненных камней без их разрушения. Прибор позволяет анализировать крайне мелкие (размером в микрометры) включения в камне, если они находятся на его поверхности. Образцы под микроскопом освещаются вертикально падающим светом, который по желанию может быть поляризованным, что позволяет наблюдать фазовые изменения в непрозрачных включениях, двойникование, явления перетолжения в минерале и т. п.

Процедура подготовки образцов к анализу включает несколько операций. Если анализу подвергают неправильный обломок минерала, его закрепляют в бакелитовом диске диаметром 25 мм на эпоксидной смоле, а затем полируют до зеркального блеска алмазными абразивами. При исследовании включений образец также закрепляют в бакелитовом диске, сошлифовывают до выхода включения на поверхность и также полируют.

При работе с ограненными камнями их закрепляют в держателе с помощью высоковакуумного клея, затем помещают в настольный пресс, где придают площадке камня строго горизонтальное положение. Закрепленный в держателе камень покрывают путем напыления тонкой (около 40 нм) пленкой углерода, чтобы придать образцу проводимость, так как большинство минералов не являются проводниками. Для увеличения степени проводимости образца в местах соединения с держателем его обмазывают серебряной или золотой краской.

Готовые для анализа образцы помещают в латунный модуль, имеющий пять отверстий, одно из которых предназначено для стандарта. Таким образом, одновременно можно анализировать четыре ограненных камня или четыре диска, содержащих до двух десятков мелких кусочков в каждом диске. Дополнительным преимуществом при работе с прибором является возможность анализировать камни различных размеров, в том числе вставленные в оправу. При анализе кабошонов определения проводят на плоском основании камня.

РУБИН И ДРУГИЕ ОКРАШЕННЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ КОРУНДА

Общие сведения

Рубин и другие разновидности корунда относятся к тригональной кристаллической модификации окиси алюминия Al_2O_3 . Кристаллы их отвечают дитригонально-скеленоэдрическому классу симметрии $3m$, пространственная группа $D_3 [117]$.

Основу кристаллической решетки составляют ионы кислорода (эффективный радиус 1,32 Å), упакованные (если их представить в виде шаров) по принципу плотнейшей гексагональной упаковки, т. е. с повторной укладкой в каждом третьем слое. Уступающие им по размерам ионы алюминия (эффективный радиус $Al^{2+} 0,57 \text{ Å}$) находятся в октаэдрических пустотах между плотно упакованными ионами кислорода, но занимают не все пустоты, а только 2/3 из них. Расположение ионов алюминия в октаэдрических слоях осуществляется таким образом, что две заполненные пустоты чередуются с одной незаполненной. Вследствие этого повторения в расположении ионов алюминия и кислорода вдоль оси третьего порядка происходят соответственно через каждые три и два слоя, а всей полной структуры — через каждые шесть кислородных и алюминиевых слоев.

Размеры параметров гексагональной ячейки корунда a_0 и c_0 соответственно равны $12,957 \pm 0,0001$ и $4,748 \pm 0,004 \text{ Å}$. Ближайшие расстояния $Al - Al = 2,65$, $O - O = 2,52 - 2,87 \text{ Å}$, три расстояния $Al - O = 1,97$ и три другие $1,86 \text{ Å}$ [133].

В рубине часть ионов алюминия замещена ионами трехвалентного хрома, полностью имитирующего в структуре положение ионов Al^{3+} . Заметная концентрация изоморфных ионов хрома допускает возможность образования в структуре минерала пар $Cr^{3+} - Cr^{3+}$ с расстоянием между ионами $2,73 \text{ Å}$ (эффективный радиус $Cr^{3+} 0,65 \text{ Å}$). Это приводит к соответствующему увеличению параметров элементарной ячейки. Большой атомный вес хрома по сравнению с алюминием обуславливает

также возрастание по мере замещения им ионов Al^{3+} плотности и показателя преломления, а также изменение других физических свойств минерала. Вместе с этим появляется и ряд новых физических свойств и, в частности, полоса поглощения света с максимумом около 550 нм, обуславливающая красный цвет рубина.

В других окрашенных разновидностях корунда, получивших общее название сапфиров, роль хромофорных компонентов играют главным образом железо, титан, марганец и ванадий, вхождение которых в различных валентных соотношениях, сочетаниях и количествах и обуславливает широкую цветовую гамму остальных драгоценных разновидностей этого минерала.

Собственно сапфиры обязаны своей яркой синей окраской структурному вхождению в корунд в основном трехвалентного железа с формированием примерно равного количества обменно-связанных пар трех- и двухвалентного железа [341]. Появление зеленого оттенка, а затем смена его зеленым и желтым цветом связаны с увеличением в этом ряду разновидностей минерала роли двухвалентного железа при одновременном уменьшении отношения обменно-связанных пар двух- и трехвалентного железа.

Присутствие в корунде наряду с трехвалентным железом четырехвалентного марганца обуславливает коричневый цвет минерала, а ванадия — вызывает александритовый эффект, выражающийся в изменении зеленого цвета минерала на фиолетовый при замене дневного освещения на искусственное. Изредка встречаются полихромные кристаллы корунда с чередованием зон, окрашенных в красный, розовый и синий цвета.

Морфология кристаллов природных корундов характеризуется довольно широким разнообразием габитуальных форм — от длиннопризматических до пластинчатых. Наиболее часто рубин представлен короткостолбчатыми кристаллами с преобладающим развитием граней гексагональной призмы и пинакоида. Подчиненное значение имеют грани ромбоэдра $\{10\bar{1}1\}$ и дипирамиды $\{22\bar{4}3\}$. На гранях пинакоида часто отмечается характерная тонкая сетка из равносторонних треугольников, образующихся за счет пересечения штрихов, расходящихся под углом 120° . Штриховатость связана с полисинтетическим двойникованием кристаллов под $(10\bar{1}1)$. Грани призмы осложнены ступеньками. Для сапфира более характерны кристаллы гексагонально-дипирамидального и бочонковидного облика, хотя отмечаются таблитчатые и ромбоэдрические формы.

Наиболее часто в природных кристаллах рубина и сапфира содержатся включения рутила, ильменита, пирита, слюды, гематита и реже граната и шпинели. Микроскопические включения рутила образуют в рубине и сапфире ориентированные вросстки, у которых ребра [001] параллельны ребрам [1010] или [1120] рубина и сапфира. В случае, когда включения располагаются под углом 120° друг к другу, на базопинаквиде кристаллов рубина и сапфира отчетливо проявляется астеризм в виде шестилучевой звезды, связанный с отражением света от закономерно ориентированных вроссток рутила. Аналогичный оптический эффект может быть вызван также соответственно ориентированными трубчатыми газовыми включениями. Рубины и сапфиры, обладающие подобным астеризмом, получили название звездчатых. Если включения закономерно ориентированы только в одном из трех направлений, то оптический эффект проявляется в виде «шелковистости» или «кошачьего глаза». Гематит также образует в корунде вросстки, ориентированные таким образом, что совпадают их оси С.

Корунды не обладают спайностью, но у них обычно проявляется отдельность по (0001) и (1010) и реже по (1120). Кристаллы характеризуются довольно высокой хрупкостью, обладают раковистым и неровным изломом. Твердость их составляет по шкале Мооса 9, по Кнупу — 1370 кгс/мм², плотность колеблется от 3,95 г/см³ у лейкосапфира до 4,01—4,1 г/см³ у темно-красных рубинов и сине-зеленых сапфиров [104]. Температуры плавления и кипения соответственно равны 2030 и 3500°C. Минерал одноосный, отрицательный. Показатели преломления n_x и n_o соответственно равны 1,768 и 1,760 и несколько возрастают у темноокрашенных рубинов и сапфиров. Двупреломление порядка 0,008, дисперсия показателя преломления 0,018.

Геолого-геохимические условия кристаллизации корунда весьма разнообразны, однако, как это отметили Е. Я. Киевленко, Н. Н. Сенкевич, А. П. Гаврилов и др. [75], образование драгоценных рубинов и сапфиров требует специфических условий, необходимых для роста прозрачных и достаточно крупных кристаллов. Магматическое происхождение имеют акцессорные кристаллы сапфира, ассоциирующие с черной шпинелью, магнетитом, апатитом, цирконом и другими минералами в щелочно-основных лампрофирах (месторождение Його-Галг в штате Монтана, США), а также в щелочных базальтах жерловых фаций (месторождение Анаки в Австралии, Пайлин в Кампучии, Канбури

и др. в Таиланде). Наиболее важным признаком магматического происхождения этих сапфиров является оплавленность их кристаллов.

Однако подавляющее большинство драгоценных рубинов и сапфиров имеет, вероятнее всего, первичное пневматолито-гидротермальное происхождение. Продуктивные тела такого происхождения представлены зонами скарнированных доломитовых мраморов и кальцифиров (месторождение Могок в Бирме, Чантхабури в Таиланде) или силикатными скарнами (о. Шри Ланка, Бирма), жилами и линзами пегматитов с более поздними оторочками актинолит-тремолитовой породы (месторождение Сумджам в Индии), а также жилами и линзами слюдитов в грейзенизированных породах (месторождение Умба в Танзании и Макар-Рузь в СССР). Характерной особенностью рубинов и сапфиров такого генезиса является наличие в них газово-жидких включений, однозначно указывающих на присутствие в минералообразующей среде воды. Температура гомогенизации (минимально возможная температура кристаллизации) газово-жидких включений в рубине из месторождения Макар-Рузь составила 420°C [75]. Некоторым мелким рубинам и сапфирам невысокого ювелирного качества, встречающимся в ассоциации с пиропом и альмандином в кристаллических сланцах и гнейсах гранулитовой и амфиболитовой фаций метаморфизма (ряд месторождений на о. Шри Ланка, в США и Финляндии), приписывается метаморфогенное происхождение.

Выращивание и характерные особенности синтетических кристаллов рубина и сапфира

Среди синтетических аналогов природных драгоценных камней рубин занимает особое место. Именно рубин стал первым синтетическим кристаллом, который начали искусственно выращивать в промышленных масштабах и широко использовать вместо природных камней в технических целях и ювелирном деле. Заслуга в этом принадлежит французскому ученому Огюсту Вернейлю, создавшему около 80 лет тому назад оригинальную методику и аппаратуру, позволявшую за 2—3 ч выращивать кристаллы рубина массой 20—30 каратов [133]. Это было выдающимся достижением

науки и техники не только потому, что дало возможность искусственно производить такой ценный материал в необходимых количествах, но еще и потому, что открыло перспективы синтеза и выращивания кристаллов других драгоценных камней.

Успеху О. Вернейля предшествовала почти полувековая история исследований по синтезу рубина. Первые упоминания о синтезе рубина связаны с именем Марка Гудена. В 1837 г. он получил микроскопические кристаллики рубина путем сплавления в доменной печи алюмо-аммониевых квасцов с примесью хромата калия в глиняном тигле, покрытом ламповой копотью (сажей) [217]. Мелкие кристаллики корунда и рубина позднее синтезировали Дж. Эбельман, Х. Сенорман, Клэри и другие исследователи [133]. Однако все эти работы не имели никакого практического значения. Отдельно следует отметить исследования Е. Фреми и Е. Файля, которые впервые попытались получить кристаллы корунда из раствора в расплаве. В качестве растворителя глинозема они использовали окись свинца. Добавление в исходную смесь окиси хрома или окиси кобальта позволяло получать кристаллики соответственно красного и синего цвета. Некоторые из них оказались пригодными для часовых подшипников и ювелирного назначения.

Тогда же, в 80-х годах прошлого столетия, на рынке драгоценных камней появились так называемые «реконструированные», или сямские рубины, представляющие собой сплавленные обломки природных кристаллов [217, 398]. Наилучших результатов в получении «реконструированных» рубинов добились французские ученые [217]. Ими был сконструирован аппарат, включающий центрифугу, глиняный (или платиновый) тигель и вращающуюся газовую (кислородно-водородную) горелку. Спекание проводилось при последовательном опускании в тигель нескольких обломков кристаллов природных рубинов и позволяло получать камни массой до 10 каратов. Хотя получаемые камни и нельзя было отнести к синтетическим, тем не менее, после того как стал известен способ их изготовления, интерес к ним резко упал. И уже совсем неконкурентноспособными «реконструированные» рубины стали после появления синтетических рубинов Вернейля.

Первые кристаллы О. Вернейль получил совместно с Е. Фреми из расплава фторидов бария и кальция и криолита с добавкой окиси хрома. В 1890 г. ими были переданы в Парижскую академию наук сотни сверкающих кристаллов разноокрашенных ко-

рундов, которые по условиям получения не могли быть дешевле природных рубинов [398]. Но уже в 1892 г. О. Вернейль получил первые результаты по синтезу кристаллов корунда из чистой окиси алюминия. Полностью исследование были завершены им в 1902 г. Простота и надежность метода Вернейля привела к быстрой организации промышленного производства указанных кристаллов вначале во Франции, а позднее практически во всех высокоразвитых странах мира.

Синтетические рубины и другие окрашенные разновидности корунда начали широко использоваться в качестве подшипников и осей в часах и других точных приборах, резцов для финишной обработки металлов, нитоводителей, акустических игл и пластинок, а также для изготовления ювелирных камней.

Обнаруженные в пятидесятые годы возможности применения рубина в качестве активного элемента в лазерах и лазерах, а лейкосапфира — для подложек микроэлектронных схем и термостойчивых конструктивных материалов дали новый толчок в исследованиях их физико-химических свойств и методов получения [133].

На протяжении многих десятилетий кристаллы рубина и других разновидностей корунда выращивались в промышленных масштабах исключительно методом Вернейля. Однако новые области применения рубина и лейкосапфира потребовали разработки таких способов их выращивания, которые позволяли бы получать весьма совершенные в структурном отношении и достаточно крупные кристаллы. Такие способы были разработаны, причем за рубежом в их основу был положен метод Чохральского, а в Советском Союзе — метод зонной плавки [133]. Кроме того, были разработаны способы выращивания кристаллов рубина и лейкосапфира из растворов в расплаве (метод флюса) [153], из газовой фазы [133], а также в гидротермальных условиях [38, 40, 81, 95].

Такое разнообразие различных методов выращивания рубина и других окрашенных разновидностей корунда позволяет получать кристаллы, в значительной степени отличающиеся друг от друга, а также от природных камней как по структурно-морфологическим особенностям, так и по некоторым физическим свойствам.

В ювелирных изделиях используют преимущественно корунд красного и синего цвета с различными оттенками; в меньшей степени применяют камни других расцветок. В табл. 6 приводится вся гамма окрасок выращиваемых в настоящее время корундов с указанием установившихся назва-

ний изготовленных из них ювелирных камней.

Для получения рубина в шихту вводят окись хрома. Максимальное содержание ее в темноокрашенных рубинах хорошего качества составляет примерно 3%. При введении больших ее количеств содержание различных включений и внутренние напряжения в кристаллах достигают таких величин, что кристаллы становятся мутными и трещиноватыми, непригодными для изготовления драгоценных камней.

Получение кристаллов корунда, окрашенных в другие яркие цвета, является довольно сложной задачей, поскольку обуславливающие их хромофорные примеси, способные изоморфно замещать алюминий в структуре корунда (Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+}), входят в него только в сотых и даже тысячных долях процента [29].

Наиболее сложным оказалось получение синего сапфира. Попытки получить его методом Вернейля с добавкой в шихту окиси кобальта не привели к успеху; выращенные кристаллы имели неприятный серый оттенок, распределение окраски в них было пятнистым. Позднее было установлено, что цвет, близкий к природным сапфирам, может быть достигнут одновременным добавлением в шихту окиси титана и окиси железа [31].

Введение в корунд трехвалентного марганца приводит к окрашиванию кристаллов в желтовато-розовый, титана — в розовато-фиолетовый и никеля — в желтый цвета [29]. Однако наиболее яркие цвета с красивыми оттенками получают введением в шихту смеси различных компонентов (табл. 7).

Замечательными ювелирными камнями являются синтетические звездчатые рубины и сапфиры, обладающие астеризмом. Этот оптический эффект, так же, как и в природных кристаллах, обусловлен закономерным ориентированным расположением в них многочисленных мельчайших кристаллов рутила, образующихся при добавлении в шихту окиси титана.

В капиталистических странах наиболее крупные производства синтетических рубинов (сотни миллионов каратов в год) сосредоточены в Швейцарии, Франции, ФРГ, США и Великобритании. В значительно меньших количествах (десятки миллионов каратов в год) рубин выращивается в Японии, Индии и Израиле [31, 133, 287].

Стоимость синтетических окрашенных корундов несопоставимо ниже природных (см. рис. 2). По данным Американского горнорудного института [279], в США прозрачный рубин и сапфир продаются по

Таблица 6

Окраска и название синтетических ювелирных корундов [398]

Цвет	Название ювелирных корундов
Бесцветный	Белый сапфир
Красный	Рубин
Темно-красный	Цветной гранат
Розовый	Розовый сапфир
Темно-розовый	Розолин
Лилово-розовый	Роза Франции
Оранжевый	Падпараджа
Темно-желтый	Дамбурит
Желтый	Топаз
Желто-коричневый	Топаз мадера
Коричневый	Пальмирский топаз
Зеленый	Зеленый сапфир
Бледно-зеленый	Амарил
Голубой	Бирманский сапфир
Пурпурный	Аметист
Пурпурно-зеленый (меняющийся в зависимости от характера освещения)	Александрит

цене менее 1 долл. за 1 булю, а цена на ограненные из них камни колеблется в зависимости от размера, качества и оттенка в пределах 2—20 долл. за ограненный камень. Звездчатые рубины и сапфиры стоят значительно дороже, и камень массой 1—10 кар оценивается в 12—20 долл. за карат. В Японии стоимость рубина в сырье составляет 40—50 долл. за 1 кг [287].

Как уже упоминалось, наиболее распространенным методом выращивания рубина и других разновидностей корунда является метод Вернейля, разработанный первоначально именно для выращивания этих кристаллов.

В качестве исходного материала для получения чистого корунда — лейкосапфира — используют тончайший (размер частиц 1—20 мкм) порошок окиси алюминия. Последний приготавливают обычно путем прокаливания алюмо-аммиачных квасцов $Al(NH_4) \cdot SO_4 \cdot 12H_2O$ в поддонах из кремнезема при температуре 1000°C. Спекшуюся массу растирают в порошок и просеивают до получения частиц необходимого размера. Шихту помещают в бункер с ситчатым дном, который находится в основной воронке аппарата Вернейля (см. рис. 10). Просеянный порошок, захваченный потоком кислорода, вводимым непосредственно в основную воронку, поступает затем в горелку, в которую подается водород, и сплавляется на огнеупорном штифе в шарик. Далее в результате гео-

Таблица 7

Зависимость цвета синтетических корундов от вводимых примесных компонентов [31]

Цвет корунда	Состав добавки примесных компонентов
Красный, розовый	Cr_2O_3
Синий	$TiO_2 + Fe_2O_3$
Оранжевый	$NiO + Fe_2O_3$
Оранжевый (типа падапараджи)	$NiO + Cr_2O_3$
Желтый	NiO
Зеленый (типа турмалина)	$Co_2O_3 + V_2O_5$
Темно-красный (типа граната)	$Cr_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3$
Фиолетовый	$TiO_2 + Fe_2O_3 + Cr_2O_3$

метрического отбора шарик преобразуется в небольшой (с диаметром и высотой соответственно примерно 3 и 5 мм) штырек. По мере поступления порошка, его плавления и кристаллизации на штырьке образуется характерная буля, которая по мере роста вместе со штифом опускается вниз.

Более совершенные були кристаллизуются при подборе и соблюдении соответствующих условий (количество и равномерная подача исходного порошка; количество, соотношения и чистота газов; скорости опускания и вращения були и др.). Скорость их роста составляет порядка 10—20 мм/ч. Промышленно пригодные кристаллы длиной 50—60 мм и диаметром 15—20 мм (масса ~ 200 кар) выращивают за 3—3,5 ч.

Выращенные були ориентированы так, что их геометрическая ось составляет с оптической осью кристалла угол от 50 до 80°. Для получения булей с заранее заданной кристаллографической ориентацией используют затравочные корундовые стержни, закрепленные на штифте. Стержни ориентированы таким образом, что их геометрическая ось образует с оптической осью кристалла угол 60 или 90°, реже 0°.

Температура, необходимая для осуществления процесса (~ 2040°C), достигается при подаче кислорода и водорода в горелку с соотношением газов порядка 1:3.

Дополнительные усовершенствования методики и аппаратуры Вернейля позволяют выращивать корунд не только в виде булей, но и в виде стержней длиной 500—800 мм и диаметром 15—50 мм [133]. Можно также получать монокристаллические диски диаметром до 300 мм и толщиной до 40 мм, используя горизонтально расположенную и вращающуюся затрав-

ку. Другие усовершенствования привели к получению монокристаллов корунда в виде труб, колец, пластин и других профилированных деталей [31].

Кристаллы корунда, выращенные методом Вернейля, характеризуются наиболее высокими остаточными внутренними напряжениями, достигающими 8—12 кгс/мм². Для снятия их (в 4—5 раз) выращенные кристаллы подвергают отжигу в вакууме при температуре 1900—1950°C. Процесс отжига длится несколько часов и завершается медленным (~ 50 град./мин) охлаждением.

Методом Вернейля были впервые получены и звездчатые рубины, и сапфиры. Их производство было освоено в 1947 г. [311]. Кристаллы выращивали обычным методом Вернейля, добавляя в шихту окись титана в количестве 0,1—0,3%. Затем полученные кристаллы подвергали отжигу при температурах от 1100 (72 ч) до 1500°C (2 ч). Эта операция приводила к собирательной кристаллизации закономерно ориентированных тонких (шелковистых) иголок рутила внутри були. Периодическое изменение условий кристаллизации (подача газа, изменение температуры и др.) позволяло получать були с концентрически расположенными кольцами астеризма.

Другим методом промышленного выращивания кристаллов рубина из расплава является метод Чохральского (см. рис. 12). Разогрев тигля с шихтой в этом случае осуществляется обычно с помощью высокочастотного генератора. Выращивание проводится на ориентированном затравочном кристалле, закрепленном на держателе, способном поступательно перемещаться и вращаться с заданной скоростью. Кристалл вытягивается со скоростью 5—30 мм/ч при скорости вращения 10—60 об/мин. Полученные кристаллы представляют собой стержни диаметром 25—60 мм и длиной 200—250 мм (см. рис. 17). Они характеризуются довольно высокой однородностью и низкими (до 2 кгс/мм²) значениями остаточного напряжения [133]. Блочность в кристаллах практически отсутствует. В относительно большей мере она проявляется в кристаллах, выращенных в направлении оси C; такие кристаллы характеризуются и наиболее высокой (10⁵—10⁶ см⁻²) плотностью дислокаций. Качество кристаллов может быть значительно улучшено последующим отжигом.

Наличие существенных радиальных и вертикальных температурных градиентов, а также ограниченность количества расплава заметно сказываются на распределении в кристалле примеси хрома и вследствие

этого на их оптической однородности. Особенности конвективных потоков при вытягивании кристалла методом Чохральского приводят к максимальному захвату хрома в центральной приосевой части стержня-кристалла [4]. При рассмотрении такого стержня вдоль длинной оси в центральной его части наблюдается более плотно окрашенная область диаметром 1—2 мм. В кристаллах, выращенных методом Вернейля или Стокбаргера, повышенные концентрации примесного элемента и плотности окраски отмечается, наоборот, по периферии кристаллов.

Твердые и газовые включения в кристаллах рубина, выращенных методом Чохральского, встречаются значительно реже, чем в вернейлевских рубинах. В наиболее совершенных кристаллах количество рассеивающих свет частиц размером более 0,5 мкм составляет не более одной на 1 см^3 объема кристалла [4]. Твердые частицы представлены кристалликами из материала тигля и окислов примесного компонента.

Метод Чохральского, как указывалось выше, позволяет получать кристаллы значительно более однородные в структурном отношении, чем кристаллы, выращенные методом Вернейля, и это предопределяет широкое использование его для получения кристаллов, необходимых для научных и технических целей. Такие кристаллы, несомненно, являются прекрасным материалом для изготовления ювелирных камней, но стоимость их еще значительно выше, чем вернейлевских рубинов, что связано как со сложностью самих кристаллизационных установок, так и высокой стоимостью используемых тиглей.

Метод Чохральского был применен также для выращивания звездчатых рубинов и сапфиров из расплава, содержащего помимо обычных компонентов растворенную окись титана [311]. Захват примеси титана при вытягивании кристаллов этим методом происходит значительно равномернее, чем при выращивании методом Вернейля. Поэтому при последующем отжиге ориентированные кристаллики двуокиси титана распределяются по всему объему кристалла равномерно, без характерных для вернейлевских буль четких слоев роста.

Крупные кристаллы лейкосапфира массой до 10 кг были выращены видоизмененным методом Киропулоса [106]. При кристаллизации расплав использовался на 100%. Шихтой служил бой кристаллов вернейлевского лейкосапфира. Скорость роста кристаллов достигала 250 г/ч. Кристаллы характеризуются высокой степенью совершенства. В них не наблюдаются ни блоч-

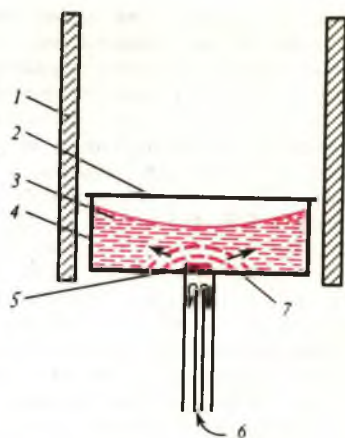


Рис. 36

Схема выращивания кристаллов корунда из расплава с помощью газового охлаждения [367]: 1 — нагреватель; 2 — металлическая крышка; 3 — расплав; 4 — тигель; 5 — затравочный кристалл; 6 — ввод газа; 7 — область роста кристалла (стрелки показывают направление роста)

ность, ни слои, ни зоны роста. Вдоль центральной оси кристаллов не обнаруживается оптическая неоднородность, характерная для кристаллов, выращенных методом Чохральского.

Одним из лучших современных методов выращивания крупных кристаллов корунда высокого качества является метод Багдасарова, являющийся одним из модификаций метода горизонтальной зонной плавки [133]. Окись алюминия с необходимой легирующей добавкой помещается в молибденовый контейнер-лодочку в вакуумированной кристаллизационной камере. Лодочка перемещается в горизонтальном направлении со скоростью порядка 10 мм/ч и проходит через локальную температурную область, обеспечивающую расплавление шихты в довольно узкой зоне, достаточной для испарения посторонних примесей. Расплавление шихты осуществляется с помощью вольфрамового нагревателя. Система молибденовых экранов-отражателей и водяного охлаждения обеспечивает надежную работу установок, позволяющих получать кристаллы в виде пластин размером до нескольких сотен миллиметров.

Кристаллы корунда могут быть выращены из расплава глинозема путем его контролируемого охлаждения при заданном температурном градиенте [367]. Плавление окиси алюминия с соответствующей добавкой окиси хрома проводится в молибденовом тигле в вакуумной (давление порядка $\sim 0,14$ Па) печи с графитовым нагревателем (рис. 36). Дно тигля в средней части охлаждается регулируемым пото-

ком газа (гелия) и вызывает локальное переохлаждение, приводящее к росту кристалла. Таким способом удается выращивать довольно крупные кристаллы с диаметром до 150 мм и толщиной до 70 мм.

Монокристаллический корунд весьма высокого качества (плотность дислокаций около 10^2 см^{-2} , остаточные напряжения порядка 0,3—0,5 кгс/см² [77]) может быть получен методом Стокбаргера. Цилиндрический молибденовый контейнер с затравкой, закрепленной на его дне, и расплавом окиси алюминия равномерно с заданной скоростью перемещается вниз. Рост кристаллов происходит после прохождения поверхности раздела затравка — расплав изотермы температуры плавления корунда. Длина выращенных кристаллов до 220 мм, диаметр до 50 мм [4].

Значительно меньшее распространение для выращивания монокристаллов лейкосапфира получил метод кристаллизации из газовой фазы [133]. Процесс этот проводится обычно в открытой проточной системе и состоит в подаче в зону кристаллизации газовой смеси, состоящей из хлоридов алюминия и хрома в потоке водорода и углекислоты. Вместо последней могут быть использованы СО и Аг. Кристаллизация осуществляется при температурах 1550—1750° и связана с реакцией $2\text{AlCl}_3(\text{газ}) + 3\text{H}_2(\text{газ}) + 3\text{CO}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{кристалл}) + 3\text{CO}(\text{газ}) + 6\text{HCl}(\text{газ})$.

Кристаллы рубина выращиваются также методом флюса при использовании в качестве растворителей смеси окислов и фторидов свинца или последних с окисью бора. Растворимость корунда в расплавах этих соединений при температурах 1300—1400°С может достигать 30—40%. Кристаллизация осуществляется в платиновых удлиненных цилиндрических тиглях объемом несколько литров.

При использовании в качестве растворителя фтористого свинца (температура плавления 888°С) рост кристаллов корунда осуществляется в интервале температур 1200—1400°С [153, 204]. Шихту готовят из смеси PbF_2 и Al_2O_3 с соотношением 3:1 и с небольшой добавкой окиси хрома. Кристаллизацию ведут после гомогенизации расплава при температуре 1400°С путем медленного охлаждения его со скоростью 1,5 град/ч. При этом образуются гексагональные пластинки размером в несколько миллиметров (до 10—15 мм). Уменьшение скорости охлаждения приводит к появлению изометричных кристаллов. Такие кристаллы могут быть весьма совершенными в структурном отношении и практически не содержать дислокаций, но в них всегда отмечается неравномер-

ность распределения окраски. Максимальный захват изоморфного хрома отмечается наиболее медленно растущей гранью пинакоида {0001}, поэтому более интенсивную окраску имеют центральные участки кристаллов, сложенные пирамидой роста пинакоида. Периферические области кристалла, представленные пирамидами роста более быстрорастущих граней ромбоэдров, окрашены менее интенсивно. Но вместе с этим в них может наблюдаться неструктурная примесь в виде мелких двухфазных включений (твердая фаза — газ захваченной маточной среды).

Первые крупные кристаллы рубина массой до 100 кар были выращены, по-видимому, методом флюса в 1956 г. [398]. Полагают, что выращивание их осуществлялось из раствора в расплаве молибдата лития [204].

Наиболее совершенные кристаллы рубина, полученные методом флюса, имели форму гексагональных пластин размером до 3 см в поперечнике и толщиной до 1 см [204]. Они были получены в платиновых тиглях из растворов окиси алюминия в расплаве состава $\text{PbO}—\text{PbF}_2—\text{B}_2\text{O}_3$ с небольшой добавкой окиси хрома. Кристаллизация осуществлялась в температурном интервале 1260—950°С со скоростью охлаждения 1 град/ч.

О выращивании методом флюса звездчатых рубинов размером до 20 мм в поперечнике и толщиной до 4 мм с крупными, хорошо диагностируемыми кристалликами рутила сообщают Х. Такубо, И. Китаamura, Ш. Куме и др. [125].

Скорости роста кристаллов при выращивании методом флюса значительно (в 10—15 раз) уступают скоростям роста кристаллов из расплава. Даже при весьма длительном процессе размеры таких кристаллов не могут превысить первых сантиметров. Поскольку кристаллизация происходит значительно ниже точки плавления, кристаллы характеризуются гранным ростом, имеют естественную кристаллографическую огранку и, как следствие этого, отчетливое зонально-секториальное строение и распределение примесей. Поэтому кристаллы рубина и сапфира, выращенные методом флюса, не могут пока конкурировать в области технического использования с кристаллами, полученными из расплава. Однако такие кристаллы являются великолепным материалом для изготовления ювелирных камней, наиболее близких по внутреннему строению и характеру окраски к природным рубинам.

Большая часть природных драгоценных рубинов и сапфиров имеет первичное пневматолито-гидротермальное происхождение

ние. Это обстоятельство, а также успехи в области выращивания кристаллов других минералов, главным образом кварца, в гидротермальных растворах в значительной мере стимулировали проведение (особенно в последние 15—20 лет) исследований в области выращивания кристаллов рубина и других окрашенных разновидностей корунда гидротермальным методом. Основой для этого послужили работы по выяснению устойчивости корунда в воде [74] и водных щелочных растворах [95]. Оказалось, что корунд в надкритической воде и высокотемпературных щелочных гидротермальных растворах устойчив при температуре, несколько большей 400°C. При более низких температурах он переходит в диаспор. Давление на этот переход существенного влияния не оказывает [95].

Растворимость корунда в чистой воде даже при высоких термобарических параметрах слишком мала, чтобы в ней можно было осуществить выращивание кристаллов. Так, при 500°C и 150 МПа растворимость α — Al_2O_3 в чистой воде составляет всего лишь 0,014 г/л [43]. Однако подобно многим другим минералам растворимость его резко возрастает в присутствии в воде минерализаторов, в частности щелочей. На рис. 40 показана растворимость корунда в водных растворах $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 и $Na_2B_4O_7$ [42, 205]. Нелинейный характер зависимости растворимости корунда от концентрации указанных минерализаторов объясняется влиянием степени их гидролиза, которым определяется концентрация в растворе гидроокиси щелочного металла [42]. Было также отмечено, что в то время как растворимость корунда в растворах гидроокиси не зависит от давления, последнее во многом определяет характер растворимости его в растворах Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ (рис. 37). Давление здесь влияет через повышение растворимости самих солей указанных соединений.

Первые кристаллы лейкосапфира и рубина размером порядка 19 мм по оси а и 10 мм по оси с были выращены в 1958 г. Р. Лодизом и Боллманом [95] в небольших (внутренний диаметр и высота соответственно 2,5 и 30,4 см) автоклавах с герметичными антикоррозионными серебряными вкладышами. В качестве растворителей они использовали 1—2-молярные растворы KOH и K_2CO_3 . Затравочные пластины, приготовленные из корундовых стержней, выращенных по методу Вернейля, вырезались параллельно граням {0001} и {1011} и подвешивались в верхней зоне вкладыша. В нижней его зоне, отделенной от верхней перфорированной диафрагмой, помещалась шихта-реактив $Al(OH)_3$, мелкий

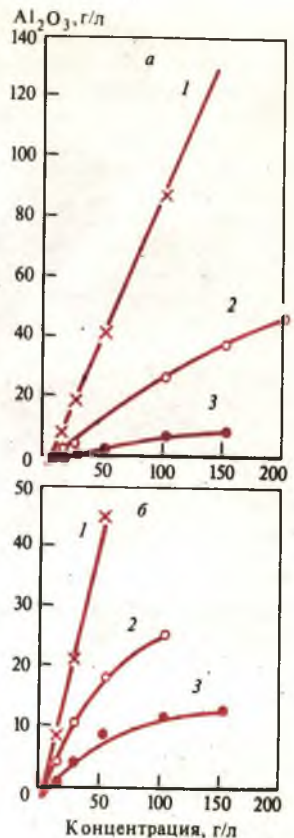


Рис. 37

Зависимость растворимости корунда в водных растворах NaOH (1), Na_2CO_3 (2) и $NaHCO_3$ (3) от концентрации при температурах 460°C (а) и 500°C (б) и давлении в 160 МПа [43]

порошок гиббсита или плохо окристаллизованный Al_2O_3 . Выращивание корунда в растворах K_2CO_3 проводилось при температуре 490°C, коэффициенте заполнения автоклава от 0,70 до 0,83 и температурном перепаде около 30°C. Максимальная скорость роста кристаллов достигала 0,254 мм/сут. При добавке в раствор бихромата калия концентрацией 0,1 г/л выращиваемые кристаллы приобрели ярко-красный цвет и содержали до 1% хрома. В случае выращивания кристаллов в сварном стальном вкладыше корунд окрашивался в зеленый цвет за счет вхождения железа, поступавшего в раствор при коррозии вкладыша.

Были предприняты также попытки выращивания рубина в гидротермальных растворах на затравках, представленных окатанными обломками природных кристаллов, предположительно из Бирмы. После



Рис. 38

Кристаллы рубина, выращенные в гидротермальных растворах

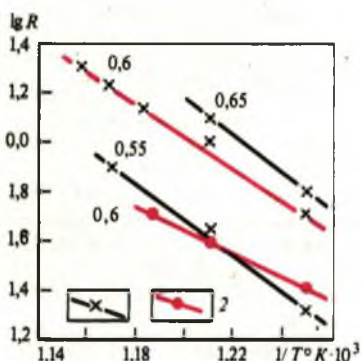


Рис. 39

Зависимость $\lg R$ от $1/T^\circ K$ (R — скорость роста в мм/сут) [81]:

1 — грань (101); 2 — грань (1120); цифры около прямых соответствуют коэффициентам заполнения автоклава

их доращивания кристаллы приобретали форму усеченных гексагональных призм, ограниченных небольшими гранями базального пинакоида. Внешний вид таких кристаллов был очень близок к природным. На ювелирном рынке они получили название «рекристаллизованных рубинов» [398].

Позднее гидротермальное выращивание кристаллов лейкосапфира и рубина осуществили ряд других исследователей, используя для этой цели либо такие же растворы, либо растворы бикарбоната натрия (или калия) и смеси бикарбоната

и карбоната¹¹ натрия (или калия) [326]. И. Г. Ганев, Б. К. Казуров, Э. Н. Караульнич и др. [38] определили, что наиболее благоприятными для выращивания лейкосапфира и рубина на ромбоэдрические затравки являются растворы карбоната натрия с добавками бикарбоната натрия (или аммония) или карбоната аммония. Рост кристаллов они осуществляли в автоклавах емкостью до 1,5 л, футерованных контактным способом серебром. Температура кристаллизации составляла 480—500°C, давление 60—190 МПа. Температура в нижней (шихтовой) зоне была на 15—40°C выше, чем в зоне кристаллизации. В качестве затравок использовали пластины лейкосапфира и рубина, вырезанные из кристаллов, выращенных методами Вернейля и зонной плавки. Шихтой служили обломки (фракция 3—5 мм) синтетического лейкосапфира и корунда с содержанием Cr^{3+} 0,04%, а также мелкого спеченного корунда с примесью Cr^{3+} концентрацией 0,01—0,02%. Кристаллы росли со скоростью от 0,1 до 0,3 мм/сут на одну сторону от затравки.

На качество выросшего слоя существенное влияние оказывал выбор затравочного материала. Наросший слой на затравках, вырезанных из вернейлевских рубинов, имел ясно выраженную блочность, местами был сильно трещиноват и замутнен обильными мелкими газовойжидкими включениями (рис. 38). Кристаллы, выращенные на затравках, вырезанных из более совершенных в структурном отношении кристаллов, полученных методом горизонтальной зонной плавки, характеризовались значительно меньшим количеством дефектов. Рентгенографическими исследованиями установлено, что блочность и дислокации в затравке унаследуются новообразованным слоем, причем разориентированность блоков достигает 2° , плотность дислокаций в затравке и выросшем слое составляет примерно $0,5\text{—}5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Внутреннее напряжение в кристаллах лейкосапфира, измеренное поляризационно-оптическим методом, составляет в среднем $1,4 \text{ кгс/мм}^2$ [38]. При введении в кристаллы хрома (концентрация порядка 0,05%) внутреннее напряжение повышается до $6,5\text{—}7 \text{ кгс/мм}^2$.

Исследование кинетики кристаллизации корунда в щелочных карбонатных растворах позволило установить, что в области температур 510—540°C скорость роста кристаллов возрастает с увеличением температуры (рис. 39), температурного перепада (рис. 40) и степени заполнения автоклава [81]. Наибольшей скоростью роста характеризуются грани скаленоэдра {8196},

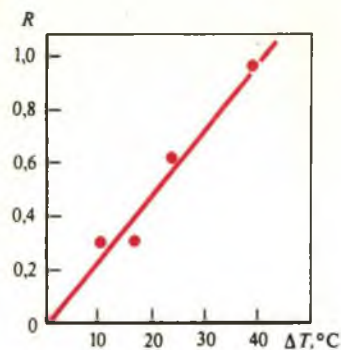


Рис. 40

Зависимость скорости роста грани $\{10\bar{1}1\}$ от температурного перепада (ΔT) [81]

далее (в порядке убывания скоростей) следует ромбоэдр $\{10\bar{1}1\}$, гексагональная дипирамида $\{22\bar{4}3\}$, гексагональная призма $\{11\bar{2}0\}$ и пинакоид $\{0001\}$. Разница в абсолютных скоростях между быстро- и медленно растущими гранями составляет целые порядки. При температуре кристаллизации 600°C и заполнении 60%, например, скорость роста ромбоэдрической грани составляла ~ 1 мм/сут, а скорость роста грани пинакоида не превышала сотых долей миллиметров в сутки.

Физико-химические свойства синтетических рубинов и сапфиров и их отличительные особенности

Физико-химические свойства синтетических рубинов и других окрашенных разновидностей корунда охарактеризованы в многочисленных работах [29, 38, 50, 68 и др.] и наиболее полно обобщены в монографии «Рубин и сапфир» [133]. На основании этих исследований, ниже приводятся главным образом такие физико-химические характеристики рассматриваемых кристаллов, которые, с одной стороны, обуславливают их высокие ювелирные качества и, с другой стороны, могут быть использованы для диагностики ограненных камней. К таким характеристикам прежде всего относятся плотность, твердость, показатели преломления, дисперсия света и другие оптические константы.

Плотность синтетических корундов, измеренная методом гидростатического взвешивания с точностью 0,05%, изменяется от $3,992 \text{ г/см}^3$ для беспримесных лейкосапфи-

ров до $4,013 \text{ г/см}^3$ для темноокрашенных рубинов, содержащих 2,97% Cr_2O_3 . Характер зависимости плотности корунда от содержания в нем окиси хрома отражен на рис. 41. Как видно, до содержания порядка 2% Cr_2O_3 эта зависимость носит линейный характер. Теоретически рассчитанные плотности несколько превышают экспериментальные, что указанные авторы связывают с наличием в реальных кристаллах микропор и микротрещин. Вхождение других примесей, таких как титан, кальцит и др., понижает плотность корунда.

Твердость синтетических и природных корундов одинакова. Наибольшая твердость (2200 кгс/см^2) корунда проявляется вдоль направления, ориентированного под углом 60° к оптической оси; наименьшая (1940 кгс/см^2) в направлении, параллельном ей [68].

Хотя корунд является оптически одноосным минералом, в синтетических кристаллах, как правило, отмечается оптическая аномальная двуосность, отчетливо фиксируемая по конускопической фигуре и свя-

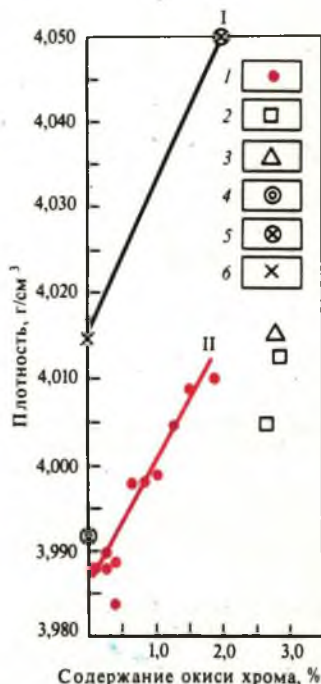


Рис. 41

Зависимость плотности корунда от содержания окиси хрома [143]:

I — расчетная по данным рентгеновского анализа; II — экспериментальные данные. Рубин: 1 — без примесей других элементов, 2 — с примесью титана, 3 — с примесью кальция, 4 — средняя для лейкосапфира, 5 — для рубина с 2% окиси хрома, 6 — для лейкосапфира

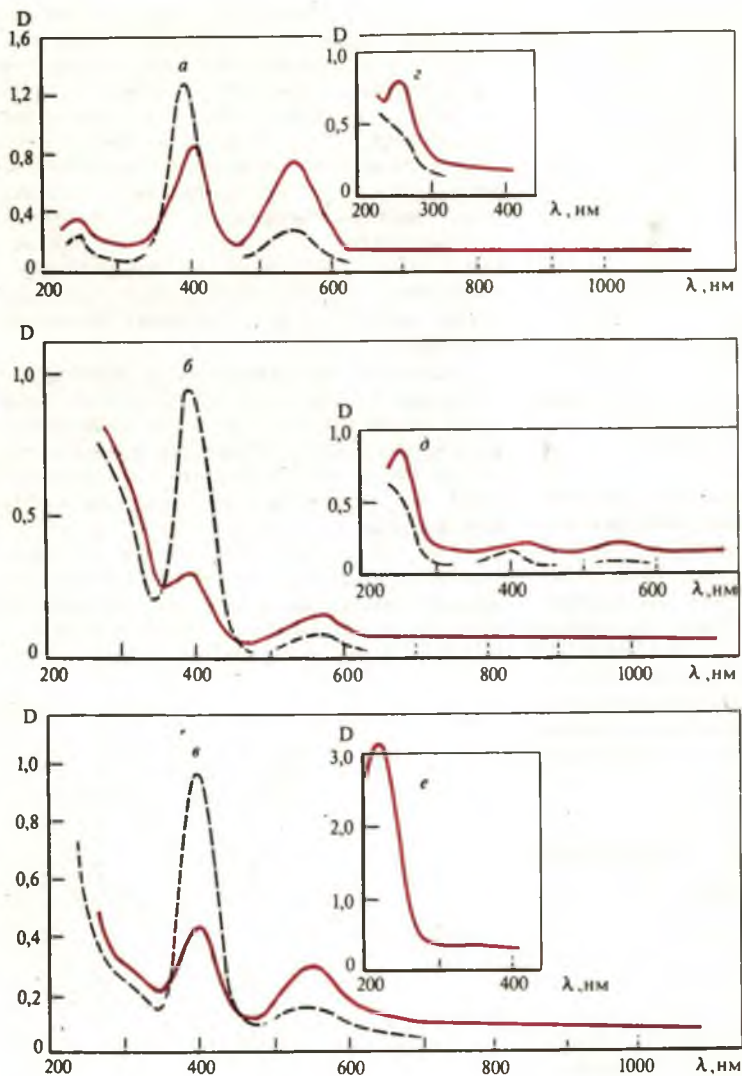


Рис. 42

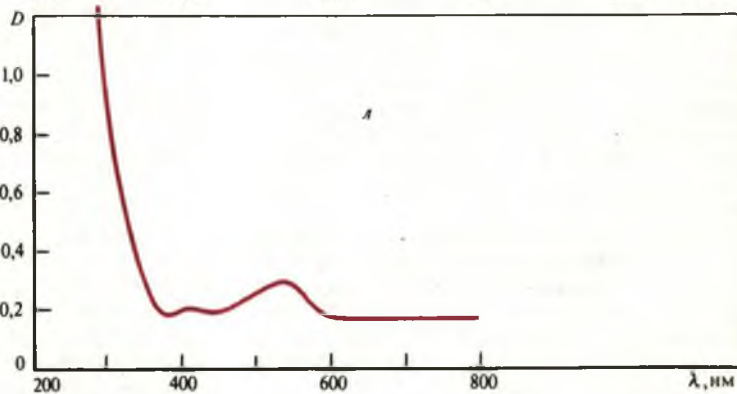
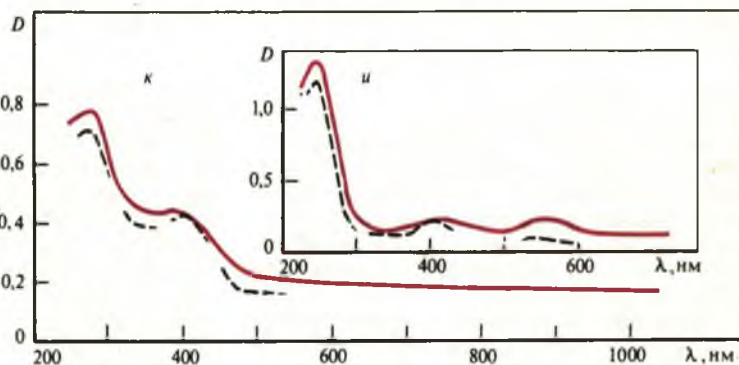
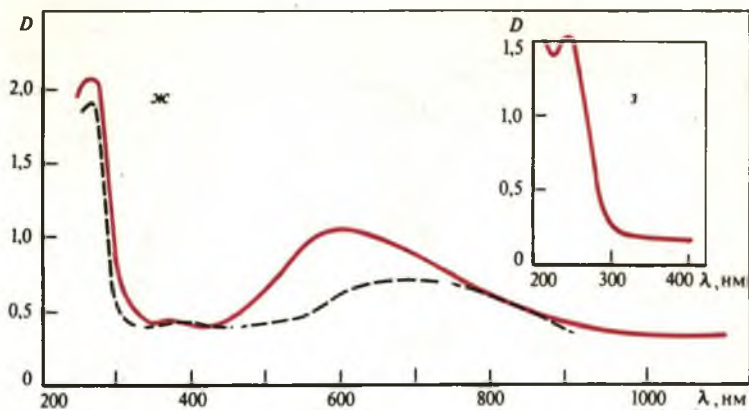
Кривые спектрального поглощения кристаллов корунда, содержащих ионы группы железа [17].

а — хром (рубин); б — ванадий («александрит»); в — ванадий и хром («аметист»); г — железо; д — железо и хром; е — титан; ж — железо и титан (сапфир); з — кобальт; и — кобальт и хром; к — никель («желтый берилл»); л — марганец. Сплошные красные линии — обыкновенная волна, штриховые черные — необыкновенная. В спектрах в и л образцы перпендикулярны оптической оси; в остальных — параллельны ей.

званная с остаточными внутренними напряжениями [133]. По данным Е. М. Воронковой и др. [115], показатель преломления беспримесного корунда n_0 при температуре 24°C для различных длин волн изменяется от 1,76884 для $\lambda=0,576960$ мкм до 1,58638 для $\lambda=5,577$ мкм. Для линии натрия показатель преломления для обыкновенной волны $n_0=1,7681-1,7635$ и для необыкновенной волны $n_e=1,7599-1,7631$.

Двулучепреломление равно 0,0082. В рубинах при содержаниях Cr_2O_3 0,050; 1,50 и 1,97% показатель преломления n_0 оказался равным соответственно 1,7681; 1,7751 и 1,7801.

В оптических спектрах синтетического рубина фиксируются широкие полосы поглощения с двумя максимумами вблизи 550 и 420 нм для обыкновенной волны и 540 и 400 нм для необыкновенной волны (рис.



42,а). Различное поглощение обеих световых волн обуславливает плеохроичность кристаллов, проявляющуюся в изменении фиолетово-красной окраски (при рассмотрении рубина в направлении, перпендикулярном к оптической оси) до желтовато-красной (при рассмотрении кристалла вдоль оптической оси) [29].

Для ванадийсодержащих корундов (рис. 42, б, в), имитирующих александритовый тип окраски, характерны две широкие полосы поглощения в желтом и синем свете. В оптическом спектре корундов, содержащих изоморфную примесь Fe^{3+} , отмечает-

ся одна полоса поглощения с максимумом 260 нм (рис. 42, г). Титансодержащие бледно-розовые корунды имеют широкую полосу поглощения в видимой части спектра, а бесцветные (содержание $Ti < 0,01\%$) — интенсивную узкую полосу поглощения в ультрафиолетовой области (рис. 42, е). В спектрах поглощения синих сапфиров, выращенных с добавкой к основной шихте окиси титана и окиси железа, наблюдаются две полосы поглощения — в ультрафиолетовой и видимой областях (рис. 42, ж). Узкая полоса поглощения с максимумом 250 нм фиксируется и в корундах, допиро-

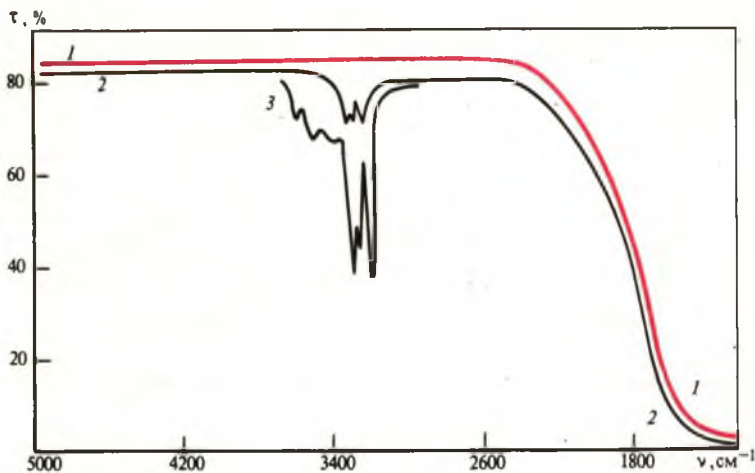


Рис. 43

Спектры пропускания кристаллов рубина в ИК-области, выращенных из расплава методом Вернейля (кривая 1) и в гидротермальных растворах (кривые 2, 3) [38]

ванных кобальтом (рис. 42, з, и). Для желтых (до желто-коричневых) никельсодержащих корундов характерны две широкие полосы поглощения в коротковолновой части спектра (рис. 42, к). Спектры поглощения желтовато-розовых корундов, содержащих примесь марганца, содержат широкую полосу поглощения в видимой области спектра (рис. 42, л).

В инфракрасной области спектра рубины и другие окрашенные разновидности корунда, выращенные из расплава, прозрачны до длин волны 6000—7000 нм. Однако кристаллы, синтезированные в гидротермальных растворах, характеризуются появлением в ИК-спектрах серии отчетливых полос поглощения в интервале 3000—3600 см⁻¹, (рис. 43), связанных с присутствием в кристалле гидроокисных групп [38].

Кроме того, кристаллы рубина, выращенные в гидротермальных условиях, характеризуются повышенным поглощением в ультрафиолетовой области (рис. 44). Это объясняется входением в них (от сотых до десятых долей процента) примеси Fe, Ni, Ti и других компонентов, поступавших в раствор за счет коррозии стальных стенок автоклава.

Кристаллы корунда с изоморфной примесью хрома, марганца, титана и ванадия обладают люминесценцией, причем присутствие каждого из этих элементов вызывает свой характерный свет люминесценции [50]. Так, кристаллы с примесью хрома и марганца люминесцируют ярко-красным, а с примесью титана и ванадия соответственно — розовым и желтым светом. В хромсодержащих рубинах наиболее яркие линии наблюдаются вблизи 690 нм, а слабые и широкие — около 680 и 676 нм; в корундах с примесью марганца отме-

чается широкая полоса спектра люминесценции, а яркая узкая полоса находится вблизи 680 нм, между 690 и 640 нм. Титансодержащие корунды имеют сплошной спектр люминесценции примерно между длиной волн 480—670 нм, а ванадийсодержащие — в области от 510 до 660 нм с наиболее яркой люминесценцией в интервале 590—610 нм. Указанные особенности спектров люминесценции позволяют идентифицировать по ним входящие в корунд примесные элементы.

Из других физических свойств необходимо отметить довольно высокую по сравнению с другими тугоплавкими окислами теплопроводность корунда, составляющую 0,055 и 0,060 кал/град. см. с в направлении соответственно перпендикулярном и параллельном оптической оси [133].

В необработанном виде синтетические кристаллы рубина и сапфира резко отличаются от природных. Исключение составляют только кристаллы с естественной кристаллографической огранкой, полученные методом флюса, в гидротермальных условиях и из газовой фазы. Такие кристаллы, особенно в случае их доращивания на затравках из природных полуокатанных и окатанных галек рубина и сапфира, могут быть внешне весьма похожими на природные кристаллы.

Распознавание ограненных синтетических и природных рубинов и сапфиров обычно не представляет трудной задачи. Однако оно усложняется, когда камни изготовлены из весьма совершенных кристаллов, не имеющих включений, трещин и других дефектов, поскольку физические свойства природных и синтетических кристаллов весьма сходны.

Одним из наиболее надежных способов отличия природных и синтетических камней

продолжает оставаться самый древний способ их распознавания по включениям. По данным Р. Вебстера [398], в природных рубинах и сапфирах часто наблюдаются так называемый «шелк» и «перистость» в виде волнистых струй и изогнутых причудливых плоскостей. При больших увеличениях видно, что эти струи и плоскости представлены сближенными многочисленными мелкими твердыми механическими или газово-жидкими включениями. Твердые включения представлены иголочками рутила, ильменитом, пиритом, слюдой, цирконом, шпинелью, гематитом и гранатом. Газово-жидкие включения состоят из жидкости (прозрачная часть вакуоли), в которой находится непрозрачный (в проходящем свете) пузырек газа.

В синтетических кристаллах могут обнаруживаться твердые включения рутила и окислов других металлов, вводимых в корунд в качестве легирующих присадок, частички непрореагировавших продуктов синтеза, мелкие кристаллики иридия, молибдена, вольфрама и других металлов, используемых в качестве тиглей и нагревателей в кристаллизационных установках.

Важным отличительным признаком синтетических корундов, как и других веществ, полученных методом Вернейля, являются многочисленные газовые пузырьки, в том или ином количестве всегда присутствующие в камне. Форма газовых пузырьков самая разнообразная: сферическая, коллообразная, удлинённая и т. п. Пылевидные скопления очень мелких пузырьков местами сгруппированы в виде полос, повторяющих слои роста. Иногда они принимают самые причудливые (дендритовидные, сетчатые) очертания, напоминающие газово-жидкие включения в природных корундах. Отличительная особенность мелких газовых включений состоит в том, что при любом положении камня под микроскопом они в проходящем свете не прозрачны; в более крупных газовых пузырьках отмечается прозрачное ядро или яркая точка в центре.

Следует также иметь в виду, что однозначная трактовка происхождения синтетического рубина и сапфира по характеру включений в настоящее время становится менее определенной, поскольку разработаны методы получения кристаллов, в которых тип и морфология включений могут весьма напоминать природные. Это в первую очередь относится к рубинам и другим окрашенным разновидностям корунда, выращенным из растворов в расплавах и особенно из гидротермальных растворов.

Среди других отличительных признаков в природных и синтетических рубинах и

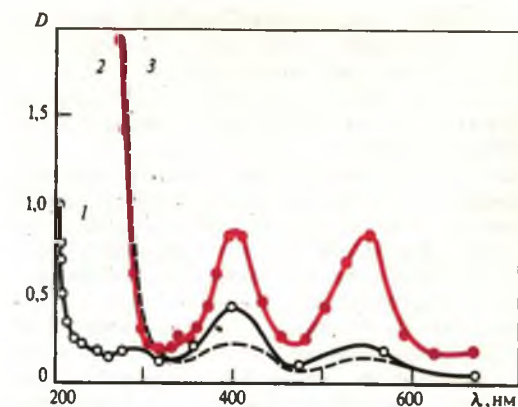


Рис. 44

Спектры поглощения кристаллов рубина в УФ и видимой областях, выращенных из расплава методом Вернейля (кривая 1) и в гидротермальных растворах (кривые 2, 3) [38]

сапфирах Р. Вебстер [398] выделяет характер распределения окраски. В природных камнях можно наблюдать зоны различной интенсивности окраски, образующие между собой угол 120° и обрывающиеся иногда в средней части камня. Такой характер распределения окраски связан с зонально-секториальным строением кристаллов. Действительно, подобное распределение окраски нельзя увидеть в синтетических кристаллах, выращенных методами Вернейля, Чохральского и направленной кристаллизации, но оно вполне возможно в камнях, изготовленных из синтетических кристаллов, характеризующихся гранным ростом (кристаллизация из раствора и газовой фазы).

Надежным отличительным признаком корундов, полученных методом Вернейля, является наличие в них взаимно параллельных (иногда слегка волнистых) слоев, напоминающих линии на граммофонной пластинке. Возникновение таких слоев обусловлено самим методом кристаллизации, предусматривающим подачу шихтового порошка мелкими дробными порциями на вершину були. Каждая новая порция расплавленного порошка кристаллизуется и откладывается в соответствии с поверхностью були. Иногда эти слои видны невооруженным глазом, однако лучше всего их наблюдать, погружая камень в прозрачный бесцветный сосуд с высокопреломляющей жидкостью, например монобромонафталином, и рассматривать его на белом фоне [398]. Эти слои иногда видны невооруженным глазом лучше, чем под микроскопом, так как в последнем случае они могут оказаться слишком широкими и размытыми. В синтетическом сапфире

эти линии, представляющиеся в виде широких цветных полос, обычно выражены более отчетливо, чем в рубине.

В более трудных случаях можно выявить характер слоев роста лишь с помощью светочувствительной фотопленки. С этой целью рекомендуется помещать исследуемый камень в стеклянную кювету с иодистым метиленом, имеющим показатель преломления 1,74, близкий сапфиру (1,76—1,77). Под кювету помещают мелкозернистую фотопленку. Снимок получают при экспозиции порядка 15 с при освещении образца пучком параллельных лучей света. Образец фотографируют в различных положениях и затем изучают характер слоев роста, проявившихся на фотопленке [398].

Некоторую дополнительную информацию для распознавания природных и синтетических рубинов и других разновидностей корунда могут дать спектроскопические исследования. В частности, в ультрафиолетовой области пропускание синтетических рубинов, выращенных из расплава, несколько выше (до 220 нм), чем у природных рубинов (до 290 нм). Это может быть использовано как дополнительный признак различия природного и синтетического камня.

Изучаемые и эталонные камни помещают на светочувствительную поверхность фотобумаги, погружают в воду и далее в течение 5 с облучают коротковолновой (254 нм) УФ-лампой, находящейся на 25—30 см выше исследуемых образцов. Затем бумагу проявляют. Участки фотобумаги под синтетическими корундами темнеют, а под природными остаются светлыми. Однако следует иметь в виду, что присутствие в синтетическом рубине примеси железа, титана и некоторых других элементов, видимых для усиления цветových оттенков кристаллов, могут снижать пропускание света в УФ-области до границ характерных для природных образцов [398]. Еще большее смещение полосы поглощения в длинноволновую область отмечается в синтетических рубинах и других разновидностях корунда, выращенных в гидротермальных растворах [38]. Поэтому к предлагаемому способу отличия природных и синтетических рубинов следует относиться весьма осторожно.

Как уже отмечалось выше, по спектрам поглощения в ИК-области можно совершенно безошибочно отличить кристаллы, сформировавшиеся в сухих расплавах и в гидротермальных растворах по характерным полосам поглощения в интервале $3200\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ для гидротермально образованных кристаллов.

Более надежно по спектрам поглощения идентифицируются синие сапфиры [398]. В природных чистых синих сапфирах видна тонкая полоса поглощения 450 нм, а в зеленовато-синих и зеленых еще две полосы поглощения — 460 нм и 471 нм. Все эти полосы обязаны присутствию в минерале железа. У синтетических же синих сапфиров полоса поглощения 450 нм обычно отсутствует или представлена очень слабо, что довольно неожиданно, так как именно железо в сочетании с титаном вводится в шихту при выращивании таких сапфиров.

На протяжении многих лет синтетический корунд с примесью ванадия, обладающий александритовым эффектом окраски, применяется в ювелирном деле как заменитель хризоберилла. Такие синтетические камни, серо-зеленые при дневном свете и красные при искусственном освещении, имеют полосу поглощения 475 нм в голубой части спектра. В то же время у них отсутствуют полосы поглощения в красной части спектра, характерные для природного александрита. Полоса поглощения 475 нм обусловлена присутствием в синтетических корундах-имитациях александрита ванадия и в природных корундах проявляется крайне редко.

Значительную трудность представляет распознавание очень чистых розовых, желтых, оранжевых и коричневых сапфиров. По свидетельству Р. Вебстера [398], природные разновидности описанных корундов под воздействием рентгеновских лучей не обнаруживают фосфоресценции, что связано, по-видимому, с наличием в них даже очень незначительной примеси железа; а синтетические (за исключением окрашенных в коричневый цвет), как правило, фосфоресцируют. Кроме того, при коротковолновом ультрафиолетовом облучении синтетические розовые корунды проявляют характерное фиолетовое свечение, в то время как природные камни с подобной окраской обладают темно-красным отливом.

Наиболее трудно отличить природные рубины от «реконструированных», т. е. дорощенных в растворах. Е. Н. Гюбелин [264, 265], детально исследовавший несколько таких кристаллов, выращенных (предположительно) фирмой Чатэма, сообщил, что их основные физические свойства не отличаются от природных рубинов и не позволяют выявить отличительных диагностических признаков. Определить происхождение таких камней представляется возможным только при выяснении деталей внутреннего строения и характера включений.

ИЗУМРУД

Общие сведения

Изумрудом называют зеленую (как правило, хромсодержащую) разновидность благородного берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$. Кристаллы его принадлежат к дигексагонально-дипирамидальному классу симметрии гексагональной сингонии (D_{6h}^2 — P 6/mcc), имеют хорошо развитые грани призмы (10 $\bar{1}$ 0) и пинакоида (0001); грани дипирамид (11 $\bar{2}$ 1), (10 $\bar{1}$ 1) и призмы (11 $\bar{2}$ 0) встречаются реже [78]. Габитус кристаллов удлиненный, столбчатый, реже таблитчатый. Размеры кристаллов различные; слабо окрашенные разности достигают 15—20 см в длину; кристаллы изумрудов высокого качества не превышают 2—5 см в длину и 1—1,5 см в поперечнике. Твердость изумруда 7,5—8 по Моосу, плотность 2,68—2,75 г/см³ и показатель преломления (n_p — 1,571—1,577; n_g — 1,585—1,593) несколько выше, чем у бесцветного берилла, и прямо связаны с плотностью окраски (см. табл. 10). Кристаллы изумруда характеризуются отчетливым плеохроизмом: n_p — желтовато-зеленый, n_r — цвета морской воды; дву-преломление 0,006—0,008. Температура плавления минерала 1420°C.

Берилл относится к кольцевым силикатам. Структура минерала представляется в виде гексагональных колец образованных шестью кремнекислородными тетраэдрами, соединенными между собой атомами Al^{3+} в октаэдрической и Ve^{2+} в тетраэдрической координации (рис. 45,а). Ионы Al^{3+} и Ve^{2+} в вертикальной проекции располагаются между слоями колец (рис. 45,б). Параметры элементарной ячейки $a_0 = 9,188\text{Å}$, $c_0 = 9,189\text{Å}$.

Характерной особенностью структуры минерала является наличие полых каналов вдоль оси с. Расстояния между центрами атомов и центрами каналов не менее 2,55 Å [59]. Химические анализы природных бериллов и изумрудов показывают, что бериллы с идеальным составом и строгим соблюдением уравновешивания зарядов при общей нейтральности встречаются скорее как исключение. Алюминий может замещаться железом, хромом, ванадием, скандием и в небольших количествах марганцем, селеном, магнием, литием.

В структуре берилла имеет место ограниченное замещение Ve^{2+} на Li^+ и Si^{4+} на

Al^{3+} с одновременной компенсацией возникающего в этом случае избыточного отрицательного заряда крупными щелочными и щелочно-земельными катионами (Na, K, Rb, Cs, Ca), входящими в каналы структуры.

Непременной особенностью природных бериллов является присутствие в них незначительного количества (не более 2,8%) воды, не входящей в стандартную формулу минерала. Вода в берилле носит цеолитный характер и удаляется при медленном нагревании минерала в интервале температур 900—1200°C [6, 46]. В. В. Бакакин и Н. В. Белов [6] показали, что молекулы воды размещаются в полостях структуры минерала, играя роль «распорок» между катионами щелочных и щелочноземельных элементов, расположенных в тех же полостях между молекулами воды. Положение воды и щелочей в каналах структуры бериллов (и изумрудов) наглядно показано на рис. 47, заимствованном у К. Нассау [334]. В отсутствие щелочей молекулы воды ориентированы по типу I; если же в канале присутствует щелочной ион, то своим электрическим притяжением он разворачивает располагающуюся поблизости молекулу воды в положение по типу II. Как будет показано ниже, содержание и положение воды в молекуле изумруда является одним из критериев, определяющих его происхождение.

Ярко-зеленый цвет изумруда обусловлен, как правило, примесью трехвалентного хрома, изоморфно замещающего в структуре берилла алюминий. На его окраску влияет также примесь железа, придающая желтые и голубые (аквамариновые) оттенки [138, 404]. Цвет изумруда обусловлен положением и относительной интенсивностью двух широких полос поглощения в области 23500 и 16300 см⁻¹, которые связаны с электронными переходами в хrome [121]. Содержание хрома колеблется от 0,15% в светлоокрашенных изумрудах до 0,6% в темно-зеленых разностях.

Зеленая окраска изумруда может быть вызвана также примесью ванадия. Так, бразильский ярко-зеленый изумруд из месторождения Салининха наряду с незначительным количеством хрома (0,065%) содержит 0,1—3% ванадия [404]. В связи с широким распространением на рынках Европы и Америки ванадиевых изумрудов и сходством их оптических характеристик с «традиционными» изумрудами, окрашенными хромом, предлагается подразделять их на два типа [378, 379].

I тип — изумруды, окрашенные хромом в количествах, улавливаемых карманным спектро스코пом; II тип — изумруды, в ко-

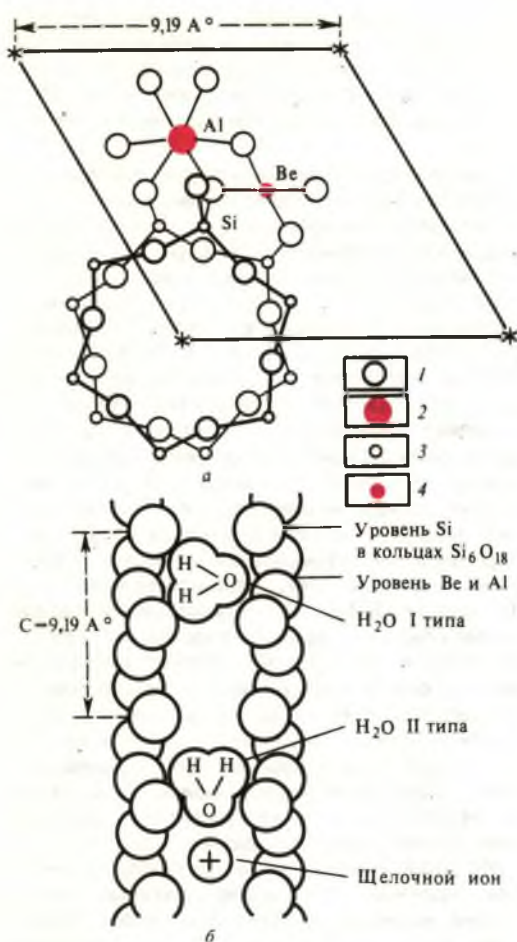


Рис. 45

Структура берилла [334]:

а — в горизонтальной проекции; б — в вертикальной проекции

1 — кислород; 2 — алюминий; 3 — кремний; 4 — бериллий

торм присутствия хрома карманным спектрометром не устанавливается, и в качестве хромофоров отмечаются другие элементы или их комбинации, а именно ванадий, железо, марганец, никель.

Прозрачные, не имеющие дефектов кристаллы изумруда встречаются в природе крайне редко. Часто для них характерны газово-жидкие включения, нередко содержащие твердую фазу, представленную обычно изотропными кубическими кристаллами (галогениды?) и агрегатами кристаллов с высокой интерференционной окраской (карбонаты?) [158]. Весьма характерны также включения минералов из вмещающих пород: флогопита, актинолита, талька и турмалина [33]. Часто обнаруживаются мелкие кристаллики фенакита и изумруда другой ориентировки.

Изумруды кристаллизуются в достаточно широком диапазоне физико-химических параметров в пегматитовых, пневматолито-гидротермальных и гидротермальных месторождениях [19, 33, 75].

Геолого-минералогические и термобарометрические данные позволяют считать, что в пегматитах изумруд кристаллизовался при температурах 400—500°C и давлениях порядка 100 ПМа, а в пневматолито-гидротермальных месторождениях при 200—400°C и давлениях выше 30 МПа [158, 182].

В настоящее время месторождения изумруда разрабатываются в Колумбии, Африке, Индии, Бразилии, Австралии и СССР [75]. Месторождения Зимбабве (Сандавана, Шикванда) и ЮАР (Соммерсет, Кобра) дают больше половины мировой добычи изумрудного сырья (без СССР). Колумбия (Музо, Чивор, Каскес) ежегодно экспортирует 13 тыс. кар изумруда на сумму 5 млн. долл. С 1944 г. разрабатываются месторождения изумруда в Индии, но они дают сырье низкого качества.

Цены на природные изумруды хорошего качества (без трещин, струй и включений) крайне высоки и могут превышать стоимость алмаза такого же размера. Самые лучшие камни характеризуются баснословно высокими ценами (см. рис. 1, 2). При одинаковом качестве кристаллов синтетический изумруд в 5—10 раз дешевле природного. Розничная цена на ограненный синтетический изумруд кондиционного ярко-зеленого цвета колеблется в США в зависимости от количества и распределения включений в пределах 20—200 долл. за большинство однокаратных камней. Соответствующие пределы: цена для двухкаратных камней составляют 25—250 долл. за карат [279]. Самые высококачественные синтетические изумруды продаются по цене 1000 долл. за карат [216].

Выращивание кристаллов изумруда

Первые попытки синтеза изумруда, точнее перекристаллизации его в расплаве борного ангидрида, относятся к середине прошлого века [240]. С тех пор работы в этом направлении велись в ряде стран, однако высокая стоимость выращенного изумруда, в отличие от других синтетических кристаллов, привела к тому, что исследования в этой области большей частью являются секретными, а технология того или иного способа синтеза раскрывалась авторами лишь после того, как способ изживал

себя и мог быть заменен более прогрессивным.

Монокристаллы берилла, активированные парамагнитными примесями, используются в сверхвысокочастотных усилителях и удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам высокочастотных микроволновых лазеров. Поэтому искусственное получение изумруда имеет важное значение не только для ювелирных целей, но и для решения ряда технических задач.

Выбор наиболее рационального метода для выращивания изумруда осложняется тем, что физико-химические особенности этого минерала не позволяют применять для его получения методы, широко распространенные при синтезе других монокристаллов. В частности, при синтезе изумруда не применимы методы кристаллизации из расплава. Существует лишь одно сообщение о получении изумруда методом Вернейля [258]. Минерал плавится инконгруэнтно, а сплавление составных частей изумруда (BeO , Al_2O_3 , SiO_2) из-за крайне низкой скорости кристаллизации приводит к образованию стекла. Инконгруэнтный характер растворения изумруда в водных растворах при повышенных термобарических параметрах долгое время препятствовал получению изумруда гидротермальным методом [406]. Но тем не менее методы получения кристаллов изумруда были найдены, и главнейшие из них связаны с кристаллизацией из растворов в расплаве (метод флюса) и в гидротермальных условиях.

Вот уже на протяжении почти столетия в различных вариантах используется метод выращивания изумруда из раствора составляющих его окислов в расплаве молибдатов лития. Размер первых кристаллов изумруда, полученных из таких растворов-расплавов, за период двухнедельного роста при 800°C достигал 1 мм [273]. На протяжении многих лет (1911—1942 гг.) работы по синтезу изумруда велись немецкой фирмой И. Г. Фарбениндустри в Биттерфильде, но в печати о них имелись лишь мелкие сообщения [245, 280]. Выращенные этой фирмой изумруды получили название «игмеральдов» (сочетание от названий фирмы и камня). И только после прекращения работ Г. Эспиг в краткой публикации изложил сущность применявшегося при синтезе изумруда метода [246].

В платиновой чашке с плоским дном в расплаве кислого молибдата лития $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ с избыточным количеством молибденового ангидрида при температуре $800 \pm 10^\circ\text{C}$ растворяли компоненты изумруда в окисной форме с некоторым (порядка 0,2%) пересыщением раствора отно-

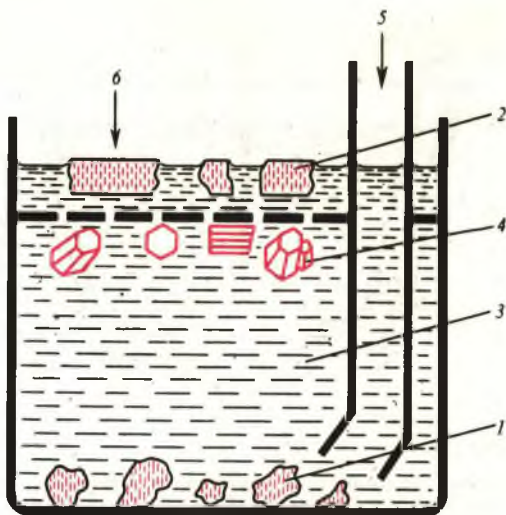


Рис. 46

Схема выращивания изумруда по методу Г. Эспига [334]:

1 — окислы бериллия и алюминия; 2 — кварцевое стекло; 3 — расплав $\text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$; 4 — изумруд; 5 — добавка окислов бериллия и алюминия; 6 — добавка кварцевого стекла

сительно изумруда (рис. 46). При равномерном распределении компонентов в расплаве возникло множество кристалликов спонтанного зарождения. Поэтому появилась необходимость в пространственном разделении исходных компонентов изумруда, причем окис бериллия и окис алюминия помещались у дна платиновой чашки, а пластины кварца (плотность $2,65 \text{ г/см}^3$) плавали на поверхности расплавленного молибдата лития (плотность расплава $2,9 \text{ г/см}^3$). Встречная диффузия компонентов приводила к образованию кристаллов изумруда, которые нарастали на кварце, образуя часто плотные друзы. Позднее, во избежание этого, внутри реакционной зоны был помещен горизонтальный перфорированный платиновый экран, препятствующий всплыванию образующихся кристаллов изумруда и образованию ими кварца. Кристаллы изумруда могли также нарастать на расположенные под экраном изумрудные затравки. Исходные компоненты, взятые в стехиометрических изумрудом соотношениях, регулярно пополнялись для поддержания постоянной концентрации их в расплаве. За год непрерывного роста кристаллы достигали 2 см вдоль оси с.

Наряду с изумрудом в системе кристаллизовался ряд сопутствующих минералов — фенакит Be_2SiO_4 , бериллий-пелалит $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ и дистен $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$,

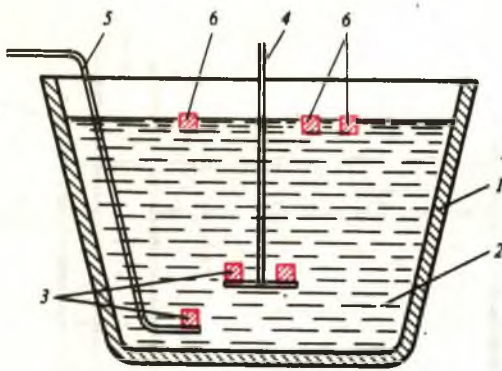


Рис. 47

Схема выращивания кристаллов изумруда из раствора в расплаве [251]:

1 — платиновый сосуд; 2 — расплав кислого литий-молибденового флюса; 3 — затравочные кристаллы изумруда; 4 и 5 — держатели; 6 — питающая шихта, состоящая из окислов бериллия, алюминия и плавяного кварца

образование которых зависело как от соотношения компонентов исходной смеси, так и от температуры.

Г. Эспиг указывал, что для придания синтетическому изумруду теплого зеленого цвета, «подобного лугу весной», введения одного хрома недостаточно [246]. Однако о других хромофорных добавках он умалчал. Имеется предположение, что такой добавкой мог быть ванадий [334]. Выращенные кристаллы не отличались высокими ювелирными качествами и не нашли применения в ювелирном деле.

Появившиеся в 60-х годах в незначительных количествах в Идар-Оберштейне изумруды В. Церфасса были, вероятно, выращены также по методу Эспига [334].

Подобным же образом, по мнению К. Нассау [334, 336], выращивал изумруд и Р. Наккен, хотя до недавнего времени было принято считать, что он применял гидротермальный метод. Однако исследование полученных им кристаллов позволило установить в них обилие включений молибдена и ванадия и прийти к выводу об их раствор-расплавном происхождении.

Американская фирма «Линде Эйр Продактс» [251] для выращивания изумрудов использовала раствор-расплавную методику с применением различных флюсов и температурных режимов (методы температурного градиента и медленного охлаждения). В вольфраматы лития и пентаоксида ванадия изумруд выращивали при температурах 900—1200° С, в молибдате лития — при 700—900° С. Масса выращенных кристаллов достигала 25 кар. Платиновый сосуд

с плоским дном (рис. 47) помещали в вертикальную трубчатую печь так, чтобы верхняя часть сосуда находилась в более высокотемпературной зоне (1000°С), чем нижняя. Этим создавался температурный градиент. В качестве флюса применяли V_2O_5 , а также кислые молибдаты или вольфраматы лития, однако предпочтение отдавалось кислому молибдату лития $Li_2O \cdot xMoO_3$, где $x = 2,25—3,25$. Питающий материал (шихту) располагали в верхней части расплава в виде измельченного кварца, дробленого корунда и измельченной окиси бериллия или крошки из кристаллов природного берилла. В качестве затравок использовали высококачественные кристаллы природного берилла, аквамарина или синтетического изумруда, вырезанные предпочтительно перпендикулярно оси с. Во избежание всплывания затравок в расплаве они крепились на платиновых стержнях в нижней части сосуда.

Процесс вели поэтапно. Вначале расплав молибдаты лития насыщали растворенными компонентами изумруда. Для определения степени насыщения расплава компонентами изумруда в него периодически опускали контрольную затравку и через определенные промежутки времени взвешивали ее. Момент, когда растворение затравки прекращалось и отмечалось увеличение ее массы, считали моментом насыщения расплава. После этого в него помещали всю серию затравок. Контрольную затравку оставляли в расплаве и по периодически определяемой ее массе судили о скорости роста других затравок. По мере истощения растворенных компонентов изумруда их периодически добавляли в расплав. По достижении желаемых размеров кристаллов сосуд извлекали из печи, расплав сливали и кристаллы вымывали из него кипящими щелочами.

Известны попытки выращивания изумруда в расплавленном фториде бериллия, используемом как растворитель Al_2O_3 и SiO_2 , и одновременно как источник бериллия. Мелкие кристаллики изумруда образовались в этом раствор-расплаве в процессе его испарения [188].

Монокристаллы изумруда были выращены в Японии в расплаве V_2O_5 в интервале температур 1010—1050°С с использованием в качестве затравок природных кристаллов берилла [385]. Температурный градиент между затравкой и питающей средой составлял 10—35°. Максимальная масса выращенных за 40 сут кристаллов достигала 6 г. Цвет синтетических монокристаллов изумруда — темно-зеленый, благодаря незначительным количествам

хрома и ванадия. Компоненты изумруда в форме окислов растворяли также в расплавах молибденового ангидрида, молибдата лития, смеси окислов свинца и ванадия [296, 309]; иногда растворению подвергали непосредственно природный берилл или изумруд. Однако все эти методы позволили получить кристаллы очень небольших размеров (в первые миллиметры); поэтому дальнейшего развития эти методы не нашли.

В нашей стране синтетические изумруды ювелирного качества были получены в Институте геологии и геофизики СО АН СССР Г. В. Букиным и другими исследователями [24, 25, 35, 142]. Кристаллизация изумруда проводилась с использованием в качестве растворителей щелочных солей вольфрамовой, ванадиевой и молибденовой кислот (в частности, $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{MoO}_3$) и смеси окислов Mo, V, Pb и W. Кристаллы выращивались либо путем медленного охлаждения раствора-расплава компонентами изумруда, либо в условиях температурного перепада. Наилучшие результаты были получены во флюсе состава $\text{PbO} - \text{V}_2\text{O}_5$. Для обоснования состава и количества шихты и температурных условий кристаллизации берилла была выполнена серия опытов по исследованию его растворимости в этом флюсе (24). В определенной навеске флюса при постоянной температуре растворялся блок берилла до полного насыщения расплава. Раствор считался насыщенным, если масса блока оставалась постоянной после нескольких взвешиваний. Как видно из кинетических кривых растворимости (рис. 48), уже через 50 ч расплав насыщался почти на 90%, а полное состояние насыщения, в частности при 1000°C , достигалось в течение 4—5 сут.

Процесс выращивания кристаллов изумруда проводили следующим образом [24]. Вначале приготавливали насыщенный раствор исходных компонентов в расплаве флюса, выдерживая его в течение нескольких суток при температуре, превышающей температуру ликвидуса на 50°C . Рост кристаллов проводился как на ориентированные затравки, так и путем спонтанной кристаллизации. Затравку вводили в расплав после медленного доведения температуры до температуры ликвидуса; дальнейшее охлаждение расплава в интервале $1250\text{--}700^\circ\text{C}$ производилось со скоростью $2\text{--}10^\circ\text{C}/\text{ч}$. Охлажденный до 500°C расплав сливался из тигля в плоские чашки и охлаждался до комнатной температуры. После этого выращенные кристаллы отмывались от флюса кипячением в HCl . Абсолютные температуры

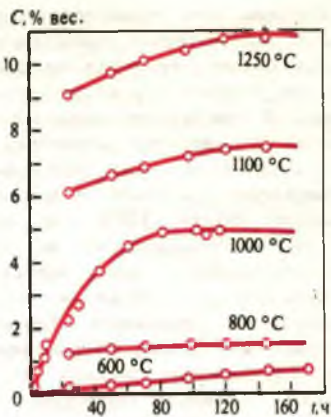


Рис. 48

Кинетические кривые растворимости берилла во флюсе $\text{PbO} - \text{V}_2\text{O}_5$ [24]

кристаллизации, градиенты температур в каждом конкретном случае определялись составами исходных компонентов, вязкостными и плотностными характеристиками флюсов. Скорости роста кристаллов изумруда не превышали $0,1$ мм/сут.

Промышленное выращивание изумруда связано с большими технологическими трудностями — высокой токсичностью соединений бериллия, потребностью в аппаратуре, футерованной благородными металлами, низкой скоростью роста кристаллов, необходимостью поддержания постоянной концентрации расплавленных (или растворенных) компонентов; все это требует больших материальных вложений. В настоящее время промышленным выращиванием изумруда за рубежом занимаются две фирмы — К. Чатэма («Кэрол К. Чатэм», Сан-Франциско, Калифорния, США) и П. Жильсона («Пьер Жильсон, Кампань-ле-Вардре Па-де-Кале», Франция).

Фирма Чатэма занимается выращиванием изумрудов с тридцатых годов, хотя первые кристаллы появились на зарубежных рынках в 1946 г. Они назывались вначале «культивированные изумруды» (cultured emeralds), а начиная с 1963 г. стали именоваться «созданные изумруды» (created emeralds). Один ростовой цикл занимал 12 мес. Данные о выпуске товарной продукции не публикуются с конца 50-х годов. В тот период производительность фирмы составляла 5000 кар/мес; 10% продукции было представлено прозрачным материалом высокого ювелирного качества [218, 392]. По имеющимся в литературе скудным данным, для промышленного производства изумруда фирмой Чатэма были раз-

работаны два технологических процесса, один из которых предусматривал кристаллизацию изумруда из раствора в расплаве, второй — в гидротермальных условиях. В последние годы методы выращивания подверглись значительному усовершенствованию, что позволило получать кристаллы среднего и высокого качества массой более 1000 кар каждый [279]. К. Чатэм сообщил, что его фирма может контролировать цвет кристаллов синтетического изумруда и получила аквамарин и розовый берилл-морганит. Изумруды Чатэма удерживали господство на зарубежных рынках до 1964 г. Но затем появились изумруды П. Жильсона, затратившего на разработку своего метода и организацию выпуска товарной продукции 15 лет [235]. Ни К. Чатэм, ни П. Жильсон не раскрыли сущности применяемых ими процессов. Сравнительное изучение кристаллов изумруда, полученных их фирмами, позволило ряду исследователей сойтись во мнении, что в обоих случаях при выращивании кристаллов был применен метод флюса, сходный с описанным в работах Г. Эспига. В качестве плавня была, по-видимому, использована смесь окислов лития и молибдена, так как в кристаллах были обнаружены следы молибдена.

Наиболее полные сведения о методике выращивания изумрудов П. Жильсоном можно найти в работе Р. Диля [235], посетившего его лабораторию. Однако автор предупреждает, что поскольку основы метода ему не были полностью раскрыты, к его сведениям следует относиться с осторожностью. По сообщению Р. Диля, при выращивании изумруда П. Жильсон пользуется раствор-расплавным методом. В качестве флюса применяются предположительно молибдаты лития Li_2MoO_4 и Li_2MoO_7 , с избыточным количеством молибденового ангидрида. Рабочий сосуд (тигель) изготовлен из платины. Шихта — мелкие кусочки природного изумруда — размещена в верхней части расплава. При длительном процессе кристаллизации тигель сверху догружается дополнительной шихтой. Затравки, выпиленные из бесцветных кристаллов природного берилла, помещают в нижней части тигля и закрепляют на платиновых стержнях.

Выращивание изумруда ведется методом температурного градиента; между верхней и нижней частями расплава создается относительно резкий перепад температур, и растворенный в верхней части тигля изумруд переотлагается на затравку в более холодной области за счет

диффузии. С целью подавления спонтанного зародышеобразования температура в зоне растущего кристалла один раз в сутки повышается на 30°C и выдерживается так в течение нескольких часов. Это позволяет очистить растущий кристалл от мелких инородных зародышей, препятствует включению в него капелек флюса и способствует получению очень чистых кристаллов изумруда, в которых даже при 200-кратном увеличении не наблюдается включений. Благоприятное действие на рост кристаллов оказывает вращение тигля с переменной скоростью.

Температура процесса находится предположительно в пределах $1050\text{—}750^\circ\text{C}$ и зависит от вида применяемого растворителя. В зоне роста кристалла температура не должна превышать 950°C . Кроме литий-молибденового флюса применяются флюсы других составов (окись ванадия, ванадат свинца или вольфрамат натрия). Использование ванадийсодержащих расплавов обуславливает дополнительную зеленую окраску выращиваемых кристаллов.

Помимо кристаллов высокой чистоты, в лаборатории П. Жильсона доращивают сростки природных кристаллов и получают друзы синтетического изумруда коллекционного назначения. Друзы, на выращивание которых тратится полгода, состоят из 5—10 кристаллов диаметром 4—8 и длиной 10—20 мм:

Процесс получения синтетического изумруда полностью автоматизирован. Каждый платиновый тигель емкостью $\sim 7\text{—}8$ л заполнен 23 кг растворителя. Затравки из бесцветного природного берилла вырастают в направлении (1120), их размер $55 \times 30 \times 2$ мм. Кристаллы выращенного изумруда отличаются по форме от кристаллов природного изумруда. В то время как грани (1120) у природных кристаллов практически не проявлена, у кристаллов синтетического изумруда она хорошо выражена. Цикл выращивания кристаллов занимает один год, каждый кристалл за это время приобретает размеры $60 \times 40 \times 15$ мм и весит около 100 г. Ежегодно П. Жильсон производит 100 таких кристаллов. Не все полученные кристаллы обладают высокой чистотой и прозрачностью. Некондиционные с включениями образцы используют в последующих опытах в качестве шихты.

Первые гидротермально выращенные кристаллы изумруда были получены И. Лехлейтнером в Инсбруке и появились на зарубежных ювелирных рынках около 1960 г. [203, 264]. В качестве затравок использовались ограненные крис-

таллы природного берилла; на них наращивался тонкий слой синтетического изумруда, который затем слегка полировался. Названные «эмеритой» (emerita) или «симеральдом» (simerald) такие камни имели недостаточно яркую окраску, а погружение их в иммерсионную жидкость делало видимым изумрудное покрытие. Были получены также многослойные кристаллы, состоящие из бесцветного берилла и зеленого изумруда, но и они не нашли большого спроса.

Подлинно гидротермальные изумруды были выращены Э. Фланиген с сотрудниками (фирма Линде Дивижн, Юнион Кэбайд Корпорэйшн, США) в 1965 г. и производились вплоть до 1970 г. [252, 253].

Рост кристаллов проводился методом температурного перепада (10—25°C) в стальных футерованных золотом сосудах высокого давления при температуре 500—600°C и давлении 60—120 МПа (заполнение 62%). В качестве питающего материала использовали гиббсит $Al(OH)_3$, $Be(OH)_2$, дробленый кварц и хлористый хром. В качестве дополнительных красящих добавок брали железо, никель, неодим и ванадий [334, 378].

Так же, как и в случае раствор-расплавного метода, кварц отделяли от других исходных компонентов и помещали в верхней зоне сосуда. Затравочные кристаллы находились в средней его части. Необходимый для роста материал доставлялся к затравкам как путем конвекции, так и диффузии. В качестве минерализаторов, способствующих растворению и переносу вещества, использовали фтористый аммоний в смеси с нашатырным спиртом или фтористым калием. Растворы были нейтральными и кислыми. В сильноокислых ($pH < 0,1$) растворах скорость роста кристаллов удалось довести до 0,8 мм/сут [407]. Такой характер среды — необходимое условие для вхождения берилл хрома, так как препятствует связыванию и выпадению этого элемента в осадок. Исходные гидроокиси алюминия и бериллия должны быть высокореакционными. При образовании на дне сосуда фенакита рост изумруда прекращался. Первые кристаллы изумруда выращивались на затравках из природного берилла. Затем нарощенный слой срезали, и он служил затравкой для последующих опытов. Поскольку отмечалось замедление роста изумруда во времени, затравки извлекали и помещали в свежий раствор, повторяя процедуру до 3 раз. Обычно на пластинках 12 X 24 мм наращивали слой изумруда толщиной 6 мм.

Выращивание бериллов с примесями различных элементов было осуществлено Е. Н. Емельяновой и др. [111] при температуре 600°C и давлении 150 МПа с температурным перепадом 30—70°C в водных растворах 6%-ной борной кислоты и буры. Исходными материалами в опытах служили как реактивы BeO , $BeCO_3$, SiO_2 , Al_2O_3 , так и природные минералы — кварц, топаз, пирофиллит. В указанных условиях наблюдалось как образование мелких кристаллов берилла спонтанного зарождения, так и рост его на затравке. Толщина нарощенного слоя достигала 1—1,5 мм. Введение добавок примесных элементов изменяло цвет нарощенного слоя.

Детальное экспериментальное исследование поведения берилла в различных гидротермальных растворах было выполнено В. А. Кляхиным, А. С. Лебедевым и Т. П. Рагозиным [122]. Опыты проводились в стальном автоклаве, на дно которого загружали шихту — дробленый берилл, а в верхней части подвешивали затравочные кристаллы берилла. Прямой температурный перепад (при температуре низа автоклава 600°C) составлял 40—60°C. Продолжительность опытов 10 сут. Проведенные эксперименты по взаимодействию берилла с различными гидротермальными растворами в условиях температурного перепада показали, что берилл активно взаимодействует только с растворами, содержащими катионы щелочных металлов и фтор. Растворение его происходит incongruently с образованием щелочных алюмосиликатов. Было выявлено, что наиболее благоприятными для перекристаллизации берилла на затравку являются литий-, натрий-, калий- и аммонийсодержащие алюмо-фторидно-карбонатные растворы с отношением $F:Li (K) 3—5$ и $F:NH_4 < 2$. В них образуются подвижные фторкомплексные соединения алюминия, бериллия и кремния, которые обеспечивают совместный перенос всех компонентов берилла в зону роста.

Эксперименты по взаимодействию берилла с различными хлоридными растворами в изотермических условиях (500°C) показали, что берилл в таких растворах, не содержащих щелочные катионы, проявляет значительную устойчивость и может легко синтезироваться из составляющих его компонентов. В щелочно-хлоридных растворах берилл довольно интенсивно разлагается с образованием полевых шпатов. Однако в присутствии избытка составляющих его компонентов берилл может кристаллизоваться на затравке после образования щелочных алюмосиликатов.

Было также показано, что изумруд можно получить в кислых гидротермальных растворах при умеренной активности щелочных катионов в широком интервале температур от 400 до 700°C [35]. Выращенные кристаллы обладают визуально неотличимым от природных изумрудов цветом, размер их достаточен для изготовления ограненных камней.

Среди других методов выращивания изумруда следует упомянуть метод Вернейля, не нашедший широкого применения (258). Питающий материал приготавливали из тщательно измельченной смеси окислов BeO , Al_2O_3 , SiO_2 и Cr_2O_3 , спеченной в течение 5 сут при температуре 1050°C, затем вновь измельченной и перемешанной. Была получена покрытая пленкой муллита буля изумруда без кристаллографических очертаний размером около 1 см³.

Изумруд был также получен при плавлении берилла под давлением 1000—1500 МПа при 1500—1800°C [429]. Однако К. Нассау [334] усомнился в его кристаллической структуре и пришел к выводу, что в процессе опытов было получено бериллиевое стекло. Попытка выращивать изумруды из геля привела к получению лишь очень мелких кристаллов [377].

Г. В. Букин и др. [35, 142] показали, что кристаллы изумруда и других окрашенных разновидностей берилла можно получить методом газо-транспортных реакций. Выращенные таким способом кристаллы демонстрировались на V Всесоюзном совещании по росту кристаллов в г. Тбилиси (1977 г.) и на XI съезде Международной минералогической ассоциации в г. Новосибирске (1978 г.).

Физические свойства и отличительные особенности синтетических изумрудов

Данные, позволяющие полностью охарактеризовать физические свойства кристаллов изумруда, полученных различными способами, отсутствуют. Имеющиеся в литературе сведения касаются в основном лишь тех их свойств, по которым можно отличить природные кристаллы от выращенных раствор-расплавным и гидротермальным методами.

Оптическая характеристика и плотность синтетических изумрудов зависят от способа их получения и содержания примесных компонентов (табл. 8). До середины 60-х годов, когда изумруд полу-

чали в основном в безводном богатом щелочами и окислами тяжелых металлов флюсе, считали, что синтетические изумруды имеют несколько более низкие, чем природные кристаллы, показатели преломления, двупреломление и плотность. Р. Вебстер [392] отмечает, что плотность синтетических изумрудов лишь немногим выше, чем у кварца, и предлагает определять относительную плотность камней в соответствующей подобранной бромформ-монобромонафталиновой смеси. Иногда рекомендуют использовать для этой цели смесь бромформа с толуолом [252]. Если приготовить смесь, в которой кварц будет всплывать, а природный изумруд опускаться на дно, то синтетический изумруд флюсового происхождения либо также всплывет, либо останется свободно взвешенным.

Влияние примесей на оптические характеристики кристаллов прослеживается в отечественных синтетических изумрудах, выращенных из стехиометричного изумрудного раствора окислов в литий-молибденовом флюсе [25]. Показатели преломления и двупреломление возрастают с повышением в кристаллах концентрации хрома. Вместе с этим увеличивается и интенсивность зеленой окраски. Густоокрашенные ядра спонтанно зародившихся кристаллов могут содержать до 5% окиси хрома. К периферии кристаллов по мере постепенного уменьшения содержания Cr_2O_3 до 0,5% интенсивность окраски значительно ослабевает. Отмечается также, что концентрация Cr_2O_3 (до 2%) в выращенных кристаллах изумруда прямо пропорциональна содержанию Cr_2O_3 в исходной шихте. Наилучшими по ювелирным качествам признаны образцы с содержанием 0,2—0,5% Cr_2O_3 , что согласуется с данными по содержанию хрома в лучших природных изумрудах, а также синтетических флюсовых изумрудах, выращенных фирмой Линде [24, 252]. Оптические характеристики и плотность гидротермального изумруда Линде и Лехлейтнера близки и частично перекрываются с константами природного изумруда. Объясняется это, по-видимому, наличием в структуре синтетического изумруда воды (1—2%) и щелочей.

Ввиду близости ионных радиусов Cr^{3+} (0,64 Å) и Al^{3+} (0,57 Å) изовалентное замещение алюминия хромом в октаэдрических позициях не нарушает параметров ячейки синтетического изумруда. Во всяком случае, структурных изменений при увеличении содержания Cr_2O_3 от 0,4 до 3,54 вес. % не наблюдалось: параметры ячейки для всех образцов аналогичны $a_0 = 9,251$ Å, $c_0 = 9,203$ Å (25).

Таблица 8

Оптические свойства и плотность изумрудов

А. Природные изумруды

Месторождения	n_o	n_p	$n_o - n_p$	Плотность, г/см ³	Источник
СССР Темно-зеленый	1,588	1,581	0,007	2,74	Е. Я. Киевленко и др. [75]
СССР Светло-зеленый	1,580	1,572	0,006	2,71	То же
Африка Темно-зеленый	1,593	1,586	0,007	2,75	Р. Вебстер [398]
Колумбия. Чивор Сине-зеленый	1,577	1,571	0,006	2,69	То же
Колумбия. Музо Желто-зеленый	1,584	1,578	0,006	2,71	» »
Бразилия Зеленый	1,571	1,566	0,005	2,69	» »
Индия Темно-зеленый	1,593	1,585	0,008	2,74	» »
Пакистан Темно-зеленый	1,595—1,600	1,588—1,593	0,007	2,75—2,78	» »

Выше уже отмечалось, что, помимо хрома, зеленый цвет природному изумруду придает ванадий. Синтетические бериллы с примесью ванадия были получены и исследованы Е. Н. Емельяновой и др. [111], доказавшими, что зеленая окраска такого берилла вызвана присутствием ионов V^{3+} , изоморфно замещающих ионы Al^{3+} . Полосы поглощения ванадийсодержащих бериллов лежат при 16800 и 23200 см⁻¹ и близки к полосам поглощения обычных изумрудов. Ряд других примесных компонентов также может придавать синтетическим бериллам зеленый цвет. В частности, примесь марганца обуславливает окрашивание кристаллов в серовато-зеленый цвет, а никеля — в светло-зеленый. Спектры поглощения полученных кристаллов свидетельствуют о структурном характере вхождения указанных элементов в структуру берилла. В кристаллах, выращенных во фторидно-карбонатных средах, бериллий может замещаться медью, и это также приводит к окрашиванию берилла в голубовато-зеленый (бирюзовый) цвет [77, 131].

Природные и синтетические изумруды характеризуются отчетливым дихроизмом, учет которого позволяет иногда определить по ограненному камню, каким спо-

собом (флюсовым или гидротермальным) он был получен [398]. Ориентировка камня при огранке зависит от габитуса выращенных кристаллов. Для получения максимального размера ограненного камня площадка его наиболее часто вырезается параллельно поверхности кристалла, имеющей максимальную площадь.

Если кристаллы изумруда выращивают на базисных затравках, то образуются таблитчатые кристаллы, ограниченные гранями гексагональной и дигексагональной призм. Ограненные камни из таких кристаллов изготавливают обычно таким образом, что площадка их параллельна базопинакoiду. В этом случае при рассмотрении камня в направлении, перпендикулярном площадке, дихроизм не проявляется (некоторые кристаллы Жильсона и фирмы Линде).

При использовании призматических затравок формируются кристаллы в виде гексагональных призм, несколько вытянутых вдоль оси с (изумруды Чатэма, Жильсона). При изготовлении из них ограненных камней площадку удобнее ориентировать параллельно плоскости призмы, как обычно поступают с природными изумрудами. В таком случае в плоскости площадки наблюдается сильный дихроизм.

Продолжение табл. 8

Б. Синтетические изумруды

Метод (автор)	n_D	n_P	$n_D - n_P$	Плотность, г/см ³	Источник
Раствор-расплавный					
Г. Эспига Li—Mo флюс	1,562	1,559	0,003	2,65	Э. Фланиген и др. [252]
Церфаса Флюс (?)	1,562	1,558	0,003—0,004	2,66	То же
Линде Li—Mo флюс (0,2—0,5% Cr)	1,564	1,561	0,003	2,64—2,65	» »
Линде Флюс (?)	1,563	1,560	0,003	2,64—2,65	» »
К. Чатэма Флюс (?) (2% Cr)	1,578	1,579		2,67	А. Роджерс и Ф. Сперисен [354]
К. Чатэма Флюс (?)	1,562—1,564	1,559—1,561	0,003	2,65	Э. Фланиген и др. [252]
П. Жильсона Li—Mo флюс (?)	1,567	1,562	0,005	2,65	Э. Фланиген и др. [252]
СССР Li ₂ MoO ₄ · 2MoO ₃ флюс (0,46% Cr)	1,557	1,556	0,001		Г. В. Букин и В. А. Маслов [25]
СССР Li ₂ MoO ₄ · 2MoO ₃ флюс (3,54% Cr)	1,572	1,562	0,010		То же
Гидротермальный					
И. Лехлейтнера	1,577	1,571—1,572	0,005—0,006	2,67—2,69	Э. Фланиген и др. [252]
Линде (0,3—1,2% Cr)	1,571—1,578	1,566—1,572	0,005—0,006	2,67—2,69	То же

Гидротермальные изумруды Линде выращивают на затравочных пластинках, наклоненных под углом к кристаллографическим осям. Кристаллы в сырье имеют таблитчатый габитус с двумя параллельными плоскостями дипирамиды, ограниченными гранями призмы. Грани базопинакоида выражены слабо. При огранке камней из таких кристаллов площадку ориентируют параллельно грани дипирамиды, образующей угол 60° с осью с. Просматривание таких камней сквозь площадку также вызывает в них отчетливый дихроизм.

На фоне обширных исследований, посвященных в последние десятилетия структуре и инфракрасным (ИК) спектрам при-

родных бериллов и изумрудов, их синтетическим аналогам уделено относительно меньшее внимание. Однако признаки, по которым можно отличать синтетические изумруды от природных по их ИК-спектрам, представляются достаточно однозначными.

По данным Э. Фланиген и др. [252], в интервале 16700—6700 нм ИК-спектры природных и синтетических изумрудов практически идентичны, различия в них наблюдаются в интервале 6700—900 нм. В то время как природные бериллы характеризуются в этом интервале несколькими полосами поглощения, приписываемыми колебаниям молекул воды, спектры бесщелочных гидротермальных изумрудов

Линде имеют только полосу 2700 нм, а синтетические изумруды флюсового происхождения вообще не содержат полос поглощения в указанном интервале.

Б. Вуд и К. Нассау [334, 404] выделяют в бериллах (изумрудах) два типа воды и по этому признаку различают природные и синтетические изумруды. Молекулы воды I типа характерны для бесщелочных изумрудов гидротермального происхождения (см. рис. 45, б). Сюда относятся ряд природных изумрудов, а также синтетические изумруды, выращенные из бесщелочных гидротермальных растворов (изумруды Линде, Лехлейтнера). ИК-спектры таких изумрудов представлены на рис. 49, б.

Если же в структурных каналах присутствуют щелочные ионы (что весьма часто имеет место в природных изумрудах), то молекулы воды находятся в положении по типу II (см. рис. 45, б). ИК-спектры таких изумрудов представлены на рис. 49, а. Таким образом, спектры поглощения всех природных изумрудов, в зависимости от содержания в них щелочей, попадают в промежутки между этими спектрами (рис. 49, в).

Спектры поглощения синтетических флюсовых изумрудов вообще не содержат линий поглощения в исследованном интервале (рис. 49, г). В то время как спектры природных и синтетических гидротермальных изумрудов имеют широкую полосу поглощения в интервале 3000—4000 нм, вызванную абсорбцией инфракрасного света молекулами воды, и линию поглощения при 2400—2500 нм, вызванную абсорбцией света молекулами двуокиси углерода, изумруды флюсового происхождения этих полос не имеют (рис. 50).

Количественная оценка цвета природных уральских и выращенных отечественных изумрудов позволила установить, что область цветовых характеристик изумруда занимает интервал 506—520 нм от голубовато-зеленых до желто-зеленых тонов [131, 170]. В природном изумруде зеленый цвет с желтоватым оттенком характерен в направлении оси L_0 , а с голубым оттенком — перпендикулярно этой оси. Интенсивность зеленой окраски выращенных изумрудов варьировала в зависимости от содержания Cr_2O_3 , которое изменялось в диапазоне 0,0п — 0,п вес. % (п=1—9). Однако окрашивание кристаллов только с помощью ионов Cr^{3+} сдвигает их цвета в область голубых тонов на 3—5 нм по сравнению с природными изумрудами. Желтоватый оттенок последних обусловлен в основном примесью железа, суммарное содержание которого в исследованных образцах сос-

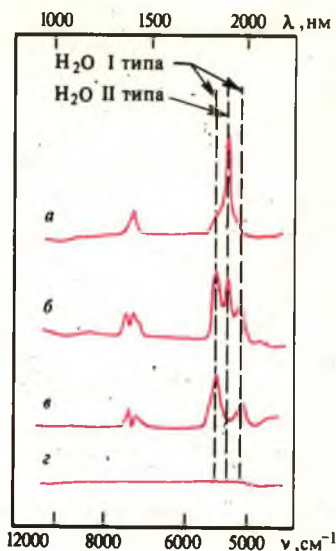


Рис. 49

Оптические спектры поглощения различных типов природных и синтетических изумрудов [334]

а — высокощелочной природный; б — низкощелочной природный; в — гидротермальный синтетический; г — флюсовый синтетический

тавляет 0,28—0,5 вес. %. Предполагается, что $Fe_{ОНТ}^{3+}$ (по данным ЭПР, в количестве 0,05—0,15 вес. %) не оказывает существенного влияния на цвет, а железо $Fe_{ОКТ}^{2+}$ вызывает голубоватые оттенки. Хромофорные примеси марганца, дающие красноватые оттенки цвета, вследствие закона смешения цветов, увеличивают желтоватый оттенок природных изумрудов.

Для придания выращенным изумрудам цветовых характеристик природных уральских изумрудов необходимо, по аналогии с природными кристаллами, обеспечить условия вхождения ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно в тетраэдрической и октаэдрической позициях [131].

Одной из существенных характеристик способа образования минералов являются включения [158, 194, 263, 267, 299]. Даже визуально однородные и прозрачные изумруды содержат большое число включений, характер и расположение которых в природных и синтетических камнях весьма сходны, чем затрудняется их различие. Так, принято считать, что трехфазовые включения являются отличительной особенностью природных изумрудов. В синтетическом изумруде Чатэма также были обнаружены трехфазовые включения, состоящие из жидкости, пузырька углекислого газа и мелких кубических кристаллов,

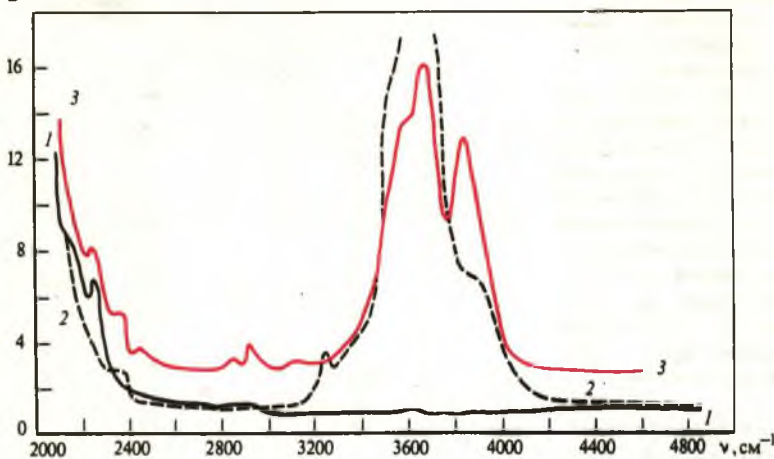


Рис. 50

Спектры оптического поглощения в ИК-области изумрудов:

1 — синтетического флюсового; 2 — синтетического гидротермального; 3 — природного.

аналогичные включениям в колумбийском и уральском изумрудах [392]. Однако в синтетических кристаллах в составе включений не наблюдаются амфиболовые иглы, пластинки слюды и кристаллы пирита, которые обычно встречаются в природных изумрудах. Синтетические изумруды часто содержат в числе включений кристаллы фенакита, мелкие кристаллы изумруда другой ориентировки, а также так называемые «отрицательные кристаллы».

Наиболее характерной особенностью синтетических изумрудов, особенно полученных из флюсов, являются вуалевидные, хлопьевидные и закрученные в форме изогнутого пера включения, которые при большом увеличении оказываются двухфазовыми, состоящими из стекла и газовых пузырьков. В природных изумрудах такие включения редки.

Исследование при большом увеличении (ув. 400) синтетических изумрудов, выращенных из литий-молибденового и литий-вольфрамового флюсов [252] показало, что они содержат двухфазовые включения, состоящие из изотропного участка отвердевшего флюса и газового пузырька. Флюс затвердевает в стекло с показателем преломления, намного превышающим показатель преломления изумруда. Включения молибденового стекла часто разбиты мелкими неправильными трещинами концентрации. Иногда наблюдается частичная раскристаллизованность этого стекла, образующего игольчатые кристаллы с высоким преломлением и двупреломлением.

Кристаллы, выращенные из пятиокиси ванадия, содержат мелкие оранжево-коричневые иголки этого вещества, имеющего показатель преломления 1,46—1,76. Однако поглощение света этими включениями столь велико, что кристаллы толщиной бо-

лее 1—2 мм почти непрозрачны, поэтому выращивание кристаллов ювелирного качества из V_2O_5 не представляется перспективным.

Синтетические изумруды (чаще флюсовые и реже гидротермальные) имеют отчетливо выраженную зональность, обусловленную различной интенсивностью окраски отдельных зон, параллельных плоскостям призмы и базопинакоида. Появление таких зон вызвано нестабильностью процесса кристаллизации и истощением питающей среды хромом. Обогащение же растворов избыточным содержанием хрома представляется нецелесообразным, так как это приводит к новообразованию вместо изумруда фенакита [25]. В природных изумрудах подобная зональность наблюдается значительно реже.

Для природных изумрудов характерны газово-жидкие включения канальчатой формы, вытянутые вдоль оси с. Синтетические гидротермальные изумруды, во многом близкие по условиям кристаллизации к природным, характеризуются также большим количеством таких канальчатых газово-жидких включений. С одной стороны, эти включения как бы упираются в твердые частицы (кристаллики фенакита, эвклаза и др.), а с другой — выклиниваются в точку [252].

По данным Э. Гюбелина [264], гидротермальные одно- и многослойные изумруды Лехлейтнера («эмерита»), содержащие такие включения, определяют погружением камня в разбавленный бромформ или бензилбензоат ($n_0 = 1,57$). В этом случае внешний наросший слой изумруда становится отчетливо видимым, а некоторые грани с сошлифованным наросшим слоем изумруда представляются неокрашенными «окнами». Характерной чертой изумрудной

Таблица 9

Основные отличительные характеристики изумруда и других драгоценных камней зеленого цвета [190]

Минерал	Твердость по Моосу	Плотность, г/см ³	n	n _g —n _p
Изумруд	7,5	2,71	1,57—1,58	0,006
Циркон	6,5	4,0	1,82	0,01
Зеленый корунд	9	4,0	1,76—1,77	0,009
Демантоид	6,5	3,85	1,89	Изотропный
Хризолит	6,5	3,34	1,65—1,69	0,037
Жадеит	7	3,33	1,65—1,67	0,014
Флюорит	4	3,18	1,43	Изотропный
Бериллиевое стекло	7	2,49	1,52	Изотропный

оболочки этих кристаллов являются также прожилкообразные линии внутренних разрывов. Эти линии, обычно вытянутые параллельно плоскостям призмы, иногда пересекаются под прямым углом другой системой линий, располагающихся примерно параллельно базальной плоскости. При достаточном увеличении эти линии представляют частично залеченными трещинами, глубина которых соответствует толщине (десятичные доли миллиметра) изумрудной оболочки. Эти трещины возникают вследствие небольших различий в параметрах кристаллической решетки бесцветной затравки и выросшего на нее хромсодержащего слоя.

Поверхность раздела берилловой (гелиодоровой, аквамариновой) затравки и выросшего слоя изумруда часто наблюдается благодаря наличию мельчайших пылевидных частиц, представленных агрегатами или отдельными кристалликами эвклаза, фенакита и других родственных минералов.

Наличие зон роста, по данным Р. Дила [235], свойственно и кристаллам изумрудов Жильсона. Наиболее наглядно они проявляются в полированных пластинках, перпендикулярных оси с, и фиксируются по изменению интенсивности окраски. Неравномерное распределение хрома в выращенном кристалле зависит от содержания хрома в растворе-расплаве и температуры, при которой идет процесс. Температура в зоне роста кристалла несколько варьирует, это приводит к изменению концентрации хрома в расплаве и в конечном счете к возникновению разноокрашенных зон роста.

При наблюдении коноскопической фигуры изумруды Жильсона являются квазидвуосными, что свидетельствует о напряжениях кристаллической решетки, вызванных, возможно, разницей в ионных радиусах Al^{3+} (0,50 Å) и замещающего его Cr^{3+} (0,69 Å). Отличительным признаком это обстоятельство, однако, служить не может,

так как и природные кристаллы показывают аномальное двойное лучепреломление. Напряжение в кристаллах изумрудов Жильсона можно наблюдать с помощью методов рентгеновской топографии. Чтобы отличить синтетические изумруды от природных, часто используют различные оттенки флуоресценции, возникающие под действием УФ-облучения [398]. С этой же целью дополнительно пользуются цветными скрещенными фильтрами (фильтрами Челси). Природный изумруд при рассмотрении его перед сильным источником света через эти фильтры становится розовым или красным, в то же время другие зеленые минералы, например турмалин или зеленые стекла, остаются зелеными. Синтетические изумруды, как правило, выглядят при этом также красными, но часто более яркими, чем природные камни.

Большинство природных изумрудов под светом УФ-лампы светятся тусклым густокрасным цветом, за исключением изумрудов из Африки и Индии, остающихся зелеными. Некоторые природные изумруды (месторождение Музо, Колумбия) вообще не флуоресцируют.

Синтетические изумруды флюсового происхождения обычно обнаруживают красную флуоресценцию, заметно более интенсивную, чем у любого природного изумруда. Р. Вебстер [392] полагает, что причина более сильной флуоресценции синтетических изумрудов кроется в их большей чистоте относительно примесей железа и ванадия, которые, как правило, подавляют естественную флуоресценцию природных минералов. Это подтверждается тем, что изумруды Линде, выращенные из раствора в расплаве V_2O_5 , не дают флуоресценции и являются прозрачными для УФ-лучей. Цвета флуоресценции гидротермальных изумрудов Линде — яркие, более интенсивные, чем у других изумрудов. Изумруды Жильсона в лучах УФ-ламп

флуоресцируют в желтых и оливково-зеленых тонах, чем резко отличаются как от природных камней, так и от синтетических изумрудов, полученных иными способами. Однако под фильтром Челси они светятся обычным для синтетических изумрудов тускло-красным цветом.

По сообщению Р. Вебстера [393], П. Жильсон при выращивании некоторых изумрудов специально вводит в них железо. Вероятно, именно такие камни оказываются при исследованиях полностью непрозрачными для ультрафиолетовых лучей и не флуоресцируют [256]. Непрозрачны они и для рентгеновских лучей. Присутствие железа в нефлуоресцирующих изумрудах Жильсона было подтверждено наличием в их оптическом спектре поглощения железа (427 нм).

Более однозначно различать такие изумруды предлагается следующим образом. Синтетические и природные камни помещают в прозрачную кювету с плоским дном на кусок рентгеновской пленки и заливают четыреххлористым углеродом CCl_4 для предотвращения отражения и

рефракции рентгеновских лучей и компенсации различий в толщине камней. Расстояние от пленки до источника рентгеновских лучей 17—20 см. Время экспозиции подбирается экспериментально. Мощность источника 40 кВ, сила тока 7 мА. После облучения образцов и проявления пленки можно убедиться в том, что все природные и синтетические изумруды, за исключением нефлуоресцирующих изумрудов Жильсона, оказываются прозрачными для рентгеновских лучей.

Существует сравнительно незначительное число минералов зеленого цвета, имеющих некоторое внешнее сходство с изумрудом. Перечень их и наиболее легко определяемые диагностические признаки приведены в табл. 9.

Получаемые в последние годы синтетические монокристаллы (ИАГ, фабулит, фианит, рутил, линобат и др.), окрашенные в зеленый цвет различных оттенков, невозможно принять за изумруд из-за их крайне высоких показателей преломления и дисперсии, обеспечивающих этим камням сильный блеск, не свойственный изумруды.

КВАРЦ И ЕГО ОКРАШЕННЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ

Общие сведения

Кристаллы кварца* и его окрашенные разновидности — раухтопаз, морион, цитрин, аметист и др. — составляют обширную группу ограниченных камней, среди которых драгоценными являются аметист и цитрин, а остальные разновидности обычно относятся к категории ювелирно-поделочных камней. Вплоть до первой четверти нашего столетия применение кристаллов кварца и его окрашенных разновидностей не выходило за рамки гранильного и ювелирного дела. Однако, после открытия в кристаллах кварца пьезоэлектрического эффекта способности вращать плоскость поляризации и пропускать ультрафиолетовые лучи они превратились в важное техническое сырье, на основе которого, особенно перед началом второй мировой войны, стали бурно развиваться ультразвуковая техника, оптика, акустика и другие отрасли промышленности. Наиболее ценным для технических целей оказался бесцветный горный хрусталь, особенно оптически однородный и не приобретающий никакой окраски под воздействием ионизирующей радиации.

Все разновидности кварца относятся к тригонально-трапецеэдрическому классу симметрии тригональной сингонии с кристаллической решеткой гексагонального типа [62].

Размеры элементарной ячейки составляют $a_0 = 4,913 \text{ \AA}$ и $c_0 = 5,405 \text{ \AA}$. Атомы кремния находятся в тетраэдрическом окружении атомов кислорода, образуя тетраэдры SiO_4 с расстоянием Si—O равным 1,61 А. Каждый атом кислорода принадлежит двум соседним атомам кремния и окружен шестью атомами кислорода. Расстояние O—O равно 2,60 А. Углы Si—O—Si и O—Si—O соответственно равны 143,9 и 109°. Связи Si—O имеют как ковалентный

(~ 50%), так и ионный характер. Атомы Si или тетраэдры SiO_4 в направлении оси третьего порядка располагаются спирально либо слева направо, либо справа налево, образуя две энантиоморфные пространственные группы структурно правых (группа $P32$) и структурно левых (группа $P\bar{3}2$) кристаллов.

Для кварца известно около 535 простых форм, но основными гранями кристаллов, определяющими их облик, являются грани призмы m {1010}, положительного R {1011} и отрицательного r {0111} ромбоэдров и, в меньшей мере, тригональной пирамиды S {1121} и положительного трапецеэдра x {5161}. Остальные грани имеют резко подчиненное значение.

Кристаллы характеризуются зонально-секториальным строением, особенно хорошо различимым в окрашенных разновидностях кварца. В бесцветных кристаллах зональность и секториальность практически всегда выявляются при их ионизирующем облучении или травлении. Зоны и сектора роста проявляются благодаря неравномерностям в распределении примесей, обусловленным различными коэффициентами захвата их разными гранями в процессе роста кристаллов, а также изменением самих условий роста.

Практически все разновидности природных кристаллов кварца в той или иной степени подвержены двойникованию с образованием двойников прорастания, характеризующихся параллельными осями (дофинейские, бразильские двойники), и двойников срастания, в которых оси расположены под углом (японские двойники). Наличие двойников усложняет картину зонально-секториального строения кристаллов, способствует увеличению неравномерности распределения в них окраски. Причем если для раухтопазов и морионов более характерны дофинейские двойники, то для аметистов наиболее обычны бразильские двойники.

Твердость кварца по шкале Мооса равна 7. Ромбоэдрические грани имеют твердость выше, чем пинакоидальные срезы. Увеличение содержания примесных (изоморфных) элементов в кварце повышает его твердость, а ионизирующее облучение понижает.

Плотность чистого бесцветного кварца в воздухе при 20°C равна 2,655 г/см³. С ростом концентрации изоморфной примеси алюминия и ионов щелочных металлов и протона, компенсирующих недостающий заряд, плотность кварца несколько уменьшается.

Кварц прозрачен для света в диапазоне всех видимых длин волн, но заметно погло-

* Здесь и ниже имеется в виду низкотемпературная полиморфная модификация кварца, обычно обозначаемая как α -кварц.

щает коротковолновое ультрафиолетовое (менее 175 нм) и инфракрасное (при длинах волн 3,4; 5,3; 6 и 7 мкм) излучения. Являясь оптически положительным и одноосным, бесцветный кварц характеризуется показателями преломления $n_o = 1,553$ и $n_e = 1,544$ и двуупреломлением $n_o - n_e = 0,009$ (белый свет).

Под воздействием ионизирующего облучения (доза γ -облучения для насыщения окраски измеряется примерно $6 \cdot 10^6$ р) бесцветный кварц, как правило, приобретает дымчатую, дымчато-цитринтовую или цитринтовую окраску, обнаруживая при этом отчетливое зонально-секториальное строение кристаллов [88].

Природная исходная дымчатая окраска кварца после ионизирующего облучения обычно усиливается; цитринный цвет приобретает дымчатый оттенок или полностью затухает вследствие наложенной плотной дымчатой окраской. Розовый кварц также становится дымчатым (вплоть до мориона). В аметистах первичная окраска обычно остается без изменений, но иногда несколько усиливается или приобретает дымчатый оттенок. Под воздействием температуры 200—400°C радиационноокрашенные кристаллы вновь обесцвечиваются, причем температурная устойчивость разных типов окраски неодинакова: наибольшая — для морионов и наименьшая — для некоторых разновидностей радиационных цитринов [62]. Аметисты по температурной устойчивости занимают между ними промежуточное положение.

Кварц, а также его окрашенные разновидности, чаще других минералов встречаются в виде хорошо образованных кристаллов. Щетки и друзы их можно обнаружить во многих эндогенных и даже экзогенных образованиях. Однако промышленные скопления кристаллов относятся довольно к редким явлениям и связаны, по существу, с двумя генетическими типами месторождений — камерными пегматитами и гидротермально-метаморфогенными жилами [63]. Для аметистов, кроме того, характерен еще ряд других генетических типов месторождений [10, 15].

Кристаллы кварца, пригодные для использования в технических целях, в природе встречаются относительно редко. Это способствовало тому, что в ряде наиболее развитых стран (СССР, США, Япония, Англия и др.), наряду с освоением природных месторождений горного хрусталя, довольно длительное время велись интенсивные исследования по разработке методов искусственного его получения. В конце 50-х годов эта проблема была успешно решена в нашей стране и за рубежом.

Однако этому предшествовала более чем вековая история исследований по синтезу кварца [183].

Самые ранние экспериментальные работы по синтезу кварца имели чисто минералогическое значение и проводились с целью выяснения условий его образования в природе. К. Е. Шафхютль был первым, кому удалось получить мелкие кристаллики кварца еще в 1845 г. путем нагревания свежесажженного геля кремнекислоты в воде. В последующие годы Г. Сенарман, Г. Машке, Ш. Фридель и А. Саразен, К. Д. Хрущев и В. Брунс также синтезировали мелкие кристаллики кварца за счет геля кремнезема или кварцевого стекла, воздействуя на них при повышенных температурах (188—300° С) водой с различными минерализаторами (NaOH, KOH, HCl, H₂CO₃, HF).

Наиболее существенными работами по кристаллизации кварца в конце прошлого и начале нашего столетия были работы Г. Специя [369], который впервые применил в качестве исходной шихты обломки кварца и проводил его перекристаллизацию в щелочносиликатном (0,5—2,82% Na₂SiO₃) и щелочносиликатном хлоридном (1,9% Na₂SiO₃ + 12,7% NaCl) растворах при наличии в сосуде высокого давления (15 МПа) и температурного перепада. Более горячей (338°С) была верхняя зона сосуда, в которой помещались обломки кварца. В нижней, менее горячей (221—240° С) зоне подвешивались кварцевые пластинки, на которых осуществлялся рост кварца. Таким способом Г. Специя удалось вырастить кристаллы размером до 10 мм вдоль оси L₃.

В 1930—1944 гг. в Германии интенсивно проводил работы по исследованию возможностей выращивания кристаллов кварца Р. Наккен [183]. В основу разработанного им «изотермического-изобарического» метода выращивания кристаллов было положено значительное (в десятки раз) различие в величинах растворимости кварцевого стекла и кварца в водных растворах солей при повышенных температурах и давлениях. Кристаллы кварца росли на кварцевых затравочных пластинках, ориентированных параллельно пинакноиду и расположенных рядом с кварцевым стеклом. Однако уже через сутки стекло переходило в кристобалит, обрастало тонкокристаллическим кварцем, и рост на затравке в связи с этим прекращался.

Аналогичным методом пытались выращивать кристаллы кварца Н. Вустер и Г. Вустер [183] в Англии.

Значительный объем исследований по выяснению возможностей использования

«изотермического-изобарического» метода для выращивания кристаллов кварца провел также Г. Ван-Праг [32] в Голландии.

И. Франке предложил метод выращивания кристаллов кварца на затравку путем постепенного охлаждения раствора, предварительно насыщенного кремнеземом. Однако и этот метод, из-за сложности аппаратуры и необходимости многократной ее перезарядки для получения кристаллов достаточных размеров, не нашел промышленного применения.

Неудачи с освоением «изотермического-изобарического» метода и метода постепенного охлаждения насыщенного раствора заставили исследователей вновь вернуться к ранним работам Г. Специя, указавшим на возможность выращивания кристаллов кварца из кварцевой шихты при наличии в автоклаве температурного перепада. Такие исследования начал проводить в конце 30-х годов Г. Эспиг [183]. В качестве растворителя он, так же как и Специя, использовал водный раствор силиката натрия, однако более горячей в его опытах была нижняя зона автоклава, куда помещалась шихта. Рост кристалла осуществлялся в относительно менее горячей верхней зоне автоклава. Кристаллизация проходила при невысоком давлении, так как заполнение автоклава раствором составляло всего 38%. Наибольший прирост кварца составлял 0,4 г. Далее рост прекращался.

Наиболее существенных успехов при разработке метода температурного перепада добился А. С. Уокер и Е. Бюллер [389]. Сущность предложенного ими метода состояла в том, что в автоклаве, изготовленном из жаростойкой стали, создавались различные температуры в верхней и нижней частях, разделенных посредине перегородкой с отверстиями. В нижней, более горячей зоне помещалась шихта — куски подробленного кварца; в верхней, менее горячей зоне подвешивались затравочные кварцевые пластины. В качестве исходных растворов применялись 5%-ные растворы карбоната натрия с добавкой 0,4% NaOH и 0,2—1,4% олеата натрия. Температура более горячей (нижней) зоны составляла 397—426° С, а температура верхней зоны была ниже на 6—23° С. Давление в различных опытах было равным 75—80 МПа. Разница температур в нижней и верхней зонах автоклава приводила к температурной конвекции раствора. При этом более горячий и поэтому менее плотный раствор, насыщенный кремнеземом, из нижней зоны автоклава поднимался в верхнюю зону и, охлаждаясь до ее температуры,

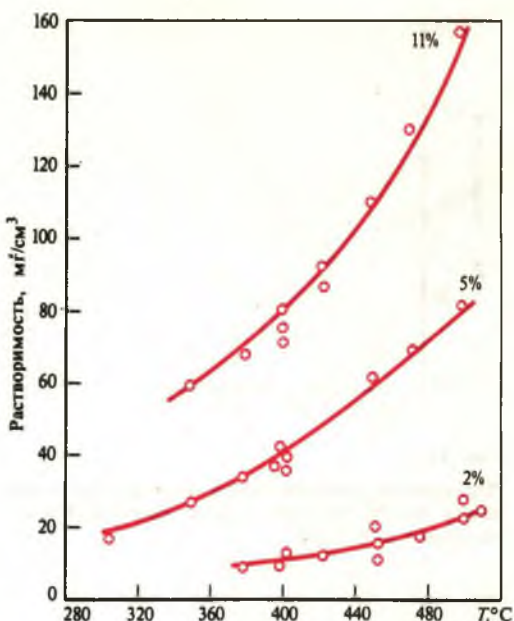


Рис. 51

«Полибары растворимости» кварца в растворах карбоната натрия [26]

Коэффициент заполнения во всех случаях равен 70%

«сбрасывал» избыточный растворенный кремнезем на затравочные пластины и конвективно поступал вновь в нижнюю, более горячую зону. Таким образом достигалась «непрерывность» и стационарность процесса, позволявшая выращивать довольно совершенные кристаллы кварца массой до 100—300 г со скоростью роста до 2,22 мм/сут.

Эти работы явились основой для технологических разработок выращивания бесцветных кристаллов кварца в промышленных целях, а также стимулировали проведение дальнейших исследований по выращиванию окрашенных кристаллов кварца, легированных различными примесными элементами.

Для успешного выращивания кристаллов кварца и его окрашенных разновидностей большое значение имело изучение его растворимости. Обзор этих исследований опубликован в работе В. С. Балицкого [12]. Наиболее характерные зависимости растворимости кварца для растворителей, широко применяемых при выращивании его кристаллов, приведены на рис. 51—53.

Минералоги и специалисты, занимающиеся драгоценными камнями, постоянно держали в поле своего зрения работы по выращиванию кристаллов синтетического кварца и его окрашенных разновидностей

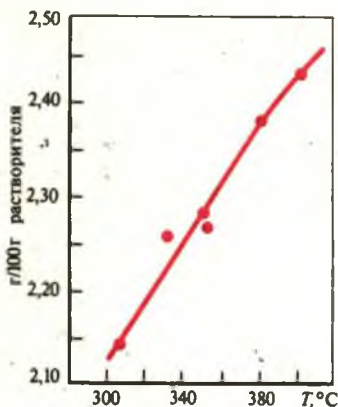


Рис. 52

Зависимость растворимости кварца в 0,5 н. растворе NaOH от температуры при степени заполнения 80% [294]

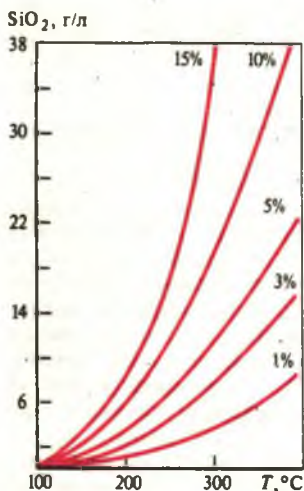


Рис. 53

Зависимость растворимости кварца от температуры в растворах фторида аммония различной концентрации

тей, но до самого последнего времени мало верили в возможность производства этих кристаллов для ювелирных целей.

Рост потребности в монокристаллическом кварце в связи с бурным развитием оптики и радиоэлектроники во всех промышленно развитых странах по-прежнему способствует проведению исследований в области синтеза кварца и особенно нахождению путей повышения их качества и понижения стоимости. В этих условиях утилизация отходов переработки кварца, а также разработка новых экономичных способов выращивания окрашенных его

разновидностей указывают на неизбежность дальнейшего увеличения их потребления в ювелирном деле. Особенно это относится к таким традиционно популярным камням, как аметист и цитрин. Что касается стоимости синтетических кристаллов, то она уже теперь находится на уровне стоимости природных кристаллов или значительно ей уступает.

Бесцветный и дымчатый кварц

Синтетический бесцветный кварц в ювелирном деле находит несравненно меньшее применение, чем окрашенные его разновидности. Специально как ограниченный материал кристаллы бесцветного кварца, по-видимому, не выращиваются. Однако при изготовлении из него технических изделий накапливаются значительные количества отходов, пригодных для производства окрашенных камней. То же относится и к кварцу с дымчатой (от светлой раухтопазовой до практически непрозрачной морионовой) окраской, которая проявляется в определенных пирамидах роста первично бесцветных кристаллов после их ионизирующего облучения.

Кристаллы кварца могут быть выращены с использованием в качестве растворителей водных растворов гидроокисей и карбонатов щелочных металлов, а также их сульфидов, фторидов и фосфатов в широком диапазоне температур (190—650°C) и давлений (5—30 МПа) [157]. Однако наибольшее распространение среди этих растворителей получили растворы гидроокиси и карбоната натрия, позволяющие выращивать кристаллы очень высокого качества и в то же время оказывающие наименьшее по сравнению с другими растворителями корродирующее воздействие на стальные автоклавы. Устойчивость последних к воздействию сильнощелочных силикатно-натриевых растворов обусловлена возникновением на поверхности металла тончайшей пленки железисто-натриевого силиката — акмита $\text{NaFe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, предотвращающего дальнейшее химическое взаимодействие раствора с металлом [388].

Для промышленного выращивания кристаллов кварца используют автоклавы емкостью в сотни и тысячи литров [162, 375]. Процесс выращивания осуществляется методом температурного перепада, подробно описанным в главе 2. Нагрев автоклава ведется с помощью двух нагревателей, позволяющих поддерживать в зонах роста и растворения необходимую температуру.

В верхней зоне автоклава (зоне роста) на стальных рамках подвешиваются или закрепляются в специальных кристаллодержателях затравочные кварцевые пластины (см. рис. 19). В нижней зоне (зоне растворения), отделенной в средней части автоклава от зоны роста перфорированной диафрагмой с площадью отверстий порядка 5—10%, помещается металлическая корзинка с шихтой — подробленным жильным кварцем или каким-либо другим видом кремнезема. Необходимое давление в процессе роста кристаллов задается величиной заполнения автоклава раствором. После загрузки и закрытия автоклава он вводится в рабочий режим путем медленного (несколько градусов в час) нагрева обеих зон. В режиме устанавливается необходимый (обычно порядка 10—40°C) температурный перепад между зонами растворения и роста, обеспечивающий непрерывность переноса растворенного вещества и его кристаллизации. Неизменность скоростей роста кристаллов в цикле может сохраняться до тех пор, пока соотношение площадей поверхностей растворяющейся шихты и растущих кристаллов будет больше 5 [95].

Скорость роста различных граней кристаллов кварца описывается простым уравнением [95]

$$V_{hkl} = aK_{hkl}\Delta c,$$

где V_{hkl} — скорость роста определенной грани, K_{hkl} — константа скорости роста этой грани; Δc — переыщение; a — коэффициент, обеспечивающий необходимую размерность.

При этом константа K изменяется в широких пределах, отражая анизотропию скоростей роста отдельных граней. Характер изменения скоростей роста различных граней кристаллов кварца показан на диаграммах на рис. 54. Как видно из этих диаграмм, меньшими скоростями роста характеризуются сингулярные грани, а большими — поверхности, склонные к регенерационному ячеистому росту. Одной из таких поверхностей является поверхность пинакоида, которая при определенных условиях может проявлять себя как истинная грань и иметь при этом максимальные по сравнению с другими истинными гранями скорости роста (рис. 55).

В целом изменение скоростей роста граней для подобного типа растворов и указанных термобарических параметров выражается неравенством

$$V_c > V_s > V_{+x} > V_r > V_{-x} > V_R \gg v_m,$$

где V — скорости роста соответствующих граней.

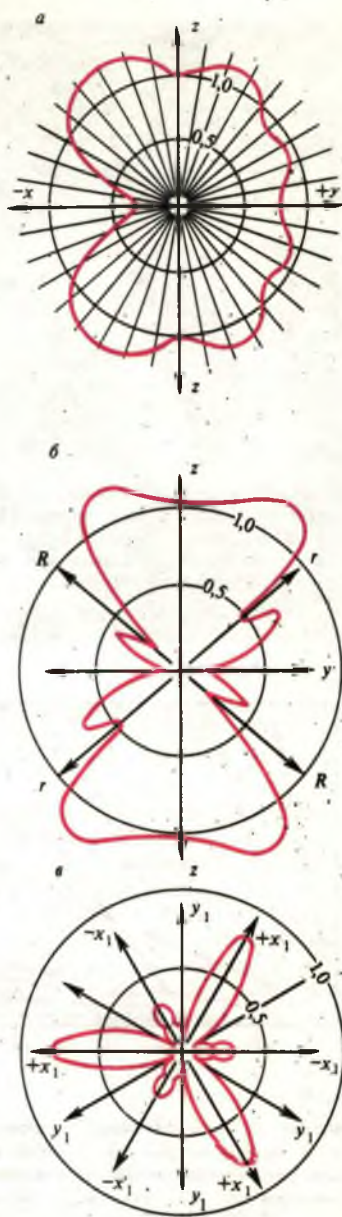


Рис. 54

Сечения поверхностей скоростей роста (в мм/сут) синтетического кварца плоскостями [157]: а — (1120); б — (1010); в — (0001) [154]

Абсолютные же значения скоростей роста различных граней и их соотношения могут существенно изменяться в зависимости как от выбранного растворителя, так и термобарических параметров кристаллизации (рис. 56).

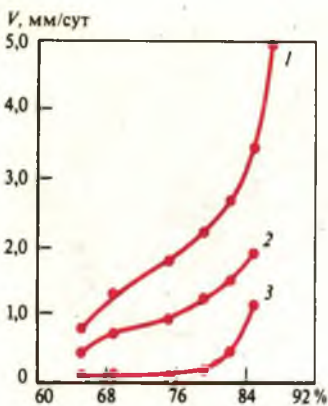


Рис. 55

Зависимость скорости роста отдельных граней кварца от степени заполнения (%) 0,5 н. раствором гидроокиси натрия [292]

1 — базис (0001); 2 — отрицательный ромбоэдр (0111); 3 — положительный ромбоэдр (1011)

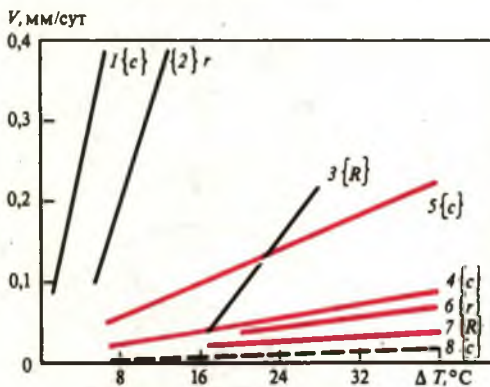


Рис. 56

Влияние состава раствора, степени пересыщения и температуры на изменение скоростей роста различных граней кристаллов кварца

Температура 330°: 1, 2, 3 — содовый раствор; температура 280°: 4 — содовый раствор; 5, 6, 7 — близнеятральный фторидный раствор; 8 — слабощелочной бикарбонатно-натриевый раствор. Грани: {c} — пинакоид; {r} и {R} — соответственно отрицательный и положительный ромбоэдры

При выращивании кристаллов кварца обычно пользуются затравочными пластинами, параллельными плоскости базиса (с-срезы), или стержнями, вытянутыми вдоль оси У [89]. Такие затравки с учетом отмеченных выше скоростей роста различных граней обеспечивают возможность получения наиболее крупных кристаллов. Обычная масса одного выращенного кристалла составляет 1—2 кг, хотя иногда достигает 10—20 кг (рис. 57). В некоторых

случаях кристаллы выращиваются также на затравках, параллельных граням отрицательного ромбоэдра или тригональной призмы.

Морфология выращенных кристаллов может быть различной и определяется кристаллографической ориентацией выбранной затравочной пластины и условиями кристаллизации. Стабильную форму синтетических кристаллов кварца образуют самые медленно растущие грани гексагональной призмы и положительного ромбоэдра [27]. Поскольку скорость роста грани гексагональной призмы при обычных условиях роста кристаллов близка нулю, было показано [89], что для соотношения скоростей роста граней положительного ромбоэдра и пинакоида всегда справедливо неравенство $V_r/V_m < 0,612$. Поэтому грани {R} всегда разрастаются, вытесняя поверхность пинакоида. Но для соотношения V_r/V_m могут реализоваться в зависимости от пересыщения случаи либо $V_r/V_m < 0,612$, и тогда грань {r} вытесняет поверхность пинакоида, либо $V_r/V_m > 0,612$, и в этом случае грань {r} на кристалле вообще не появляется.

Поверхность различных граней кристалла характеризуется своеобразным рельефом. По данным Г. Г. Леммлейна и Л. И. Цинобера [89], грани положительного ромбоэдра кристаллов, выращенных в щелочных растворах, покрыты относительно небольшим числом концентрических слоистых конусов (бугров) роста, осложненных иногда дофинейскими двойниками. На гранях отрицательного ромбоэдра количество конусов роста резко возрастает, размер их уменьшается, а вершины иногда смещены в сторону ребра r/m . Грани гексагональной призмы покрыты слоями роста и часто у центров зарождения образуют характерные пятигранные пирамиды.

В тех случаях, когда поверхность пинакоида проявляет себя как истинная грань, на ней также наблюдается полицентрический рост, и вся она по существу представляет собой совокупность многочисленных бугорков роста округлой формы (рис. 58). Однако подобный рельеф поверхности пинакоида имеет место только в определенных условиях и при изменении их склонен к вырождению. Так, вырождение полицентрического акцессорного рельефа отмечается при резком увеличении пересыщения в условиях недостаточной щелочности растворов. В этом случае вначале возрастает крутизна склонов акцессорий, затем они покрываются гранями трапецеэдров сложных индексов и затем ромбоэдров, образующих трехгранные головки. Вырожденная поверхность пина-



Рис. 57

Кристаллы бесцветного синтетического кварца

когда растет уже не как истинная грань, а как многоглавая регенерационная поверхность. Между отдельными головками часто возникают полые каналы, получившие название «проколы».

Подобный многоглавый рост кристаллов кварца на пинакоидальных затравках может быть вызван, кроме того, повышенной концентрацией в растворе алюминия; подобные проколы отмечаются при росте кристаллов в содовых растворах низкой концентрации, а также в бикарбонатных растворах и растворах фторидов щелочных металлов и аммония [11]. Причем в случае растворов фторида аммония поверхность пинакоида в определенных условиях (см. раздел, посвященный аметисту), покрывается мелкими трехгранными пирамидами с ориентировкой граней, отвечающей тригональной дипирамиде (рис. 59). В таком случае, хотя поверхность пинакоида растет и не как истинная грань, представляется возможным выращивать кристаллы кварца без «проколов».

Кристаллы синтетического кварца, подобно природным, характеризуются секториально-зональным строением, являющимся результатом гранного роста кристаллов и неравномерного распределения в них примесей. Сектора и зоны роста (и особенно границы между ними) можно наблюдать оптическими методами.

Наиболее отчетливо секториально-зональное строение кристаллов выявляется

после их ионизирующего облучения (доза насыщения порядка $5 \cdot 10^6$ р) [172] или высокотемпературного ($\sim 700^\circ\text{C}$) отжига [164].

Ионизирующее облучение кристаллов кварца, выращенных в щелочных растворах, приводит к окрашиванию их в дымчатый цвет (рис. 60). По современным представлениям центром дымчатой окраски является парамагнитный дырочный дефект, образующийся при радиационном воздействии на кварц, в котором незначительная часть кремния изоморфно замещена алюминием по схеме $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{R}^+$ (где $\text{R}^+ = \text{Na}^+, \text{Li}^+$ или H^+) с образованием комплекса $[\text{AlO}_4]^-$, а выбитый электрон захвачен ловушкой. Компенсирующие избыточный отрицательный заряд ионы типа R^+ расположены в структурных каналах кварца вблизи дефектных тетраэдров [261, 343]*. Образование потенциальных центров дымчатой окраски в кристаллах кварца при выращивании их в щелочных растворах в той или иной степени происходит всегда. Это связано с тем, что в исходном шихтовом кварце постоянно присутствует (пусть даже ничтожная) примесь алюминия. При растворении кварца-шихты этот алюминий вначале переходит в раствор, а затем захватывается растущим кристаллом. Компенсирующие щелочные

* В связи с высокой энергией активации центры дымчатой окраски в случае иона-компенсатора H^+ при комнатной температуре не образуются [107].



Рис. 58

Характер рельефа поверхности пинакоида кристаллов синтетического кварца, выращенного в щелочных растворах (сфотографировано с магниевым напылением)



Рис. 59

Характер рельефа поверхности (0001) кристалла синтетического кварца при росте их в растворах фторида аммония. Ув. 5

ионы, необходимые для формирования центра, поступают из того же раствора.

Плотность возникшей под воздействием ионизирующего облучения дымчатой окраски в различных секторах роста неодинаковая (рис. 61). Наиболее плотно окрашены пирамиды роста положительного ромбоэдра, затем (в порядке уменьшения плотности) следуют пирамиды роста отрицательного ромбоэдра, положительной тригональной пирамиды, положительной тригональной призмы, отрицательной призмы и, наконец, пинакоида [172]. Причем дымчатая окраска в этом ряду может изменяться от весьма плотной (в пирамидах $\langle R \rangle$) до едва заметной (в пирамидах $\langle S \rangle$), четко фиксируя различные пирамиды роста. Указанная последовательность изменения плотности дымчатой окраски в некоторых случаях может изме-

няться. Так, плотности дымчатой окраски ромбоэдров могут выравниваться. То же можно отметить и для положительных тригональных призмы и дипирамиды. Более того, соотношение плотностей дымчатой окраски в этих пирамидах иногда меняется на обратное (рис. 62). Существенное влияние на изменение соотношений плотностей окраски имеет скорость роста граней.

Секториально-зональное строение кристаллов может быть заметно осложнено вторичной (по Г. Г. Леммлейну) секториальностью, связанной с неровным характером рельефа граней за счет бугров роста и появлением микрограней других индексов, а также двойников, обуславливающих изменение коэффициента захвата примесей [88]. В результате этого распределение окраски внутри отдельных пирамид роста может приобрести струйчатый, решетчатый, пятнистый характер и т. п.

Колебания термобарических параметров в процессе кристаллизации приводят к появлению зональности внутри пирамид роста, поскольку влияют на величину пересыщения и таким образом изменяют скорости роста граней и коэффициент захвата примеси. В области относительно высоких температур ($>350^\circ\text{C}$) эта зависимость прямая при всех значениях пересыщения, а при относительно невысоких температурах ($<350^\circ\text{C}$) либо обратная (высокие пересыщения), либо прямая (малые пересыщения) [165]. Данное обстоятельство следует учитывать при выращивании кристаллов кварца с заданной плотностью дымчатой окраски, но варировать последней целесообразнее выбором затравочных пластин соответствующих ориентаций, характеризующихся различными коэффициентами захвата примеси, а также дозировкой ионизирующего облучения кристаллов.

В кристаллах кварца, выращенных при относительно невысоких температурах и давлениях, обнаруживается тиндалевское рассеивание, указывающее на присутствие в кварце субмикроскопической инородной фазы, названной неструктурной примесью [164]. Эта фаза представляет собой захваченный при росте кристалла водно-щелочно-силикатный раствор. На это указывает повышенная концентрация щелочей в таких кристаллах, наличие в их ИК-спектрах широкой диффузной (за счет присутствия воды) полосы поглощения в области $3000\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ и непосредственные наблюдения под электронным микроскопом частиц фазы размером $200\text{—}300\text{ \AA}$ [167]. Особенно отчетливо при-

существование в кристаллах неструктурной примеси выявляется при высокотемпературном ($\sim 700^\circ\text{C}$) отжиге кварцевых полированных пластин. Пирамиды и зоны роста, содержащие такую примесь, необратимо мутнеют, иногда приобретают молочно-белую (до фарфоровой) окраску, по интенсивности которой можно качественно оценить концентрацию примеси. Замутнение кристаллов связано с рассеиванием света на образующихся в результате отжига многочисленных тончайших трещинках и укрупненных (за счет каолицизации) до $600\text{--}1000\text{ \AA}$ глобулах. Неравномерное распределение неструктурной примеси, подобно дымчатой окраске, выявляет секториально-зональное строение кристаллов. Однако распределение их в одних и тех же секторах и зонах роста имеет обратный характер.

Различные грани характеризуются неодинаковыми критическими скоростями V_k , выше которых начинается захват неструктурной примеси. Эти различия могут быть выражены неравенством [164].

$$V_{k(1120)} > V_{k(10\bar{1}1)} > V_{k(01\bar{1}1)} > V_{k(\bar{1}\bar{1}20)} > V_{k(\bar{1}\bar{1}21)} \gg V_{k(0001)}$$

Поэтому в зависимости от выбранных условий роста могут быть получены кристаллы с последовательным появлением неструктурной примеси в определенных пирамидах роста по мере превышения критической скорости захвата частиц соответствующей гранью.

Лучшие кристаллы синтетического кварца по своим физическим свойствам совершенно неотличимы от лучших природных образцов. Параметры элементарной ячейки наиболее чистого синтетического кварца колеблются в пределах $a_0 = 4,9128\text{--}4,9131\text{ \AA}$ и $c_0 = 5,4039\text{--}5,4042\text{ \AA}$ [163] и почти не отличаются от параметров элементарной ячейки природного кварца ($a_0 = 4,91299\text{--}4,91361\text{ \AA}$ и $c_0 = 5,404567\text{--}5,40495\text{ \AA}$) [62]. Так же, как и в природных кристаллах, незначительное влияние на параметры решетки синтетического кварца оказывают примесные элементы, концентрации которых редко превышают сотые доли процентов. Показатели преломления синтетического кварца, измеренные с точностью до пятого знака, подобны показателям преломления природного кварца [152].

При введении в кварц структурной примеси германия показатели преломления повышаются (приблизительно на $5 \cdot 10^{-5}$ с увеличением содержания германия на $0,1\%$), а алюминия — понижаются (на



Рис. 60

Кристалл дымчатого кварца и ограненные из него камни

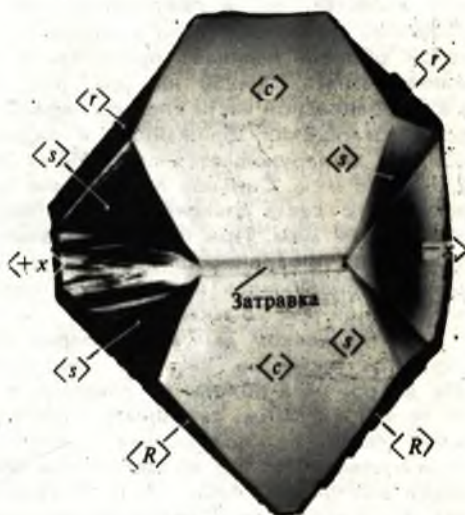


Рис. 61

Характер распределения дымчатой окраски в кристаллах синтетического кварца. Пирамиды роста отрицательного ($\{r\}$) и положительного ($\{R\}$) ромбоздров, пинакоида ($\{c\}$), положительных тригональной призмы ($\{+x\}$), дипирамиды ($\{s\}$) и отрицательной тригональной призмы ($\{-x\}$)

$5 \cdot 10^{-5}$ с увеличением содержания алюминия на $0,01\%$) [49]. В кристаллах, содержащих неструктурную примесь, показатель преломления может понижаться до единицы четвертого десятичного знака.

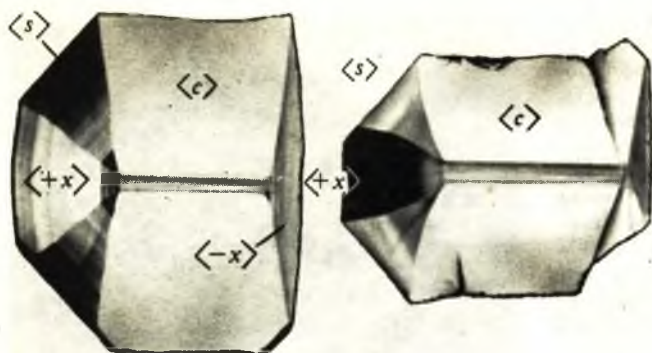


Рис. 6

Различные соотношения в плотностях дымчатой окраски (Д) в пирамидах роста (s) и ($+x$):

слева $D_{(s)} > D_{(+x)}$ и справа $D_{(s)} < D_{(+x)}$. Срез, параллельный плоскости (1010)

В обычных кристаллах синтетического кварца отмечаются незначительные ($\Delta n = 2-4 \cdot 10^{-5}$) колебания показателей преломления, связанные с неравномерностью распределения примесей в секторах и зонах роста [152]. Однако в настоящее время выращиваются и такие кристаллы, оптическая однородность которых не уступает лучшим природным образцам [28].

Прозрачность бесцветного синтетического кварца так же высока в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях, как и природного кварца. Заметная абсорбция света в ультрафиолетовой области начинает проявляться при длинах волн 200—250 нм (см. рис. 62), а в инфракрасной части спектра первая полоса поглощения, ближайшая к видимой области, обнаруживается при длинах волн 2,66—2,78 мкм. Сильное поглощение инфракрасного света фиксируется в области от 5 до 24 мкм. При больших значениях длин волн прозрачность кварца увеличивается, обнаруживая интенсивную полосу поглощения при 78 мкм.

В синтетическом дымчатом кварце фиксируются такие же, как и в природном, две дихроичные полосы поглощения в области 450 и 620 нм, связанные с поглощением света на подуровнях кислорода, ионизированного под воздействием облучения комплекса (AlO_4) [343]. В кристаллах, выращенных при температурах ниже 400° С в щелочных растворах, особенно на затравках, параллельных отрицательному ромбоэдру, фиксируется аномальный плеохроизм, выражающийся в изменении окраски от фиолетово-дымчатой до зеленовато-дымчатой при рассмотрении кристалла под определенным углом зрения [173]. Природа этого явления заключается в понижении симметрии кристалла при захвате не истинно-изморфной примеси гранями с пониженной собственной (плоскостной) симметрией по сравнению с группой симметрии кристалла. В кварце это проявляется в различном коэффициенте захва-

та примеси $Al^{3+} + R^+$ по трем кристаллографическим эквивалентным положениям кремния в элементарной ячейке структуры кристалла [157].

Спектр оптического поглощения в области 3 мкм является особенно характерным для кристаллов синтетического кварца. ИК-спектры кристаллов, содержащие неструктурную примесь, характеризуются в указанной области наличием широкой диффузной полосы, связанной с наличием в кварце молекулярной воды [79]. В кристаллах, выращенных в щелочных растворах и не содержащих неструктурную примесь, ряд полос поглощения (2130, 2218, 2330, 2490, 2580, 2670 и 3196 cm^{-1}) оказался обычным для кварца и отнесенным к обертонам. Эти полосы в спектрах различных образцов остаются практически неизменными. Другие же полосы поглощения характерны для синтетического кварца. Интенсивность их в зависимости от условий роста может заметно изменяться, но положение остается постоянным (табл. 10). Только ИК-спектры морioniнов из пегматитов и синтетического кварца, выращенного в щелочных растворах, практически не отличимы.

Полосы поглощения в ИК-спектрах кварца в интервале 3000—3600 cm^{-1} обычно связываются с ОН-дефектами в структуре кварца. Положение их варьирует в зависимости от «возмущающего» действия других примесных дефектов — алюминия, лития, натрия, калия и др. [284]. В природных условиях кварц кристаллизуется из растворов, содержащих различные примесные компоненты, состав которых так же, как и термобарические параметры изменяется во времени. Рост же кристаллов синтетического кварца происходит при неизменном составе раствора и термобарических параметрах кристаллизации. Это и обуславливает различие ИК-спектров природных и синтетических кристаллов.

Микротвердость кристаллов синтетического кварца оказалась идентичной микро-

Таблица 10

Сопоставление положений максимумов ИК-спектров природных и синтетических кристаллов кварца

Положение максимумов, см ⁻¹					
при температуре 20°С			при температуре жидкого азота		
природный кварц*	синтетический кварц		природный кварц*	синтетический кварц	
	из щелочных растворов	из фторидных растворов		из щелочных растворов	из фторидных растворов
—	—	—	3110	—	—
—	—	—	3350	3360	—
—	—	—	—	—	3370
—	—	—	3371	—	—
—	—	—	3396	—	—
3400	3400	—	3400	3400	—
—	—	3415	—	—	3405
—	—	—	3435	—	—
—	—	—	3440	—	—
3450	3450	—	—	3445	3445
—	—	—	3478	—	—
—	—	3495	—	—	3480
3500	—	—	3510	—	—
—	—	3530	—	—	3315
—	—	—	3520	—	—
3600	3590	—	3585	3585	3590
—	—	3640	—	—	3640
—	—	3670	—	—	3670
—	—	3690	—	—	3685

* По данным А. Кетса [284].

реже бесцветного, цитринового и дымчатого кварца, что уже само по себе свидетельствует о различиях в геологических и физико-химических условиях их образования. Поскольку аметисты отличаются от других окрашенных разновидностей кварца прежде всего типом центров окраски, кратко охарактеризуем их природу.

Уже давно было обращено внимание на то, что в отличие от дымчатого и цитринового кварца аметисты постоянно характеризуются повышенным содержанием железа (порядка 10^{-2} — $10^{-3}\%$). Спектр поглощения кристаллов близок к спектрам веществ, заведомо содержащих трехвалентное железо и имеющих аналогичный фиолетовый цвет. При отжиге (300 — 450°C) аметисты теряют окраску, которая, однако, полностью восстанавливается при ионизирующем облучении (доза 10^5 — 10^6p). Иногда при этом кристаллы приобретают дымчатый оттенок. Прокаливание при более высоких ($\sim 700^\circ\text{C}$) температурах приводит, как правило, к необратимому разрушению аметистовых центров окраски с превращением кристаллов в железистые цитрины. Эти факты позволили ряду исследователей высказать предположение о связи аметистовой окраски с вхождением в кварц трехвалентного железа [62]. Высказывались и другие точки зрения, но именно это предположение было позднее однозначно доказано при искусственном выращивании аметистов и их изучении. Хотя детали строения центров аметистовой окраски остаются окончательно невыясненными, в целом установлено, что он образуется вследствие замещения Si^{4+} в дефектных тетраэдрах трехвалентным железом с привлечением в качестве зарядового компенсатора ионов щелочных металлов или протона. Под воздействием ионизирующего облучения образуется ион Fe^{4+} , который и является центром аметистовой окраски [145, 278].

Дымчатая и цитриновая (радиационная) окраски кристаллов кварца являются, как известно [261], результатом возникновения под действием ионизирующего облучения дырочных парамагнитных центров, локализованных на дефектных тетраэдрах, в которых Si^{4+} замещен Al^{3+} . При этом в случае возникновения дымчатого центра недостающий заряд компенсируется ионами щелочных металлов (Na^+ , Li^+), а при формировании цитринового центра — щелочным ионом и расположенным рядом с ним протоном [157].

Специфичность условий образования аметиста была выявлена при рассмотрении основных геологических и минералогических особенностей нахождения

твердости природного кварца и аналогичным образом зависит от кристаллографического направления [52]. В пластинках, ориентированных параллельно и перпендикулярно оси L_3 , она оказалась равной соответственно 1600 — 1800 и 1400 кгс/мм². Плотность синтетического кварца, не содержащего неструктурную примесь, также отличается от плотности природного кварца. Наличие неструктурной примеси несколько понижает плотность кварца.

Другие физические свойства синтетического и природного кварца, имеющие сугубо техническое значение (пьезоэлектрические и упругие константы, электрические и радиофизические параметры и т. п.), также практически не отличимы.

Аметист

Пурпурно-фиолетовый аметист является самой ценной разновидностью ограночного кварца. Популярность аметиста не уменьшается с древнейших времен, а истощение природных месторождений постоянно повышает его стоимость. В природе аметисты встречаются значительно

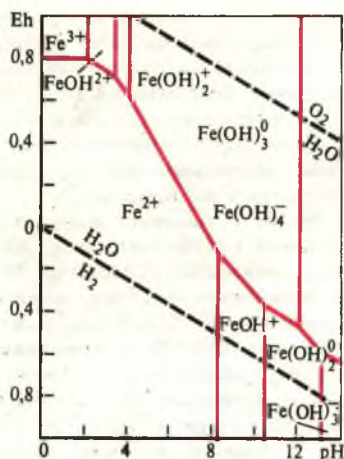


Рис. 63

Равновесные соотношения между различными формами железа в водных растворах [99]

их в природе [10, 15]. Выяснилось, что аметисты в природе кристаллизовались из кремне- и железосодержащих растворов с близонейтральными значениями pH и обязательным высоким окислительным потенциалом, обеспечивающим нахождение железа в трехвалентной форме. Именно в таких растворах не происходит формирование потенциальных центров дымчатой и цитриновой окрасок, обязательных для кристаллов, образующихся в щелочных растворах даже с ничтожной концентрацией алюминия [10].

Наиболее вероятной формой переноса трехвалентного железа в близонейтральных растворах является комплекс $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ [99], который обладает большой склонностью к агрегации и образованию коллоидных частиц, что хорошо подтверждается присутствием включений окислов и гидроокислов по зонам роста кристаллов аметиста. Однако вместе с этим перенос железа в трехвалентной форме может осуществляться при соответствующих значениях Eh (рис. 63) в виде простого иона Fe^{3+} (сильнокислые растворы) и гидроксо-комплексов $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (умеренно кислые растворы) и $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (сильнощелочные растворы). Это и предопределяет возможность искусственного выращивания кристаллов аметиста в широком (в отличие от природных условий) диапазоне кислотности-щелочности растворов.

Первые упоминания о получении синтетического кварца с аметистовой окраской появились в конце 40-х и начале 50-х годов [213, 380]. Такие кристаллы были выращены на ромбодрических затравках

путем изотермической перекристаллизации кварцевого стекла в растворе сложного состава, составленного из метасиликата натрия концентрацией 50 г/л и бифторида калия концентрацией 125 г/л при температуре 360° С и давлении ~100 МПа. Незначительный нарост бесцветного кварца под воздействием рентгеновских лучей приобрел аметистоподобную окраску, которую авторы указанных работ были склонны связывать с вхождением в кварц марганца, могущего поступать в раствор за счет коррозии внутренних стенок автоклава. Эти результаты были в какой-то степени случайными, и опыты не получили дальнейшего развития из-за бесперспективности применяемого в то время самого метода выращивания кристаллов кварца в изотермических условиях. Однако благодаря им был установлен факт появления аметистовой окраски в синтетических кристаллах кварца под воздействием ионизирующего (рентгеновского) облучения, хотя причины появления и природа ее оставались невыясненными.

Впервые относительно крупные кристаллы аметиста удалось получить Л. И. Циноберу и Л. Г. Ченцовой [174]. Ими было показано, что аметист можно выращивать обычным гидротермальным методом температурного перепада подобно бесцветным кристаллам кварца, но в качестве растворителя следует использовать сильнощелочные водные растворы карбоната калия и обязательно в присутствии железа. Рост кристаллов осуществлялся на затравках, параллельных граням положительного (R) и отрицательного (r) ромбоздров. Однозначно было установлено, что аметистовая окраска так же, как в природных кристаллах, связана со структурным вхождением в кварц железа, носит радиационный характер и проявляется под воздействием ионизирующего облучения. При этом наиболее интенсивно в фиолетовый цвет окрашивается пирамида роста <R>. Пирамида роста пинакоида <<с> и косые срезы окрашиваются в этих условиях в первично бурый или зеленый цвета.

Дальнейшие исследования, проведенные уже с учетом полученных данных об определяющем влиянии на формирование потенциальных центров аметистовой окраски [10, 15] окислительной обстановки, привели к разработке двух способов выращивания густоокрашенных аметистов с использованием как сильнощелочных калиевых растворов [352], так и ранее не применявшихся для этих целей близонейтральных растворов фторида аммония [351].

Выращивание кристаллов первым способом осуществляется в растворах карбо-

ната или гидроокиси калия концентрацией от 0,3 до 1M при температуре от 300 до 500° С и давлениях до 170 МПа [352]. Верхняя температура кристаллизации ограничивается температурной устойчивостью потенциальных центров аметистовой окраски. Рост кристаллов может проводиться на затравочных пластинках, ориентированных параллельно отрицательному (*r*-затравки) и положительному (*R*-затравки) ромбоэдрам. Однако предпочтительнее выбор *r*-затравок, поскольку они характеризуются более высокими скоростями роста, чем *R*-затравки, а выращенные на них кристаллы обладают аномальным плеохроизмом, обычным и ценным в природных аметистах (рис. 64, 65).

Самым важным в усовершенствованном способе было то, что в раствор стали дополнительно вводить окислители (такие как азотнокислый литий и т. п.), обеспечивающие нахождение практически всего растворенного железа в трехвалентной форме. Согласно диаграмме (см. рис. 57) наиболее вероятной формой его переноса в таких условиях является отрицательно заряженный комплекс $Fe(OH)_4^-$. Введение окислителей позволяет увеличить интенсивность аметистовой окраски и в значительной степени избавиться от дымчатого оттенка. Но тем не менее, этот оттенок иногда в кристаллах все-таки проявляется. Избавиться от него можно путем осторожного отжига кристаллов, поскольку температурная устойчивость радиационных центров дымчатой окраски ниже, чем аметистовой [173]. Кроме того, уменьшить концентрацию центров дымчатой окраски в аметистах можно за счет использования шихтового кварца высокой относительной примеси алюминия чистоты, поскольку именно он является основным источником алюминия в кристаллообразующей системе [113].

Обычно кристаллы аметиста, выращенные в сильнощелочных растворах, имеют уплощенную форму с преобладающим развитием граней ромбоэдров (*r* или *R* в зависимости от выбранной затравки) и гексагональной призмы, хотя могут быть получены и удлиненные вдоль оси кристаллы (рис. 66). Габитус кристаллов обусловлен как ориентировкой и формой затравочной пластины, так и соотношением скоростей роста ограничивающих его граней. Эти соотношения в общем такие же, как и при росте обычных кристаллов кварца в сильнощелочных средах: грани призмы практически не растут, а скорости роста граней отрицательного ромбоэдра V_r выше скоростей роста граней положительного ромбоэдра

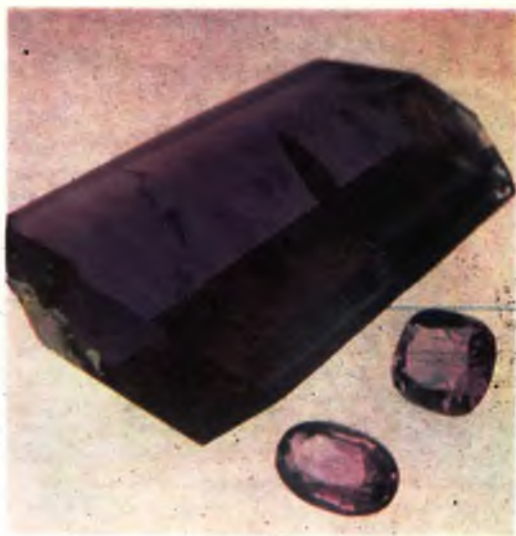


Рис. 64

Кристалл аметиста, выращенный на *r*-затравке в сильнощелочных калиевых растворах, и ограниченные из него камни



Рис. 65

Пластина синтетического дихроичного аметиста, выращенного на *r*-затравке в сильнощелочных калиевых растворах. В наросшем слое видны двойниковые вроски (конусы) пирамиды $\langle R \rangle$. Срез ZY

V_r . Это приводит к тому, что наросший слой кристалла практически полностью сложен (по обе стороны затравки) пирамидами роста $\langle r \rangle$ (в случае *r*-затравки) или $\langle R \rangle$ (в случае *R*-затравки). В срезах,



Рис. 66

Друза аметиста, выращенная в сильнощелочных калиевых железосодержащих растворах

поперечных граням основных ромбоэдров, отчетливо проявляется секториально-зональное строение кристаллов. Сектора роста пирамид $\langle r \rangle$ и $\langle R \rangle$, так же как и в природных кристаллах, различаются благодаря относительно более плотной аметистовой окраске в пирамидах роста $\langle R \rangle$, обусловленной большим коэффициентом захвата примесного железа гранью $\{R\}$; зональность же связана с чередованием зон с различной интенсивностью окраски внутри секторов роста в связи с нестабильностью условий кристаллизации.

По данным Е. М. Цыганова, Ж. И. Новожилова, Л. И. Цинобера [176], грани ромбоэдров покрыты вициналями в виде асимметричных бугров роста, причем склоны их на гранях положительного ромбоэдра более рельефны и осложнены мелкими полисинтетическими бразильскими двойниками. Аксессуары роста на гранях гексагональной призмы имеют сложное полигональное строение. На гранях отрицательного ромбоэдра отмечаются дофинейские двойники роста. Они имеют веретенообразную форму, вытянуты вдоль оси Z кристалла и хорошо просматриваются, благодаря характерным углублениям на поверхности основной грани отрицательного ромбоэдра (см. рис. 65). Возникновение таких углублений связано с относительно меньшей скоростью роста грани $\{R\}$ по сравнению с гранью $\langle r \rangle$. Размер дофинейских двойниковых вростков достигает 9×6 мм и по мере роста кристалла

увеличивается вплоть до замещения почти по всей первичной грани малого ромбоэдра. Дофинейские двойники зарождаются на механических включениях и в основном в ранних зонах роста у затравки, хотя наблюдаются случаи возникновения их в более поздних зонах. Характерно, что дофинейские двойниковые вростки $\langle R \rangle$ сами подвержены бразильскому двойникованию.

Многочисленные бразильские двойники отмечаются в кристаллах аметиста, выращенных на затравках, ориентированных параллельно положительному ромбоэдру. Такие двойники в случае правого кварца представляют собой тонкие пластинчатые вростки левого кварца, ориентированные параллельно плоскостям (0111) и (1001) основного кристалла, и отчетливо выявляются травлением кристаллов в 35%-ном растворе HF, а также при оптических и электронномикроскопических исследованиях [9,177].

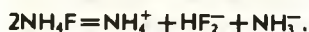
В кристаллах аметиста, особенно выращенных на R -затравках и характеризующихся наиболее плотной аметистовой окраской, часто наблюдаются трещины — секущие, отслаивания и перистые [176]. Секущие трещины (если они проявлены в нарощем слое по одну сторону от затравки) образуют относительно правильную систему и проходят параллельно какой-либо грани гексагональной призмы или пересекают кристалл почти перпендикулярно оси X . В тех случаях, когда трещины рвут нарощий слой по обе стороны от затравки, они образуют характерную ромбоэдрическую сетку. Появление секущих трещин связывается с возникновением в кристалле внутренних напряжений. Трещины отслаивания наблюдаются на границе затравки — нарощий слой; это связано с существованием напряженного поверхностного слоя на затравке, возникающего в процессе выпиливания ее из кристалла. Перистые трещины имеют, как правило, небольшие размеры и образуют звездчатые скопления. Они приурочены к приповерхностной части кристаллов и связаны с формированием дофинейских двойников в вершинах крупных бугров роста.

Распределение окраски в кристаллах аметиста, выращенных в сильнощелочных калиевых растворах, характеризуется заметной неоднородностью [176]. Наиболее четко проявляется неоднородность, обусловленная различными коэффициентами захвата примеси структурного железа гранями отрицательного $K_{Fe^{3+}}^r$ и положительного $K_{Fe^{3+}}^R$ ромбоэдров. Поскольку $K_{Fe^{3+}}^R > K_{Fe^{3+}}^r$, то и плотность окраски в пирамиде роста положительного ромбоэдра, как уже

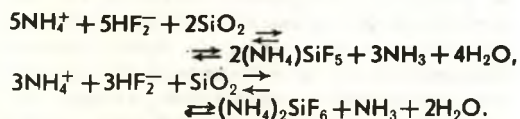
отмечалось, выше, чем в пирамиде роста отрицательного ромбоэдра. Такая неоднородность проявляется очень четко в кристаллах, подверженных дофнейскому двойникованию. Другой тип неоднородности связан с меньшей плотностью окраски во вростках бразильских двойников. В пирамидах $\langle R \rangle$ отмечается, кроме того, еще очень тонкая неоднородность в виде волокон с различной интенсивностью окраски, ориентированных примерно в направлении роста грани $\{R\}$. Причины появления этой неоднородности еще не установлены.

Другой способ выращивания кристаллов аметиста основан на использовании в качестве растворителя водных растворов фторида аммония [351]. Кварц в таких растворах при повышенных температурах и давлениях характеризуется растворимостью, близкой к растворимости в эквимолярных содовых растворах. Температурный коэффициент растворимости имеет положительное значение и с ростом температуры и концентрации раствора увеличивается [12].

В отличие от фторидов щелочных металлов, фторид аммония в водных растворах заметно разлагается по схеме:



Причем с ростом температуры эта реакция существенно смещается вправо. Наличие в растворе ионов NH_4^+ и HF_2^- приводит к повышению растворимости кварца, благодаря образованию хорошо растворимых комплексных соединений типа пента- и гексафторсиликатов аммония



Обратимый характер этих реакций обуславливает возможность применить для выращивания кристаллов кварца в этих растворах метод температурного перепада. Вместе с этим в растворах NH_4F относительно интенсивно происходит растворение окисного и закисного железа с накоплением его в растворе преимущественно в трехвалентном состоянии, необходимом для формирования в кристаллах потенциальных центров аметистовой окраски.

Применение в качестве растворителя водных растворов фторида аммония исключает возможность образования в кварце потенциальных Al-щелочных центров дымчатой окраски. При изоморфном вхождении алюминия в кварц в последнем в этом случае формируются Al-водородные центры, которые в видимой части спектра

кристаллов, подверженных ионизирующему облучению, не проявляются.

Выращивание кристаллов аметиста в растворах фторида аммония осуществляется подобно тому, как это имеет место при выращивании кристаллов кварца и его окрашенных разновидностей в щелочных растворах. Рост кристаллов может проводиться при концентрации растворов 5—30% NH_4F в широком диапазоне температур (210—500°C) и давлений (2—100 МПа). При этом захват примеси структурного железа, образующего потенциальные центры аметистовой окраски, осуществляется не только гранями основных ромбоэдров, как это имеет место в щелочных растворах, но и базисным и близкими к нему по ориентировке срезам.

Вхождение структурного железа в кристаллы, растущие в растворах фторида аммония на затравках такого среза, происходит вследствие того, что базисная поверхность растет не как истинная грань, а по типу регенерации, покрываясь многочисленными мелкими трехгранными пирамидами с ориентировкой граней, соответствующей тригональной дипирамиде (см. рис. 62). Однако скорость роста ее при этом, так же как и у кристаллов, растущих в щелочных растворах, резко преобладает над скоростью роста всех других граней.

При выращивании кристаллов аметиста в растворах фторида аммония железо вводится в систему не в виде металла, а в виде его окисных или гидроокисных соединений. Это связано с тем, что при взаимодействии металлического железа с раствором фторида аммония выделяется водород, создающий в системе восстановительную обстановку, которая препятствует переходу железа в трехвалентное состояние и формированию в кристаллах потенциальных центров аметистовой окраски, которая проявляется также после их ионизирующего облучения.

Для получения кристаллов с плотной аметистовой окраской во всем объеме нарощего слоя в растворе необходимо также добавлять некоторое количество (до 3 г на литр раствора) щелочных ионов, особенно лития, предохраняющих потенциальные центры аметистовой окраски от теплового разрушения во время роста в автоклаве. В отсутствии щелочного иона роль зарядового компенсатора при замещении четырехвалентного кремния в кварце трехвалентным железом выполняет ион водорода. Такой центр весьма неустойчив к тепловому воздействию и необратимо разрушается при длительном выдерживании в автоклаве даже при температуре 250—300°C.



Рис. 67

Кристаллы аметиста, выращенные во фторидных растворах на затравках, параллельных базисной поверхности:

вверху — затравки изометричной формы; внизу — затравки, удлиненные в направлении оси X (кристалл справа) и оси Y (кристалл слева) и ограненные камни

Выращивание кристаллов аметиста во фторидных растворах проводится главным образом на затравочных пластинках, параллельных базисной поверхности и вытянутых по осям Y (yz-срезы), и X (zx-срезы). Этим, собственно, и определяется внешний облик кристаллов, поскольку рост их осуществляется в основном за счет регенерации базисной поверхности и роста граней {+x} и {S}. Скорости роста положительно-

го {R} и отрицательного {r} ромбоэдров весьма незначительные и измеряются соответственно первыми тысячными и сотыми долями миллиметров в сутки. В случае роста кристаллов на затравках zx-срезов базисная поверхность стремится к выклиниванию, и кристалл ограняется поверхностями основных ромбоэдров (рис. 67). Если же исходными затравками служили yz-срезы, то базисная поверхность, наоборот, несколько увеличивается за счет разрастания кристалла в направлении оси {+x}. Это связано со значительным (в 10—15 раз) превышением скорости роста грани {+x} над скоростью роста грани {—x}.

Заметное влияние на изменение соотношений скоростей роста различных граней оказывает степень пересыщения раствора кремнеземом и температура кристаллизации. Так, при 250°C с уменьшением температурного перепада (т. е. пересыщения раствора кремнеземом) от 40 до 10°, отношение скоростей роста грани V_c к грани V_{+x} изменяется от 3,5 до 2. При температуре кристаллизации 390°C, давлении порядка 50 МПа и скорости $V_c = 0,83$ мм/сут отношение V_c/V_{+x} составляет всего лишь 1,3.

Морфология поверхностей граней кристаллов аметиста из фторидных сред существенно отличается от морфологии поверхностей граней кристаллов, выращенных в щелочных растворах, причем наибольшие различия проявляются как раз в самой быстрорастущей базисной поверхности. Эта поверхность у кристаллов из фторидных растворов во всем исследованном интервале параметров покрыта мелкими (от сотых долей до первых миллиметров) примыкающими друг к другу трехгранными пирамидками с ориентировкой граней, соответствующей тригональной дипирамиде. Подобное строение базисной поверхности кристаллов, указывающее на регенерационный характер ее роста, сохраняется на протяжении всего цикла выращивания. И только в условиях недостатка кремнезема в растворе наблюдается вырождение поверхности с образованием так называемых «проколов».

В щелочных средах, как известно [89], поверхность базиса развивается как истинная грань, образуя рельеф типа «булыжной мостовой». Отмечаются также различия в вициналях на гранях ромбоэдров и гексагональной призмы. На гранях положительного ромбоэдра кристаллов из фторидных растворов образуются акцессории роста в виде трехгранных пирамидок в отличие от овальных конусовидных акцессорий, возникающих в щелочных средах. Для гра-

ней призмы кристаллов из фторидных растворов характерна штриховка, параллельная ребру между гранями $\{m\}$ и $\{r\}$, и никогда не проявляются полигональные акцессории роста, характерные для граней призмы кристаллов, выращенных в щелочных средах.

Кристаллы, выращенные во фторидных и щелочных растворах, существенно различаются не только внешней морфологией, но и внутренним строением. В них отсутствует полихромия. Все пирамиды роста окрашены в фиолетовый цвет. Максимальной интенсивностью окраски обладают также пирамиды роста ромбоэдров. Затем следуют пирамиды роста тригональных дипирамид, и практически неокрашенными остаются пирамиды роста тригональных призм.

При отжиге (температура 600—700°C) фиолетовая окраска кристаллов полностью исчезает, они мутнеют, приобретая белый опалесцирующий цвет. Изменение помутнения в пирамидах роста имеет противоположную тенденцию по сравнению с изменением плотности окраски, вызываемой структурным вхождением железа. По плотности опалесцирующей окраски можно судить о коэффициенте захвата «неструктурной примеси», которая представлена в основном, как свидетельствуют данные ИК-спектроскопии, адсорбированным маточным раствором. Наибольшее количество такой примеси захватывается гранями $\{S\}$ и $\{-x\}$, несколько меньше — гранью $\{+x\}$ и менее всего гранями $\{r\}$ и $\{R\}$. В окрашенных и отожженных кристаллах аметиста в нарощем на базисной затравке слое наблюдается проявленная в той или иной степени струйчатость, ориентированная в направлении оси L_3 .

Физические свойства синтетических и природных аметистов практически не отличаются. Это относится в первую очередь к таким основным диагностическим константам, как показатель преломления, двупреломление, твердость и плотность кристаллов. То же можно сказать и об их окраске, причем благодаря разработке двух различных способов выращивания аметиста (при соответствующем варьировании условиями роста) можно получать кристаллы с любой плотностью окраски и оттенками, характерными для природных образцов — от пурпурно-фиолетовых до сине-фиолетовых. При выборе соответствующих условий кристаллизации можно получать кристаллы с различным характером распределения окраски — равномерным, зонально-секториальным, струйчатым, пятнистым и др. Обычные спектры поглощения в видимой и близких ультрафиоле-

$D, \text{см}^{-1}$

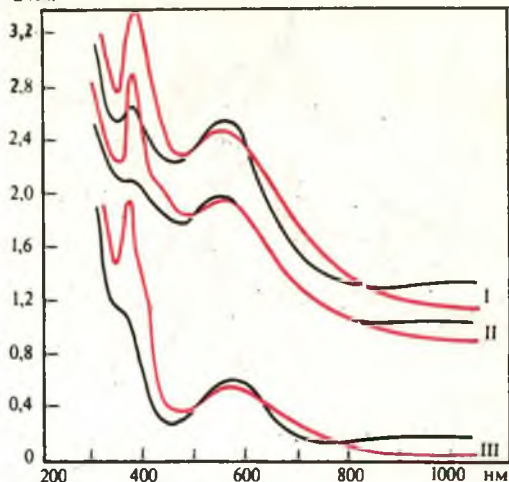


Рис. 68

Спектры оптического поглощения кристаллов аметиста в ультрафиолетовой и видимой областях.

Пластины x -срезы. Красная линия — необыкновенная волна, черная — обыкновенная. I — природный аметист; II — аметист, выращенный во фторидных растворах; III — аметист, выращенный в сильнощелочных растворах. Интенсивность окраски всех образцов близкая. Значения D указаны для обр. III

товой и инфракрасной областях (220—1200 нм) для кристаллов, выращенных в сильнощелочных калиевых и близкнейтральных фторидных растворах, приведены на графике (рис. 68). Аналогично природным аметистам спектры синтетических кристаллов характеризуются четырьмя полосами поглощения с максимумами 270, 360, 540 и 950 нм, среди которых полосы 360 и 950 нм обладают соответственно нормальным ($D^{360} > D^{950}$) и аномальным ($D^{950} < D^{360}$) дихроизмом.

В кристаллах аметиста, выращенных в сильнощелочных калиевых растворах, как правило, проявляется аномальный плеохроизм [109]. Особенно отчетливо он заметен в r -кристаллах и характеризуется изменением густого красновато-фиолетового цвета в бледно-сиреневый при рассмотрении образца под различными углами зрения, вращении его вокруг оси, перпендикулярной к грани g . Природа этого явления связана с неравномерностью заселения примесными ионами Fe^{3+} трех эквивалентных положений кремния в элементарной ячейке кварца, что было однозначно доказано с помощью метода ЭПР [145, 278]. Особенно отчетливо аномальный плеохроизм проявляется в кристаллах, росших гранями основных ромбоэдров, так как последние обладают пониженной симметрией относительно всей структуры кварца.

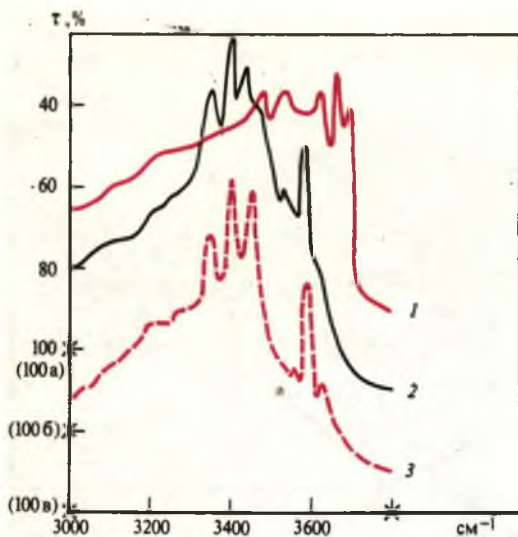


Рис. 69

Спектры оптического поглощения аметиста в ИК-области.

Синтетические кристаллы: 1 — выращенные во фторидных растворах; 2 — выращенные в щелочных растворах; 3 — природный аметист. Кривые 2 и 3 смещены по оси ординат соответственно на 20 и 40% ниже начала отсчета координат кривой 1

В кристаллах, выращенных на базисных затравках в близонейтральных фторидных растворах, подобное явление не отмечается, поскольку захват примесных ионов Fe^{3+} в этом случае осуществляется, как было показано выше, регенерирующими симметрично расположенными гранями тригональной дипирамиды.

Подобно природным кристаллам, синтетические аметисты при нагревании обесцвечиваются и под действием ионизирующей радиации могут вновь восстановить первоначальную окраску. Плотность окраски в кристаллах, выращенных в щелочных растворах, начинает медленно понижаться с малой скоростью уже при температуре $200^{\circ}C$. С повышением температуры скорость обесцвечивания заметно возрастает, достигая максимума при $450^{\circ}C$ [109]. Окраска аметиста из близонейтральных фторидных растворов характеризуется более высокой устойчивостью: так при выдерживании кристаллов в течение 160 сут при температуре $330^{\circ}C$ окраска их все еще сохранялась, хотя интенсивность ее и уменьшалась примерно в 2 раза.

Удивительное сходство обнаруживают также ИК-спектры поглощения кристаллов природных аметистов и синтетических, выращенных в щелочных калиевых растворах, в области $3000-3700\text{ см}^{-1}$ (рис. 69, 1, 2, 3). Такие спектры характери-

зуются довольно широкой диффузной (за счет присутствия молекулярной воды) полосой с максимумом 3400 см^{-1} , в которой при температуре жидкого азота отчетливо разрешаются валентные колебания различных OH-групп при $3350, 3400$ и 3585 см^{-1} [14]. Иначе проявляют себя ИК-спектры в указанной области кристаллов аметиста, выращенных в близонейтральных фторидных растворах (см. табл. 12). Для них характерна еще более глубокая диффузная полоса, а в области $3600-3700\text{ см}^{-1}$ наблюдаются три необычно узкие полосы поглощения при $3640, 3670, 3690\text{ см}^{-1}$ (рис. 69, 1). При температуре жидкого азота ИК-спектры кристаллов изменяются мало: наблюдаются заострения, небольшой сдвиг и расщепление полос в области $3400-3600\text{ см}^{-1}$; положение и ширина полос в области $3600-3700\text{ см}^{-1}$ остаются почти без изменений.

Цитрин

Цитрин, так же как и аметист, относится к одной из наиболее ценных разновидностей ограночного кварца. Он получил свое название благодаря приятному золотисто-лимонному цвету, который может иметь различные оттенки — дымчатый, слабо-зеленоватый, бурый, медовый и оранжевый. Первичноокрашенный цитрин встречается довольно редко. Обычно он обнаруживается в тех же месторождениях, в которых присутствует аметист; находят его также в хрусталеносных пегматитах и гидротермальных жилах. Особой известностью пользуются цитрины из Бразилии (штаты Минас-Жерайс, Гояс и Риу-Гранди-ду-Сул); Уругвая, СССР, США (штат Северная Каролина) и Малагасийской республики.

Наибольшей ювелирной ценностью обладают камни густого желто-оранжевого цвета (сорт «мадера»), получаемые обычно путем отжига аметиста ($450-500^{\circ}C$) или мориона ($300-400^{\circ}C$). Такие цитрины обладают наибольшей свето- и термоустойчивостью. Значительно менее ценны цитрины желтого цвета с зеленоватым оттенком и весьма нестойкие к дневному свету и температурному воздействию. Они полностью выцветают при нагревании до $200^{\circ}C$. Различия в свето- и термоустойчивости природных цитринов и разнообразие их оттенков связаны с различной природой их окраски [139]. Среди первичноокрашенных цитринов выделяются железистые цитрины, подобные по своим спектральным характеристикам и спектрам ЭПР цитринам, полученным путем отжига аметистов. Окраска таких цитринов обусловлена присутствием в них примеси главным

образом трехвалентного железа (концентрации Fe_2O_3 достигают сотых долей процента [62]), находящегося в структуре кварца в тетраэдрических междуузельных положениях. Спектр оптического поглощения железистых цитринов подобен спектру зольей гидроокислов железа.

Другой тип природных цитринов, согласно данным М. И. Самойловича и др. [139], связан с образованием в структуре кварца «дефектных» тетраэдров, в которых ионы четырехвалентного кремния замещены ионами трехвалентного алюминия, а зарядовые ионы-компенсаторы представлены одновременно Li^+ и H^+ . Под воздействием ионизирующего облучения на таких «дефектных» тетраэдрах возникают дырочные парамагнитные центры, подобные центрам дымчатой окраски. Но в отличие от них ионы-компенсаторы не отходят от дефектного тетраэдра, оказывая возмущающее действие на энергетические уровни центра. Это приводит к смещению полосы поглощения 450—460 нм, характерной для дымчатого кварца, в более коротковолновую область — 390—410 нм (рис. 70); положение максимума полосы поглощения в области 620 нм не изменяется. Это в целом и дает результирующую желтую окраску кристаллов [139].

Третий тип цитринов связан с получением их путем отжига морионов [114]. Такие цитрины обладают особенно красивыми оттенками, обнаруживают высокую устойчивость к воздействию дневного света и обесцвечиваются при температуре 400—500°C. Наличие различных оттенков в них объясняется неполным разрушением при отжиге других присутствующих в кристалле центров окраски, в частности аметистовой и дымчатой. Возникновение цитриновой окраски в этом случае объясняется следующим образом. В морионах, в отличие от других разновидностей дымчатого кварца, помимо обычных центров дымчатой окраски присутствуют электронно-дырочные центры, возникающие на дефектах непримесного характера типа вакансий и дивакансий кислорода и кремния, т. е. на участках с неупорядоченной структурой. С этими центрами связаны полосы поглощения в УФ-области при 200, 220, 230 и 250 нм. При нагревании морионов до 300°C центры дымчатой окраски обесцвечиваются, но еще сохраняется поглощение в ультрафиолетовой и голубой частях спектра, связанное с непримесными электронно-дырочными центрами, обуславливающими результирующую цитриновую окраску кристаллов.

Среди синтетических цитринов, аналогично природным, по характеру красящих

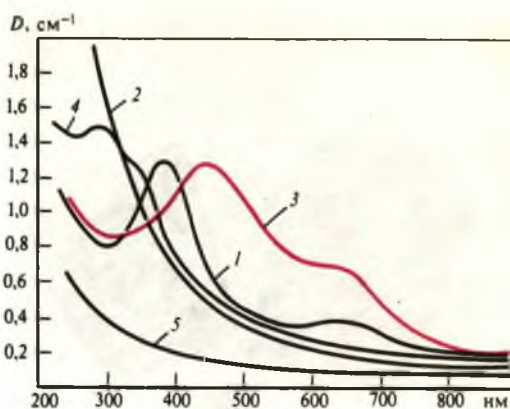


Рис. 70

Спектры оптического поглощения цитринов в ультрафиолетовой и видимой областях.

1 — цитрин, полученный при γ -облучении природного среднего и низкотемпературного бесцветного кварца (доза облучения 10^7 р); 2 — цитрин, полученный при отжиге природного мориона при температуре 400°C; 3 — исходный морион; 4 — синтетический «железистый» цитрин; 5 — бесцветный кварц

центров выделяются две разновидности. В одной из них окраска имеет радиационный характер, а в другом — обусловлена присутствием хромофорной примеси железа.

Синтетический кварц, приобретающий цитриновую золотисто-желтую окраску под воздействием ионизирующего облучения, был описан М. О'Донохом [344]. Этот цитрин характеризуется плотностью $2,651 \text{ г/см}^3$, показателями преломления $n_o = 1,553$ и $n_e = 1,544$ и содержит мелкие включения эгирина. Сведений об условиях его получения не приводится.

Появление бледной цитриновой окраски под воздействием гамма-облучения (доза 10^6 р, источник Co^{60}) наблюдается в кристаллах синтетического кварца, содержащих обильную неструктурную примесь. Возникновение ее связывается с образованием под действием ионизирующего облучения электронно-дырочных центров на дефектах непримесного характера, приводящих к повышению поглощения в УФ-области спектра. В качестве ограниченного сырья такие цитрины, по-видимому, не используются, поскольку окраска их слишком бледна и непривлекательна.

Широкую известность на ювелирном рынке приобрели синтетические цитрины, окраска которых связана с наличием хромофорной примеси трех- и в меньшей мере двухвалентного железа. Такие кристаллы по своим физическим свойствам и ювелирным качествам могут быть ближе всего сопоставлены с природными железистыми



Рис. 71

Кристаллы синтетического цитрина и ограненные из них камни:

вверху — буровато- и красновато-желтые; внизу — золотистые

стыми цитринами (и в том числе полученными при отжиге природного аметиста).

Выращивание железистых цитринов, обладающих исключительно высокой устойчивостью к воздействию света, осуществляется в растворах карбоната калия концентрацией 0,3—1 М на пинакоидальных и близких к ним по ориентировке затравках. Температуры и давления могут варьировать в довольно широких пределах соответственно от 300°C и 40 МПа до 370°C и 180 МПа. Для получения кристаллов

высокого качества в системе, так же как и при выращивании аметистов, должна быть создана такая окислительная обстановка, которая бы обеспечивала нахождение растворенного железа преимущественно в трехвалентной форме. Периодически, вероятно, такие условия самопроизвольно возникали в опытах А. А. Боллмэна [199] при выращивании кристаллов в одномолярном растворе карбоната калия при температуре 370°C и давлении порядка 180 МПа. Во всяком случае, в полученных им кристаллах наблюдалось чередование зон зеленого и желтого цвета, имеющих соответственно полосы оптического поглощения в области 0,7 мкм (характерно для закисного железа) и в УФ-области (характерно для окисного железа). А. А. Боллмэн полагал, что необходимым условием для внедрения ионов двух- и трехвалентного железа в кварц является присутствие других примесных компонентов, выполняющих роль зарядовых компенсаторов. Такую роль ионов-компенсаторов он приписывал бериллию и марганцу, поступившим в раствор при коррозии корпуса стального автоклава. Однако условия стабильного получения кристаллов желтого цвета им сформулированы не были.

Желтые с различными оттенками кристаллы кварца можно получить при выращивании в водном растворе 0,5н K_2CO_3 при температуре кристаллизации 340°C, температурном перепаде 50°C, степени заполнения автоклава 70% (давление порядка 70—80 МПа) и добавлении в систему различных элементов — железа, кобальта, никеля, ванадия, марганца и меди [290]. Важное значение при этом имеет форма вводимого соединения. В частности, лучшие результаты были получены в тех случаях, когда в автоклав добавляли карбонаты и гидроокислы железа, марганца и хрома, а не их окислы. Небольшие добавки таких соединений, как бихромат калия, перманганат калия и пятиокись ванадия, практически полностью прекращали рост кварца. Хотя авторы и полагают, что именно перечисленные выше элементы определяют желтую окраску кристаллов, это нельзя считать окончательно доказанным, поскольку специальных спектро-химических и физических исследований кварца не проводилось. Представляется вероятным, что и здесь решающее значение на формирование цитриновой окраски имело вхождение в кварц не специально добавляемых в автоклав примесных элементов, а ионов трехвалентного железа.

Наиболее существенные результаты при выращивании железистых цитринов получили В. Е. Хаджи и Г. В. Решетова [286].

Согласно разработанному ими способу, выращивание крупных кристаллов цитринов, отвечающих самым высоким ювелирным требованиям, можно осуществить также в растворах карбоната или гидроокиси калия, но с обязательным добавлением в систему окислителя. Лучшие по качеству выросшего слоя и окраске кристаллы были получены при добавлении в исходный раствор азотнокислого лития. Масса отдельных кристаллов достигала нескольких килограммов (рис. 71). Соотношение скоростей роста отдельных граней в общих чертах остается таким же, как и у обычных бесцветных кристаллов кварца. Поэтому внешняя морфология их практически не отличается и зависит от формы и размеров выбранной затравочной пластины.

Окраска цитринов в зависимости от количества легирующих добавок и окислителя может меняться от светлой золотисто-желтой до густой желтой с оранжевым или красноватым оттенком. Кристаллы, подобно другим разновидностям синтетического кварца, имеют отчетливое секториально-зональное строение, выявляемое благодаря различной плотности цитриновой окраски в различных секторах и зонах роста (рис. 72). Наиболее плотноокрашенными являются пирамиды роста тригональных положительной $\langle +x \rangle$ и отрицательной $\langle -x \rangle$ призм, относительно менее интенсивно окрашена пирамида роста пинакоида $\langle c \rangle$ и, как правило, бесцветны (или имеют очень бледную окраску) пирамиды роста отрицательного $\langle r \rangle$ и положительного $\langle R \rangle$ ромбоэдров.

Введение окислителей в систему $K_2O - CO_2 - SiO_2 - H_2O - Fe$ при выращивании цитринов применили также Д. Рыкл и К. Благи [357]. В частности, ими было показано, что вырастить цитрины с различной интенсивностью окраски можно в растворе $0,5n K_2CO_3$ на пинакоидальных затравках при температуре кристаллизации $305^\circ C$, температурном перепаде $45^\circ C$ и степени заполнения автоклава 67,1% при добавке в систему порошка или стружки металлического железа и перекиси водорода. Интенсивность окраски обнаруживает отчетливую зависимость не только от количества введенного окислителя, но и от скорости роста кристаллов (табл. 11).

Характерно, что цитриновая окраска возникла только в тех случаях, когда в уплотняющих устройствах использовалась медь. Содержание железа в цитринах достигало $10^{-2}\%$. Отмечалась также повышенная концентрация меди ($10^{-1} - 10^{-2}\%$).

Спектры ЭПР и оптического поглощения синтетических железистых цитринов указывают на то, что окраска их обусловлена



Рис. 72

Характер распределения окраски в кристаллах цитрина, бурого и зеленого кварца. Срез, параллельный плоскости $(10\bar{1}0)$

вхождением в структуру кварца ионов Fe^{3+} , находящихся в тетраэдрических междузельных положениях $[140]$. В этом отношении синтетические железистые цитрины неотличимы от таковых природных, а также полученных путем отжига кристаллов аметиста. Однако по спектрам поглощения в ИК-области ($3000 - 3700 \text{ см}^{-1}$) такие цитрины легко отличить от природных радиационных цитринов. В то время как в ИК-спектрах железистых цитринов в указанной области отмечается широкая диффузная полоса, ИК-спектры природных радиационных цитринов характеризуются рядом интенсивных полос поглощения, связанных с ОН-дефектами (рис. 73).

Наиболее просто синтетические и природные цитрины можно различить по характеру и составу твердых и газовой-жидких включений. В природных железистых

Таблица 11

Влияние скорости роста кристаллов на интенсивность цитриновой окраски [357]

Поверхность затравки, см^2	Скорость роста, мм/сут	Прирост, $\text{г/сут} \cdot 10^{-1}$	Цвет кристаллов
3,94	3,92	2,27	Интенсивно желтый
4,76	3,56	2,02	Желтый
3,62	2,85	1,31	Желтоватый
3,44	1,16	0,44	Бесцветный

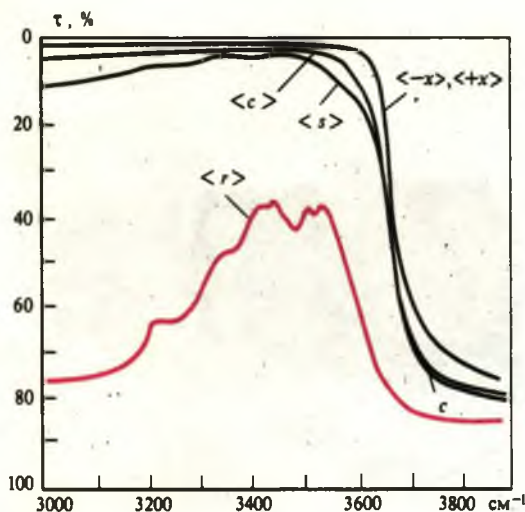


Рис. 73

Спектры оптического поглощения цитринов в ИК-области.

Красная линия — природный радиационный цитрин, пирамида роста (r); черные линии — синтетический железистый цитрин, пирамиды роста (c), (+x), (-x), (s) одного и того же кристалла. Срез, параллельный плоскости (1010)

цитринах практически всегда присутствуют включения гидрогётита или гематита, встречаются хлорит и слюды. Газово-жидкие включения отличаются большим разнообразием морфологии и неодинаковым соотношением (вследствие изменения термобарических параметров в процессе роста) жидкой и газовой фаз. В синтетических железистых цитринах никогда не обнаруживаются включения хлорита, слюд и других природных минералов. Но могут быть отмечены блестящие металлические меди. Газово-жидкие включения в синтетических цитринах, как правило, вообще отсутствуют, но если и встречаются, то характеризуются постоянным соотношением жидкой и газовой фаз.

Железистые цитрины, полученные путем отжига аметиста, содержат полисинтетические бразильские двойники и, вследствие этого, имеют шероховатую поверхность излома. Синтетические железистые цитрины не подвержены бразильскому двойникованию и имеют гладкий излом. В них также не отмечается дихроизм, обычно четко проявленный в природных кристаллах.

Помимо указанных разновидностей синтетического цитрина, окраска которых имеет происхождение, аналогичное природным кристаллам, известны синтетические кварцы с желто-коричневой окраской, связанной с вхождением в структуру кварца примеси галлия [13]. Такие кристаллы

могут быть выращены во фторидных близонейтральных или слабокислых растворах. В щелочных средах этого добиться не удалось, так как галлий образует в них труднорастворимую силикатную фазу состава $\text{NaGaSi}_3\text{O}_8$ и уходит из раствора.

Желто-коричневая окраска галлийсодержащих кристаллов кварца возникает под воздействием ионизирующего облучения (доза $\approx 10^7$ р, источник Co^{60}). Появление ее связано с образованием в структуре кварца дефектных тетраэдров, в которых Ga^{3+} замещает Si^{4+} . Под воздействием облучения осуществляется переход $\text{Ga}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{4+}$, с которым и связано появление окраски. Радиационная желто-коричневая окраска галлиевых цитринов относительно неустойчива. Она полностью исчезает при нагревании кристаллов до 200—250°C. Окрашенные камни, не защищенные при хранении от дневного света, утрачивают интенсивность окраски примерно вдвое через три года. Повторным гамма-облучением окраска может быть восстановлена.

Зеленый, коричневый и бурый кварц

Кварц, окрашенный в зеленый и коричневый цвет, в природе встречается крайне редко, хотя может быть получен в ряде случаев путем термической обработки некоторых аметистов и цитринов [62]. Не имея по существу природных аналогов, кристаллы синтетического зеленого и коричневого кварца не пользуются популярностью на ювелирном рынке. Однако при наличии характерных оттенков они могут служить имитациями хризолита, демантоида, радиационно окрашенных золотисто-коричневых топазов и данбурита (рис. 74, см. рис. 72).

Первое упоминание о получении синтетического кварца с зеленой окраской приводится в работе А. С. Уокера и А. А. Боллмэна [388]. Но обстоятельное описание условий выращивания таких кристаллов, а также кристаллов, окрашенных в бурый цвет, с характеристикой морфологии и спектров оптического поглощения принадлежит Л. И. Циноберу; Л. Г. Ченцовой, А. А. Штернбергу [175]. Детализация условий выращивания зеленых и коричневых кристаллов кварца с уточнением параметров, необходимых для получения определенного типа окраски или ее оттенка, приводится также в работах А. А. Боллмэна [199], М. Кунитоми, Т. Кунуги, К. Ямата [290], Д. Рыкла и К. Благи [358] и др.

Выращивание кристаллов зеленого и коричневого цветов проводится в растворах гидроокиси или карбоната калия концентрацией от 5 до 15% на затравочных пластинах, ориентированных параллельно плоскости пинакоида (0001) при наличии в растворе железа. Выбор калиевых щелочных растворов для этой цели оказался не случайным, так как именно в этих растворах железо относительно хорошо растворяется без образования труднорастворимых фаз. Поэтому для уменьшения коррозии автоклавов при выращивании зеленых и коричневых кристаллов кварца в нижнюю зону автоклавов вместе с кварцем-шихтой добавляют металлическое железо. Процесс выращивания проводят при температурах от 270 до 370°C и давлениях от первых десятков до 180 МПа.

Зеленые кристаллы кварца, как показали Л. И. Цинобер, Л. Г. Ченцова, А. А. Штернберг [175], могут быть получены в высококонцентрированных растворах K_2CO_3 ; при понижении концентрации таких растворов в кристаллах вначале появляется бурый оттенок и в относительно слабоконцентрированных растворах образуются уже кристаллы бурого (или коричневого) цвета. При прочих равных условиях для образования кристаллов кварца зеленого цвета необходима относительно более низкая (270—320°C) температура, чем для формирования коричневых кристаллов (300—350°C). Давление при этом должно составлять порядка 40—50 МПа.

Д. Рыкл и К. Благи [357] попытались выяснить влияние концентрации раствора, площади завешенных затравочных пластин и добавок окислителей на характер возникающей окраски кристаллов. Полученные ими данные находятся в соответствии с ранее проведенными исследованиями [175] о влиянии концентрации K_2CO_3 и скорости роста на появление зеленой и коричневой окраски кристаллов; кроме того, помимо указанных факторов, характером окраски можно управлять путем изменения величины поверхности затравки и давления.

Кристаллы характеризуются неравномерным распределением окраски и отчетливым (часто полихромным) секториально-зональным строением. Секториальность появляется благодаря тому, что пирамида роста пинакоида (ζ) окрашивается наиболее интенсивно (в зеленый, бурый или коричневый цвета) в зависимости от указанных выше условий), пирамиды роста тригональных призм и дипирамид имеют зеленый цвет, а пирамиды роста основных ромбоздров $\langle r \rangle$ и $\langle R \rangle$, как правило, остаются бесцветными.



Рис. 74

Кристалл зеленого кварца и ограненные из него камни

Зональность в кристаллах обусловлена чередованием зон либо с различной плотностью окрасок, либо их цвета — зеленого, коричневого и желтого. Концентрация железа в наиболее плотно окрашенных пирамидах и зонах роста кристаллов составляет 0,01—0,1%, причем зоны, окрашенные в зеленый цвет, характеризуются относительно более высоким содержанием железа. В контрольных опытах, проведенных в аналогичных условиях, но без добавок железа, в автоклавах, футерованных серебром, кристаллы вырастали бесцветными и содержание железа в них не превышало $(3—7) \cdot 10^{-3}\%$. Это однозначно доказывает, что окрашивание кристаллов связано с входжением в кварц железа. Форма входжения его в кристаллы зеленого и бурого кварца была расшифрована благодаря изучению спектров их оптического поглощения и ЭПР. Было установлено, что кристаллы зеленого кварца характеризуются максимумами поглощения при 740 и 900 нм и имеют относительно меньшее поглощение в УФ-области, чем бурые кристаллы [140]. Последние, наоборот, в видимой области пропускают свет лучше зеленых кристаллов и обладают заметным дихроизмом, особенно в коротковолновой области (рис. 75).

Бурый и коричневый цвет кристаллов связан в основном с трехвалентным железом, а зеленый — с двухвалентным. Присутствие ионов Fe^{3+} в тетраэдрических междуузельных положениях в кристаллах

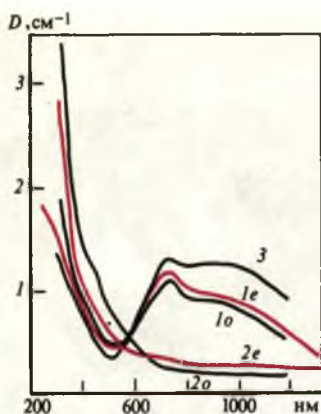


Рис. 75

Спектры оптического поглощения синтетического кварца с бурой и зеленой окрасками [140].

Черные линии — обыкновенная волна, красные — необыкновенная; 1 — бурый кварц (до отжига); 2 — тот же образец после отжига при 500°C; 3 — зеленый кварц (поляризованный свет)

бурого кварца, подобно цитринам, доказывается наличием характерного спектра ЭПР, хорошо отличимого от спектра Fe^{3+} в аметистах. Характер оптического поглощения бурых кристаллов близок к гематиту, что также свидетельствует о связи их окраски с трехвалентным железом. Наряду с этим, отмечается и другая форма вхождения железа, обусловленная захватом растущим кристаллом дисперсной (коллоидной) железосодержащей фазы. Именно с ней связан значительный уровень оптического поглощения бурых кристаллов в коротковолновой области.

Полосы поглощения при 740 и 900 нм в зеленом кварце указывают на вхождение в него закисного железа, что подтверждается аналогичным спектром в силикатных стеклах, легированных заведомо двухвалентным железом. В зеленом кварце наблюдаются сферические включения посторонней (неструктурной) фазы, близкие по размерам (20—40 нм) и морфологии к частицам, содержащимся в бесцветном синтетическом кварце, мутнеющем при высокотемпературном отжиге. В буром кварце подобные включения не отмечаются. Отжиг его при температурах 450—500°C приводит к переходу бурой окраски в зеленую с характерным для нее спектром оптического поглощения.

М. Кунитоми, Т. Кунуги, К. Ямата [290], исследуя механизм окрашивания кристаллов синтетического кварца, считают что кристаллы зеленого и отчасти коричневого цвета с широкой гаммой различных оттенков можно получить за счет введения

в них не только железа, но и других хромифоров — никеля, ванадия и хрома. В качестве растворителя они также использовали раствор карбоната калия (0,5 н). Выращивание же кристаллов проводили главным образом на затравочных пластинках z-срезов и y-стержнях при температуре кристаллизации 340°, температурном перепаде 50°C и давлении 70—80 МПа. Примесные компоненты вводили в виде гидроокисей, окисей или карбонатов в количествах от сотых долей до целых процентов, а процесс кристаллизации осуществляли как в стальных автоклавах, так и в автоклавах, покрытых внутри серебром. Это позволяло, по мнению указанных авторов, оценить истинное влияние на окраску вводимой примеси, так как исключало возможность вхождения примесных компонентов (особенно железа), поступающих в раствор при коррозии нефутерованных стальных автоклавов.

Основываясь на полученных данных, эти авторы полагают, что при вхождении в кварц никеля кристаллы окрашиваются в желто-коричневый или синевато-зеленый цвет, ванадия (V^{5+}) — в желто-коричневый, шестивалентного хрома — в светло-оливковый и трехвалентного хрома — в зеленый. Однако по причинам, уже отмеченным в разделе, посвященном цитринам, эти выводы требуют экспериментального уточнения.

Голубой и синий кварц

В природных условиях голубой полупрозрачный кварц относительно часто встречается в изверженных и метаморфических породах — кварцевых порфиритах, гранитах-рапакиви, альбититах, кварцитах и т. п. [62]. Своим цветом он обязан значительному (от $4 \cdot 10^2$ до $2 \cdot 10^6$ штук в 1 см^3) количеству тончайших (толщина 0,02—1 мкм, длина 1—500 мкм) иглоподобных включений рутила или трещинок, на которых происходит селективное рассеивание голубой части спектра отраженного света. Подобный кварц не имеет никакого ювелирного значения.

Однако около 15 лет назад на ювелирном рынке появился в качестве ограночного материала голубой и синий монокристаллический кварц, не имеющий аналогов в природе. По этому поводу один из известных зарубежных геммологов Б. У. Андерсон [189] писал, как однажды был немало удивлен тому обстоятельству, что яркосиний камень, вставленный в кольцо, оказался не кобальтсодержащим стеклом,

а нормальным кристаллическим кварцем со всеми присущими ему свойствами.

Подобные кристаллы голубого и синего кварца (рис. 76, 77) были впервые выращены в СССР и демонстрировались на Втором совещании по росту кристаллов в Москве в 1959 г. [166]. Позднее появились сообщения о выращивании аналогичных кристаллов в США [403] и ЧССР [358].

По данным В. Г. Лушников и В. Е. Хаджи [166], выращивание голубых и синих кристаллов кварца проводится в сосудах высокого давления, подобно тому как выращиваются кристаллы бесцветного кварца. В качестве исходных растворов используются водные растворы карбоната или гидроксида натрия. Шихтой служит обычный жильный кварц. Затравочные пластины вырезаются параллельно грани пинакоида или несколько наклонно ($5-10^\circ$) к ней. Рост кристаллов осуществляется при добавлении в кристаллообразующую систему различных соединений кобальта — CoAs , CoCl_2 , Co_2O_3 , CoCO_3 и др.

При использовании, например раствора 1М NaOH с содержанием Co^{2+} 5,8 част. на млн. при температуре 345°C и коэффициенте заполнения 82% (что соответствует давлению порядка 160 МПа) кристаллы синего кварца выращивались со скоростью роста 1,7 мм/сут. Выращивание подобных кристаллов возможно и при более низких температурах (приблизительно 300°C), но это приводит к уменьшению скорости их роста [403].

Д. Рыкл и К. Благи [358] при выращивании голубых и синих кристаллов в качестве транспортной среды использовали также растворы другого состава — однонормальный KOH с добавкой насыщенного раствора хлористого натрия. Рост кристаллов проводился при температурах 390 и 300°C и давлениях соответственно 150 и 100 МПа.

Окраска в голубых и синих кристаллах кварца, так же как и в других его разновидностях, характеризуется секториальным и зональным распределением [166]. Наиболее интенсивно окрашена пирамида роста пинакоида $\langle c \rangle$. Плотность окраски пирамид роста положительной призмы $\langle +x \rangle$ и дипирамиды $\langle S \rangle$ примерно вдвое слабее, чем пирамиды роста пинакоида (см. рис. 77). Пирамиды роста основных ромбоэдров $\langle R \rangle$ и $\langle r \rangle$, как правило, бесцветны, но иногда окрашены в бледно-голубой цвет.

Характер изменения плотности окраски в голубых и синих кристаллах подобен изменению плотности молочно-белой окраски в ожоженных кристаллах бесцветного кварца, содержащего неструктурную примесь. На увеличение коэффициента



Рис. 76

Кристалл синего кварца и ограненные из него камни

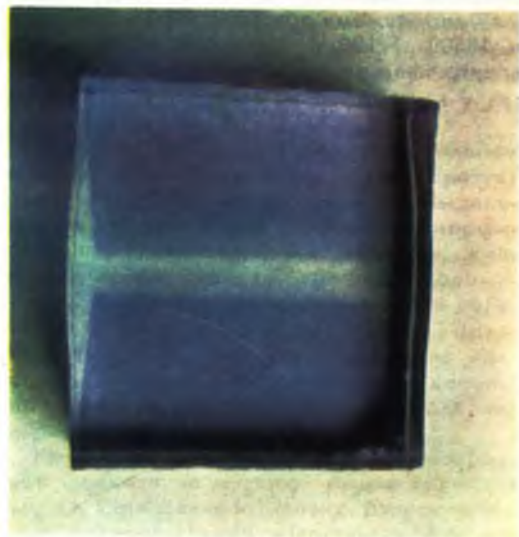


Рис. 77

Характер распределения окраски в кристалле синего кварца. Срез, параллельный плоскости $(10\bar{1}0)$

ее захвата и усиление интенсивности синей окраски влияют повышение пересыщения и скорости роста кристаллов. В последних при этом возрастает концентрация кобальта и других компонентов неструктурной примеси (щелочных металлов и алюминия). Неструктурная примесь в виде сферических

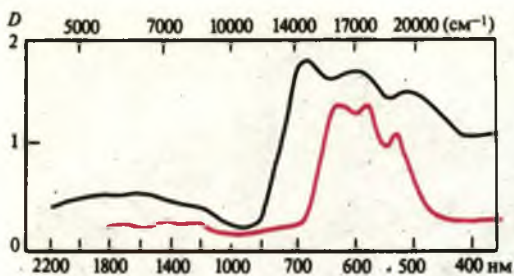


Рис. 78

Спектры поглощения Co^{2+} в кристаллическом кварце (красная линия) и стеклообразном кремнеземе (черная линия) [116]

включений размером 200—300 нм отчетливо наблюдается под электронным микроскопом [140]. Вероятно, в них и сосредоточен захваченный при росте кристаллов кобальт.

В спектре оптического поглощения синих кристаллов отмечается наличие двух широких полос — в области около 7000 и 17000 см^{-1} , каждая из которых, в свою очередь, разрешается соответственно тремя максимумами при 7700, 6700 и 5700 см^{-1} и 18500, 17100 и 15600 см^{-1} [116]. Этот спектр, как можно видеть на рис. 78, весьма

близок к спектру кобальтсодержащих кварцевых стекол, но для последних ширина и интенсивность полос поглощения несколько выше. Ряд исследователей [431] пытались связать появление этих максимумов со структурным вхождением Co^{2+} в кристаллы кварца, полагая, что Co^{2+} замещает в дефектных тетраэдрах ионы Si^{+4} с привлечением в качестве компенсаторов недостающего заряда ионов щелочных металлов (Na^+ , Li^+) или протона (H^+). Однако исследование спектров ЭПР синих кристаллов не привели к установлению в них структурной примеси Co^{2+} в тетраэдрической координации [140].

Показатель преломления голубого и синего кварца ниже бесцветного природного и синтетического кварца примерно на единицу в третьем знаке. Плотность его, так же как и других кристаллов кварца, содержащих «неструктурную» примесь, на 1,5—2 единицы в третьем знаке ниже, чем у обычного бесцветного кварца.

Указанные физические свойства, а также особенности внутреннего строения кристаллов и отсутствие в них включений природных минералов являются надежными признаками для отличия голубого и синего кварца от других природных и синтетических ювелирных камней такого же цвета.

ШПИНЕЛЬ

Общие сведения

Прозрачная шпинель красного, розового и фиолетового цвета относится к традиционным драгоценным камням и известна с древнейших времен наряду с рубином, сапфиром и гранатом.

К группе шпинели принадлежит обширный ряд минералов, но в ювелирных целях издавна была известна лишь магниевая, или собственно благородная шпинель и реже цинковая шпинель — ганит $ZnAl_2O_4$. Химический состав магниевой шпинели отвечает формуле $MgAl_2O_4$ (Mg 28,2%; Al_2O_3 71,8%). В качестве примесей в ней могут присутствовать хром, цинк, железо и марганец. С ганитом и железистой шпинелью (герцинитом) благородная шпинель образует изоморфные смеси, называемые соответственно ганошпинелями и плеонастом.

Благородная шпинель характеризуется большим разнообразием окрасок, в зависимости от которых выделяются следующие ее разновидности: рубиновая — кроваво-красная; балэ — розово-красная; альмандиновая — фиолетово-красная; рубицелл — оранжево-красная или желтая; сапфировая — голубая; плеонаст — темно-зеленая и ганошпинель — синяя. Красная и розовая окраски шпинели обусловлены примесью хрома, а синяя, зеленая и бурая — примесью железа, изоморфно замещающего алюминий; фиолетовые и красно-бурые тона связываются с одновременным присутствием хрома и железа (75).

Шпинель кристаллизуется в гексооктаэдрическом виде симметрии кубической сингонии O_h-Fd3m . Структура типа шпинели характерна для соединений с общей формулой AB_2O_4 , где А — двухвалентный, а В — трехвалентный катионы [78]. В элементарной ячейке магниевой шпинели содержится 32 иона кислорода и 24 катиона: 8 ионов магния имеют четверную координацию (положения А) и 16 ионов алюминия — шестерную (положения В). В направлении, перпендикулярном тройной оси симметрии, слои кислородных ионов чередуются со слоями катионов. Слои катионов, в которых все они находятся в шестерной координации, чередуются со слоями, в которых катионы распределены между положениями А и В в отношении 2А:1В. Па-

раметр элементарной ячейки магниевой шпинели $a_0=8,103$ Å. Она может образовывать твердые растворы с окислом Al_2O_3 . Конечный член этой серии твердых растворов представлен $\gamma-Al_2O_3$.

Кристаллы шпинели имеют форму октаэдра, часто в комбинации с ромбододекаэдром. Характерной особенностью их является образование простых или полисинтетических двойников по шпинелевому закону: срастание уплощенных треугольных форм в плоскости граней октаэдра. В редких случаях при правильной огранке в шпинели наблюдается звездчатый эффект в виде четырехлучевой звезды, обусловленный закономерно ориентированными включениями рутила или сфена. Такая шпинель имеет синюю до черной окраску.

Природная шпинель оптически изотропна, имеет весьма несовершенную спайность, яркий стеклянный блеск и высокую хрупкость. Твердость ее по шкале Мооса 8, а плотность и показатель преломления заметно варьируют в зависимости от состава. Плотность обычной благородной шпинели около $3,6$ г/см³ у цинковой ганошпинели она возрастает до $4,06$ г/см³. Показатель преломления благородной шпинели составляет 1,718, но у разновидностей, богатых хромом, он повышается до 1,740, а у ганошпинели снижается до 1,712 [75].

Шпинель является распространенным в природе минералом, но редко образует самостоятельные месторождения. Выделения ее приурочены к глубокометаморфизованным глиноземистым породам, кристаллическим сланцам, гнейсам, доломитовым и магнезитовым мраморам и генетически часто связаны с рубином. Крупные, высокого ювелирного качества кристаллы в природе обнаруживаются довольно редко, и это во многом определяет высокую стоимость камня.

Крупнейшими поставщиками благородной шпинели на мировой рынок являются Бирма, Шри Ланка и Таиланд. Второстепенные месторождения известны в Афганистане, Индии, Австралии, Бразилии и в Малагасийской республике. На территории СССР в высокогорном Юго-Западном Памире расположено известное с древнейших времен месторождение Кухилал (Кугиляль), дающее хромистые (розовые) и железисто-хромистые (розово-фиолетовые) разновидности шпинели.

Исследования по синтезу шпинели начались уже через несколько лет после разработки метода Вернейля и быстро увенчались успехом, хотя первый результат был в какой-то степени случайным [398]. При попытке получить синий сапфир из

смеси окислов алюминия, магния и кальция с добавкой окиси кобальта извлеченный из аппарата Вернейля кристалл оказался не гексагональным сапфиром, а кубической шпинелью. Это послужило толчком для проведения планомерных работ по синтезу шпинели, исследованию ее свойств и промышленному использованию.

В настоящее время монокристаллы синтетической шпинели находят широкое применение в различных устройствах в качестве диэлектрического и оптического материала, а также подложек для эпитаксиального наращивания полупроводниковых пленок в интегральных электронных схемах. Как ювелирное сырье она, по сравнению с техническим использованием, имеет подчиненное значение. Для ограночных целей применяются шпинели, окрашенные в основном в яркие цвета, получаемые за счет введения в них таких хромовых примесей как марганец, хром, железо, кобальт и медь. Вместе с тем физико-химические свойства и ростовые характеристики шпинели не так универсальны, как у корундов. Поэтому по объему производства шпинель во много раз им уступает.

Выращивание кристаллов

Наиболее распространенными промышленными методами выращивания монокристаллов шпинели являются методы Вернейля и Чохральского; в лабораторных условиях кристаллы шпинели получают также методом флюса. Характерной особенностью шпинели, выращенной методом Вернейля, является несоответствие в ней соотношений MgO и Al_2O_3 природной шпинели. Последняя состоит из равных молекулярных пропорций окиси магния и глинозема. При выращивании шпинели с таким соотношением компонентов буля получаются некачественными и трещиноватыми. Использование же смесей с соотношением $Al_2O_3 : MgO > 1$, достигающим иногда 2,3—3 и даже 5, приводит к получению механически стабильных булей. Однако превышение молекулярного соотношения алюминия над магнием в 2,5 раза может привести к помутнению кристалла и выпадению избытка окиси алюминия во время последующего отжига. Шпинели с избытком окиси алюминия следует рассматривать как смешанные кристаллы шпинели с $\gamma-Al_2O_3$ [32].

Выращивание монокристаллов шпинели методом Вернейля ведут на стандартном оборудовании, предназначенном для кристаллизации рубина, сапфира и других тугоплавких соединений [196, 390]. По-

рошок, питающий аппарат Вернейля, готовят путем нагревания смеси водного сульфата магния ($33,3 \text{ мол.}\% \text{ MgSO}_4 \cdot X \cdot 7H_2O$) и алюмо-аммонийных квасцов ($66,7 \text{ мол.}\% \text{ AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12H_2O$) до 400°C . После образования пористого спека последний дробили, затем отжигали при 1200°C на протяжении 16 ч, после чего просеивали до фракции 170—240 А. Этот порошок уже имел состав шпинели, но раскристаллизация его, судя по дебаеграммам, еще не прошла полностью. Далее порошок загружали в питающий бункер аппарата Вернейля и кристаллизацию осуществляли подобно рубину. Були шпинели выращивали спонтанно или на затравках, и рост вели при температуре $1900—1940^\circ\text{C}$ с использованием многотрубчатой газовой горелки. Кристаллодержатель с булей опускался со скоростью 6 мм/ч и сразу же ниже зоны роста попадал в зону отжига, снабженную платино-родиевым нагревателем. Затем буля остывала со скоростью 10 град/ч до температуры 400°C и далее (уже при выключенной печи) до комнатной температуры. Були, выращенные таким способом, имели длину до 20 см при диаметре 8 мм и были стехиометричны. Эффект дополнительной печи сопротвления сводился к тому, что резкий температурный градиент в зоне кристаллизации снижался со 160 до 24 град/см, и это существенно повышало качество выращенных кристаллов.

Дальнейшая модификация метода Вернейля для выращивания кристаллов шпинелей диаметром до 55 мм была проведена Р. Фалкенбергом [249, 250], предложившим окружить кристалл по диаметру металлической печью — вставкой с телескопически выдвигающимися стенками. Эти стенки отводили газовое пламя горелки в стороны от растущего кристалла непосредственно ниже ростовой зоны. Наличие печи-вставки значительно снижало температурный градиент в момент выключения пламени. С той же целью этим автором был применен добавочный нагрев стенок камеры. Кристаллы шпинели, выращенные описанным способом, имели состав $MgO \cdot Al_2O_3$, были стабильны и не требовали дополнительного отжига.

Другим методом, широко применяемым для выращивания кристаллов шпинеля, является метод Чохральского. Как и в других случаях, выращивание кристаллов этим методом обходится дороже, чем методом Вернейля, так как он предусматривает использование тиглей из драгоценных металлов. В качестве исходной шихты используют измельченную шпинель, полученную по методу Вернейля. Плавление шихты

и вытягивание кристалла проводят в иридиевых тиглях высотой 4 см и диаметром 4 см [260]. Затравкой служит тонкий шпинелевый стержень. Кристалл вытягивается со скоростью 5—10 мм/ч при одновременном вращении с частотой вращения 30 об/мин. Процесс ведется в атмосфере очищенного аргона и позволяет получать механически стабильные кристаллы с соотношением $MgO : Al_2O_3 = 1:3,2$. Иногда тигель окружают теплоизоляцией (MgO) и накрывают серией опрокинутых стаканов из иридия и окиси алюминия для уменьшения температурного градиента. Сквозь отверстия в стаканах проходит иридиевый стержень, на конце которого провоцируется рост кристаллов шпинели, один из которых служит затравкой. Иридиевый стержень охлаждается смесью азота и кислорода. Таким способом были получены прозрачные кристаллы шпинели длиной до 2,5 см при диаметре 1 см [222].

В лабораторных условиях шпинель получают методом флюса, причем этот метод позволяет выращивать не только магниевую, но и цинковую шпинель — ганит, получение которой методом Вернейля невозможно из-за высокой летучести окиси цинка при температурах газового пламени. В качестве растворителя при выращивании как магниевой, так и ганитовой шпинели, применяли расплав состава $PbO - PbF_2$, который насыщали компонентами шпинели [307]. В платиновый тигель емкостью 100 см³ помещали 200 г смеси, состоящей на 15% из смеси окислов MgO (или ZnO) и Al_2O_3 , и примерно равных количеств (по 42,5%) PbO и PbF_2 . Для получения окрашенной шпинели к смеси добавляли небольшое количество хромовых примесей. Тигель, закрытый крышкой для предотвращения избыточного испарения плавня, помещали в электрическую печь и нагревали до температуры 1260°C. В этих условиях происходило полное растворение компонентов шпинели. Затем раствор-расплав охлаждали со скоростью 3 град/ч до температуры 1000°C. В результате получали хорошо образованные октаэдрические кристаллы шпинели размером 3X3X3 мм.

Ряд исследований был посвящен выращиванию кристаллов шпинели из расплава PbF_2 [391, 406]. Растворимость $MgAl_2O_4$ в нем при температуре 1200°C составляет 12%, однако ниже 1150°C из расплава выпадает фторид магния. Это не позволяет проводить в этом случае выращивание кристаллов шпинели путем медленного охлаждения раствора-расплава. Но вместе с этим достаточно высокая упругость паров расплава PbF_2 дает возможность использо-



Рис. 79

Разноокрашенные кристаллы синтетической шпинели (ганита), выращенные методом флюса

зовать здесь метод испарения плавня при постоянной температуре.

Выращивание кристаллов осуществляется в платиновых тиглях емкостью 500 мл из смеси: MgO 80,6 г; Al_2O_3 204 г; PbF_2 2100 г; V_2O_5 10 г. Исходная смесь подвергалась предварительному расплавлению тремя порциями при 900°C. Часть фторида свинца вместе с окисью бора засыпали в верхнюю часть расплава для предотвращения образования нерастворимого слоя шпинели на его поверхности и уменьшения скорости испарения плавня. Тигель закрывали крышкой и частично запаивали, оставляя отверстие для испарения фторида свинца. Нагрев тигля до конечной температуры производили за 8 ч, затем на протяжении всего цикла кристаллизации (10—15 сут) температуру выдерживали постоянной. Вследствие испарения плавня расплав становился пересыщенным относительно растворенных компонентов шпинели. Это приводило к спонтанному возникновению зародышей и последующему росту на них кристаллов.

Было установлено, что оптимальные температуры кристаллизации должны лежать между 1290 и 1160°C. Ниже этого температурного уровня кристаллизуется силлаит и корунд, а выше — выделяются плотные массы шпинели из-за слишком быстрого испарения плавня вблизи точки кипения. Наиболее крупные и совершенные кристаллы шпинели были получены при температурах 1200—1250°C. Они прозрачные, имеют форму более или менее совершен-

ных октаэдров с размером до 2,5 см по ребру и не содержат макроскопически видимых включений флюса. Под микроскопом в скрещенных николях они обнаруживают полное погасание и представляются оптически однородными. Содержание свинца в них достигает $10^2 - 10^3$ част. на млн., но после отжига в вакууме при 1000°C эти микроскопические включения понижаются до 3—30 част. на млн.

Ганит и другие шпинели были получены из раствора в расплаве MoO_3 [61]. Путем спонтанной кристаллизации при температуре $1470-1250^\circ\text{C}$ и наращивания на качающуюся затравку при температуре $1100-1200^\circ\text{C}$ были получены прозрачные идиоморфные (комбинация октаэдра и ромбододекаэдра) кристаллы с размером по ребру до 5 мм. Добавление в шихту примесей-хромофоров позволяло окрашивать шпинели в различные цвета (рис. 79).

Физические свойства и отличительные особенности синтетической шпинели

В отличие от синтетического рубина, сапфира и изумруда, имеющих состав и структуру природных минералов, синтетическая шпинель, полученная из расплава, как уже отмечалось, значительно отличается по составу от природных. Это различие приводит хотя и к несущественному, но закономерному изменению физических свойств кристаллов и обуславливает основные отличия синтетической шпинели от природной [190, 306, 398].

Плотность природной шпинели $3,60 \text{ г/см}^3$ несколько ниже плотности синтетической — $3,63 \text{ г/см}^3$. Показатель преломления ее 1,715 и в общем случае также ниже, чем у синтетической шпинели (1,728), но эта величина в зависимости от наличия хромофорных примесей несколько варьирует. Избыток глинозема в синтетической шпинели приводит к деформации кристаллической решетки, что выражается в аномальном лучепреломлении. В отличие от полностью изотропной природной шпинели синтетическая шпинель при скрещенных николях или поляроидах обнаруживает «муаровый» эффект — распылчатое пестрое угасание. Характерной чертой синтетической шпинели является отчетливая спайность по кубу. Наряду с этим, в шпинели, полученной методом Вернейля, отсутствуют обычные для синтетических вернейлевских корундов цветовые струи и

полосы, помогающие отличить эти кристаллы от природных. Очень редко в синтетической шпинели встречаются газовые пузырьки, характерные для корундов, полученных методом Вернейля. Отсутствуют в ней и мелкие октаэдрические включения такого же шпинелевого состава, свойственные природным камням.

Природная шпинель, за исключением ало-красной разновидности, не пользуется большим спросом в ювелирной промышленности. Но высокие ювелирно-художественные качества камня послужили заметным стимулом для выращивания шпинели с широкой гаммой цветовых оттенков. В ювелирных изделиях она имеет либо самостоятельное значение как драгоценный камень, либо как имитация рубина, аквамарина, голубого циркона, зеленого турмалина, александрита, топаза и других природных драгоценных камней. Окрашивание шпинели в различные цвета достигается введением соответствующих хромофорных примесей (табл. 12).

Было замечено, что активированные хромом кристаллы магниево-алюминиевой шпинели, выращенные методом Вернейля при различных соотношениях $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ в исходной шихте, окрашены по-разному. Стехиометричная шпинель с хромом (добавка в шихту 0,5 вес. % Cr_2O_3 в форме алюмината хрома) имеет розовый цвет. Когда же количество избыточного алюминия превышает 1 моль, выращенные кристаллы имеют зеленый цвет [195, 262]. Последующим отжигом при температуре 1300°C зеленая окраска может быть изменена на красную в связи с выделением избыточного алюминия в виде самостоятельной фазы.

Таблица 12

Зависимость окраски синтетической шпинели от вводимых примесных компонентов [31]

Окраска	Красящее вещество
Красная	Cr_2O_3
Розовая	CuO
Желтая	MnO
Зеленая:	
изумруда	$\text{MnO} + \text{Co}_2\text{O}_3$
турмалина	Cr_2O_3
бирилла	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$
Синяя:	
аквамарина	$\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$; также Fe_2O_3
циркона	$\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$
сапфира	Co_2O_3
Фиолетовая:	
аметиста	$\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$
александрита	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$

В 50-х годах появилась новая разновидность синтетической шпинели. Она имитирует лунный камень и получена, как считают, при нагревании бесцветной синтетической шпинели [398]. Этот камень при облучении коротковолновой УФ-лампой характеризуется яркой сине-белой флюоресценцией. Свечение же истинного лунного камня (полевого шпата) — желтоватое; отожженный кварц (одна из имитаций лунного камня) инертен. В лучах длинноволновой УФ-лампы лейкошпинель характеризуется только слабым неясным отблеском, в то время как коротковолновая УФ-лампа вызывает яркий синева-белый или синий цвет. Этот признак позволяет отличать лейкошпинель от синтетического лейкосапфира, так как последний при коротковолновом УФ-возбуждении дает темно-синий цвет. При рентгеновском облучении лейкошпинели светятся яблочно-зеленым светом и характеризуются устойчивым послесвечением. При этом они приобретают коричневую окраску, от которой можно избавиться нагреванием камня до 250°C.

Синтетическая шпинель синего (за счет примеси кобальта) цвета широко используется как имитация аквамарина и голубого циркона. Ее спектр поглощения представлен широкими линиями в оранжево-красном, желтом и зеленом диапазонах (635, 580 и 540 нм), причем зеленая полоса составляет лишь около половины ширины

двух первых. Эти полосы, связанные с присутствием кобальта, по мнению Р. Вебстера [398], указывают на синтетическое происхождение камня.

В скрещенных фильтрах Челси такая шпинель характеризуется красным или оранжевым цветом, в то время как сапфир, аквамарин и синий циркон дают синева-зеленую окраску. Синтетическая шпинель, имитирующая александрит, также дает спектр поглощения кобальта. В лучах длинноволновой УФ-лампы большинство синих шпинелей дают красный цвет. При использовании коротковолновой УФ-лампы цвет флюоресценции может быть красным, оранжевым или синева-белым.

Желтые и зеленова-желтые синтетические шпинели характеризуются спектром поглощения в виде двух полос в сине-фиолетовом диапазоне при 445 и 422 нм благодаря присутствию магния. Не исключено, что в этих шпинелях могут присутствовать кобальт и хром. Желтые, желто-синие и желтова-зеленые камни характеризуются в УФ-лучах яблочно-зеленой флюоресценцией. Синтетическая шпинель цвета «зеленого турмалина» в лучах длинноволновой УФ-лампы приобретает красное свечение, в лучах коротковолновой УФ-лампы — молочно-зеленова-белое, а при рентгеновском облучении — красный цвет. Розовые синтетические шпинели по отношению к вышеназванным излучениям инертны.

РУТИЛ

Рутит TiO_2 , получивший свое название от латинского слова «rutillus» — красный благодаря наиболее широко распространенной красно-бурой окраске, не относится к традиционным драгоценным камням. Достаточно сказать, что в «Справочнике по определению драгоценных камней» Р. Лиддикота [298] он даже не упоминается. Этот минерал стал рассматриваться в качестве возможного драгоценного камня лишь после того как были получены первые его синтетические кристаллы, а изготовленные из них ограненные камни поразили ювелиров своей сверкающей красотой.

Такие камни под названием «титания» имеют достаточно широкое распространение на зарубежных ювелирных рынках в качестве одной из имитаций алмаза. Реже используются они как самостоятельный синтетический ограночный материал.

Рутит относится к тетрагональной сингонии и имеет дитетрагонально-дипирамидальный вид симметрии $P4_2/mmm$, $a_0 = 4,58 \text{ \AA}$, $c_0 = 2,95 \text{ \AA}$, $Z = 2$.

Структура рутита состоит из слегка искаженных октаэдров TiO_6 , в которых титан окружен шестью атомами кислорода; последний по отношению к титану имеет координационное число 3. Каждый октаэдр связан с двумя другими общими ребрами, что приводит к возникновению вдоль оси с бесконечно длинной цепи с относительно большой стабильностью; связи между соседними цепями, образуемые по общим углам октаэдра, слабее. Этими особенностями структуры объясняются призматическое (до игольчатого) развитие кристаллов рутита по оси с $[001]$, а также почти совершенная спайность по $\{110\}$ и $\{100\}$.

Твердость рутита 6—6,5; плотность изменяется от 4,23—4,44 (для разновидностей, содержащих железо) до 5,6 г/см³ (для разновидностей, содержащих ниобий и тантал). Указанные примесные элементы в силу близости ионных радиусов с титаном часто входят в структуру рутита. Минерал характеризуется исключительно высокими (большими, чем у алмаза) показателями преломления $n_0 = 2,9$ и $n_e = 2,6$; двупреломлением 0,300 и дисперсией 0,330.

Помимо красно-бурого цвета, кристаллы рутила имеют также черную, фиолетовую, реже желтую и зеленую окраску. Природный рутит относится к полигенным образованиям. В виде мельчайших зерен он как аксессуарный высокотемпературный минерал широко распространен в магматических и метаморфических породах. Встречается он также в пегматитах и гидротермальных кварцевых жилах, часто в виде включений в других минералах, особенно в кварце, в котором образует длинные иглы и волосовидные выделения. Кристаллы рутила встречаются в россыпях, где наряду с гранатом и цирконом образуют промышленные скопления; их добывают главным образом в Бразилии, в Малагайской республике и в Австралии.

Монокристаллы рутила, как подчеркивалось выше, начали использоваться в технике и ювелирном деле только после разработки промышленных способов искусственного его получения. Благодаря ценным электрическим свойствам он применяется в радио- и электропромышленности, а исключительно высокие оптические характеристики прозрачных бесцветных или светло-желтых кристаллов обеспечили им применение в оптических приборах. В ювелирной промышленности используются как бесцветные, так и окрашенные в различные цвета камни.

Монокристаллы синтетического рутила были получены впервые в 1947 г. в США фирмами Линде Эйр Продактс и Нэйшнл Лед Компани [31, 187]. Последняя дала своим кристаллам название «ночной камень», так как ограненный синтетический рутит выглядит особенно эффектно при искусственном освещении. Ограненные камни из синтетического рутила продаются на зарубежных рынках по цене 15 долл. за карат.

Для выращивания кристаллов был применен метод Вернейля, несколько усовершенствованный в связи с особенностями кристаллизации рутила [398]. Это метод в настоящее время является основным для получения технического и ювелирного рутила. В качестве питающего материала при выращивании буль используют двуокись титана высокой степени очистки и измельчения, получаемую пиролизом двойной соли титан-аммониевого сульфата кальция.

Рутит, как и другие кислородные соединения титана, вблизи точки плавления 1820°C теряет кислород. Поэтому для получения высококачественных кристаллов горелка аппарата Вернейля окружена по внешнему диаметру трубкой-форсункой, по которой поступает избыточное по срав-

нению с обычным количество кислорода. Температура кристаллизации колеблется в пределах 1825—1900°C. Чтобы пламя не охлаждалось, применяют весьма чувствительную засыпную воронку, а для равномерного поступления материала в зону роста вместо молоточка используют механический вибратор. Эти приспособления позволяют избежать тонкой «чересполосицы» — ростовых линий, свойственных выращенным этим методом кристаллам синтетического корунда. Опускание були рутила в пламени осуществляется очень плавно с помощью привода от мотора, что способствует повышению качества кристаллов.

Выращенные були имеют диаметр 15—20 мм при длине 40—50 мм, темно-синий до черного цвет и для осветления нуждаются в последующем отжиге в атмосфере кислорода. Черный цвет кристаллов обусловлен примесями непрореагировавшего исходного материала, окислов титана низких валентностей (например, Ti_2O_3) и нитрида титана, в результате чего були имеют до отжига, как правило, не моно-, а поликристаллическое строение [31]. Окислительный отжиг при температуре от 800 до 1300°C приводит к ступенчатому изменению цвета кристаллов от черного к густо-синему, сине-зеленому, коричневому, серо-желтому и, наконец, светло-желтому. Избавиться от легкого соломенно-желтого оттенка выращенных кристаллов крайне трудно, что по-видимому объясняется присутствием желтого нитрида титана.

Для снятия желтого оттенка в шихту добавляют окислы галлия и алюминия [207, 327]. Примесь окиси бериллия позволяет изготовить кристаллы рутила голубого цвета, но ограненные из них камни имеют склонность откалываться по ребрам, что помешало промышленному выращиванию таких кристаллов [321, 322]. Синий цвет также придают рутилу примеси тантала, колумбия, молибдена, вольфрама и урана; красный — ванадия, хрома и никеля [247, 248, 319, 324].

В США запатентован способ получения кристаллов рутила, обладающих астеризмом. Такие кристаллы выращивают также методом Вернейля, но добавляют к основной шихте (или к двойной соли титан-аммониевого сульфата перед кальцинированием) дополнительно 0,2—1% окиси магния. Выращенные були рутила для придания прозрачности и эффекта астеризма, связанного с выпадением кристаллов окиси магния, подвергают окислительному отжигу при температуре 1100—1500°C [318].

В лабораторных условиях кристаллы рутила получали также другими различными методами, но они не нашли промышленного развития. Так, Г. Эспиг [246] выращивал кристаллы рутила раствор-расплавным методом, применив с этой целью тот же флюс, что и при синтезе изумруда. Кристаллизация проводилась в расплаве хлорида калия, фторида калия, двуокиси титана и молибдата лития при 800°C. Однако высокая агрессивность расплава не позволила широко применить этот метод.

Отмечалась также перспективность метода химических транспортных реакций [119, 350]. В качестве носителя в этом случае были применены хлор и смесь тетрахлорида титана и хлора под общим давлением 0,15 МПа. Перенос и кристаллизация осуществлялись в температурном интервале 1100—1000°C. Полученные кристаллы рутила достигали 3 мм.

Синтез рутила проводился и в гидротермальных условиях [83]. Была показана принципиальная возможность использования этого метода для выращивания кристаллов рутила в водных растворах щелочей, карбонатов и бикарбонатов калия, натрия и аммония, а также в растворах различных фторидов. Размер выращенных кристаллов не превышал долей миллиметра.

Благодаря своим оптическим свойствам, ограненный синтетический рутил визуально весьма напоминает бриллиант. Однако по целому ряду признаков, приводимых в работах Б. Андерсона [190] и Р. Вебстера [398], отличить их довольно несложно. Показатели преломления рутила и алмаза очень близки, однако ограненные камни можно различить, если рассматривать их сквозь площадку в лупу с 10-кратным увеличением: в отличие от изотропного алмаза у высокодвупреломляющего синтетического рутила наблюдается заметное удвоение нижних ребер. Также легко рутил и алмаз можно различить при просмотре ограненных камней через поляризатор; независимо от ориентировки и поворотов изотропный алмаз остается темным, в то время как рутил, поляризующий свет, при вращении через каждые 90° изменяется от светлого до темного. Наглядным отличительным признаком рутила от алмаза является различие в их плотности: у синтетического рутила она составляет 4,20—4,26, а у алмаза 3,51—3,53 г/см³.

Синтетический рутил похож также на природный циркон. Различать их можно по плотности — у циркона она выше (4,68—4,70 г/см³). Чтобы отличить синтетический рутил от алмаза и циркона, может быть применен метод рентгеновской

флюоресценции. Синтетический рутил не пропускает рентгеновские лучи и остается под их действием инертным. Алмаз, как известно, рентгеновские лучи пропускает, обнаруживая при этом сильную флюоресценцию.

Характерной особенностью синтетического рутила является его крайне высокая дисперсия, почти в 10 раз превышающая дисперсию алмаза и вызывающая слишком

яркую игру камня. Это приближает изделия из синтетического рутила к дешевой стеклянной бижутерии и снижает их ценность. Ограненные бесцветные и окрашенные рутилы могут визуально также напоминать другие синтетические камни с высокими показателями преломления и дисперсией света — фавулит и фианит. Их отличительные особенности приведены в табл. 16.

БЛАГОРОДНЫЙ ОПАЛ

Благородный опал является драгоценной разновидностью обширного семейства опалов и выделяется среди них характерной бриллиантовой игрой цвета в различных частях видимой области спектра. Он представляет собой водосодержащий, как правило, аморфный кремнезем состава $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, причем количество воды может изменяться в широких пределах — от 3 до 20%. В некоторых благородных опалах отмечается слабо выраженная структура низкотемпературного кристобалита и тридимита [62, 283]. Показатель преломления благородных опалов колеблется в пределах 1,433—1,456 и в значительной степени зависит от содержания воды, с увеличением которой заметно возрастает. Твердость благородного опала 5,5—6,5, плотность 1,99—2,25 г/см³.

Несмотря на весьма широкую распространенность обычных опалов, благородные его разновидности встречаются весьма редко, и это в совокупности с их красотой и популярностью, определяет их высокую стоимость. Так, цена на наиболее красивые камни массой свыше 10 кар с игрой нескольких цветов достигла в последние годы на зарубежном рынке 7200 долл. за карат [279]. Стоимость же обычных камней составляет нескольких сот долларов за карат.

Еще до расшифровки структуры благородного опала было известно, что цвета его являются чистыми спектральными и не определяются химическими особенностями самого материала [206]. Этих данных, однако, было недостаточно для успешного синтеза благородного опала, поэтому многочисленные попытки синтезировать его успеха не имели. Искусственное получение благородного опала стало возможным только после установления с помощью электронной микроскопии его строения и установления особенностей образования в природе [229, 282].

Благодаря этим работам были выяснены принципиальные отличия благородных опалов от обычных и объяснена природа их окраски. Самой удивительной и присущей только благородному опалу особенностью является его сложение практически правильными сферическими частицами аморфного кремнезема одинакового размера,

расположенными упорядоченно по принципу плотнейшей кубической упаковки (рис. 80). Размеры частиц колеблются в пределах 150—450 нм. Пустоты между сферами также имеют правильную форму и расположение. Чередованием правильно расположенных сфер и пустот между ними создаются естественные дифракционные решетки. Отражение и рассеяние света происходит на поверхности пор, которые либо заполнены кремнеземом, либо остаются пустыми.

Максимальная длина волны λ_{max} преломляемого света зависит от радиуса R сферы и типа упаковки. В случае квадратных сеток $\lambda_{\text{max}} = 4,74R$, а гексагональных $\lambda_{\text{max}} = 5,02R$ [359, 360]. Изменение размера частиц приводит поэтому к изменению длины волны дифрагированного света. Так, при диаметре частиц, находящихся в кубической сетке, 200 нм будут преломляться лучи света с длиной волны 474 нм (синий цвет), а при диаметре 220 нм — лучи с длиной волны 521 нм (зеленый цвет). Естественно, что при размерах сфер порядка 100 нм никакой игры цвета в опалах не наблюдается, так как длины волн дифрагированного света уходят в область невидимой части спектра.

В настоящее время известны два основных типа благородных опалов, характеризующихся различными оптическими свойствами [229, 230]. Опалы первого типа приурочены к вулканическим породам, второго — связаны с комплексом терригенных осадочных пород. Опалы из вулканических пород характеризуются большей прозрачностью за счет более мелких пустот между сферами с весьма однородной ориентировкой, что вызывает широкие полосы цвета, а не яркие их пятна. В опалах из осадочных пород распределение сферических частиц имеет более сложный характер: первичные частицы размером 10—50 нм образуют более крупные порядка 170—380 нм сферические сгустки, дифрагирующие белый свет.

Приводимые данные, как указывалось выше, явились основой для разработки методов синтеза благородного опала. Неслучайно поэтому авторами первых методик стали исследователи природных благородных опалов А. Дж. Гаскин и П. Дж. Дарраг [346]. Разработанный ими способ получения благородных опалов состоит в том, что вначале из концентрированного раствора кремнекислоты на коллоидных частицах водного кремнезема выращиваются сферические частицы аморфного кремнезема, затем из маточной жидкости выделяют монодисперсные сферические частицы размером в пределах 150—450 нм

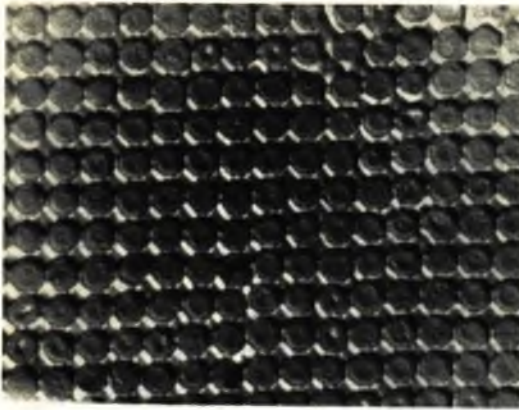


Рис. 80

Строение благородного опала, выявляемое с помощью электронного микроскопа. Скол, почти параллельный плоскости (001). Платино-угольная реплика

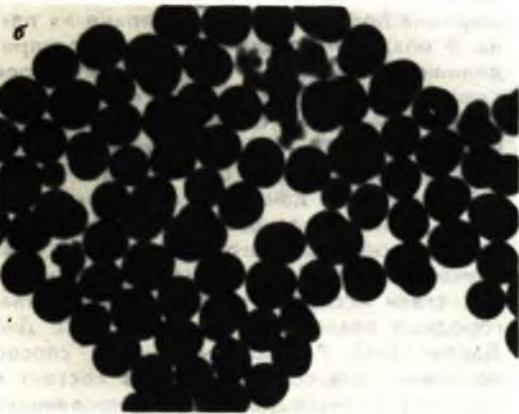
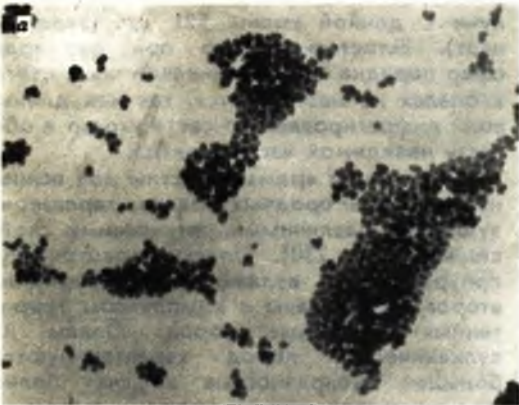


Рис. 81

Сферические частицы кремнезема размером 70 нм (а) и 340—350 нм (б), образованные соответственно за 96 и 200 ч

и уплотняют их со стабилизацией в пространстве таким образом, что при освещении белым светом материал дифрагирует, создавая цветовую игру благородного опала.

Уже один перечень требований, предъявляемых к продуктам синтеза на разных его стадиях, указывает на сложность получения искусственного благородного опала. В качестве исходного вещества для выращивания сферических частиц кремнезема было предложено использовать либо силикат натрия [346], либо силиконовые эфир [370].

При использовании силиката натрия из него путем последовательного пропускания через колонку с катионно-обменными смолами получают чистый силикозоль с рН 4,5, содержащий 2,5% SiO_2 . Для предупреждения образования геля золь стабилизируют гидроокисью натрия до рН 9,0 и затем кипятят в течение суток с непрерывным добавлением свежего золя по мере потери воды при испарении. При этом постоянно контролируют величину рН, поддерживая ее в пределах 7,5—11,0 путем периодического добавления гидроокиси натрия. Далее золь охлаждают до 20°, выдерживают в спокойном состоянии в течение 16 ч, освобождают от хлопьевидного аморфного кремнезема и вновь кипятят в течение 6 ч. После нескольких таких циклов частицы кремнезема достигают размера 40—80 нм, приобретая форму правильных сфер (рис. 81,а).

Дальнейшее их разращивание достигается последовательным кипячением золя при тех же условиях, но через каждые 6 ч после охлаждения он подвергается центрифугированию с перегрузкой порядка 500 г в течение 5 мин. Полученный в результате этой операции спек отбраковывается, а находящийся над ним золь вновь центрифугируется с перегрузкой 800 г в течение 30 мин. После этой операции отбраковывается уже раствор над спеком, а последний подвергается диспергированию в кипящей чистой воде. Затем цикл разращивания сферических частиц золя повторяется до получения второго спека, который вновь диспергируется в чистой воде и снова запускается в цикл для разращивания. Уже после четырех таких циклов сферические частицы достигают размеров 250—350 нм (рис. 81,б). Путем последовательного двойного диспергирования их в чистой воде и центрифугирования при перегрузке 400 г в течение 30 мин можно получить уплотненный частично обезвоженный спек, играющий цветами благородного опала.

Подобный осадок можно получить и минуя указанную операцию. Спек, получен-

ный после центрифугирования при 800 г, еще раз диспергируется в чистой воде и отстаивается в цилиндре высотой 30 см в течение 8 недель. В результате дифференцированного под действием силы тяжести осаждения частиц на поверхности осадка образуется оптически преломляющий слой толщиной в несколько миллиметров.

Способы получения монодисперсных сферических частиц аморфного кремнезема за счет силикатов натрия, как видно, весьма трудоемки и требуют продолжительного времени. Поэтому впоследствии те же авторы использовали для получения таких сфер другую методику, позволяющую осуществлять контролируемый рост монодисперсных сферических частиц кремнезема [231]. Метод основан на использовании в качестве исходных материалов алкиловых силиконов и их гидролизе с последующей конденсацией кремниевой кислоты в спиртовых растворах. Преимущество метода состоит в том, что практически монодисперсные сферические частицы необходимого размера можно получить менее чем за 1 ч, причем для осуществления этого процесса не требуются особо чистые исходные реактивы.

Чистые спирты (метанол, этанол, *n*-пропанол и *n*-бутанол) или их смеси, насыщенные аммиаком спиртовые растворы, гидроокись аммония и вода смешиваются в определенных пропорциях, причем концентрация аммиака контролируется титрованием проб раствора с 1 н.НCl. Затем в смесь добавляется алкиловый силикон. Уже через 1—5 мин раствор начинает опалесцевать, что свидетельствует о начале реакции конденсации. Иногда частицы достигают конечного размера через 15 мин. Для поддержания частиц во взвешенном состоянии в сосуд, в котором осуществляется процесс, помещается на вибратор или в ультразвуковую ванну. Максимальная скорость реакции отмечается с метанолом, минимальная — с *n*-бутанолом. Соответственно в первом случае сферические частицы аморфного кремнезема имеют наименьшие окончательные размеры (<0,2 мкм), а во втором случае — наибольшие размеры (около 2 мкм).

Монодисперсность частиц во многом зависит от того, проводится ли реакция в чистом спирте или в смесях. Доказано, что наиболее однородные частицы образуются в смеси метанола и пропанола с соотношением 1:3.

Сферическая форма частиц определяется наличием в растворе аммония; в отсутствие его образуются бесформенные частицы. Повышение концентрации (до 8 молей/л) аммония кроме того способ-

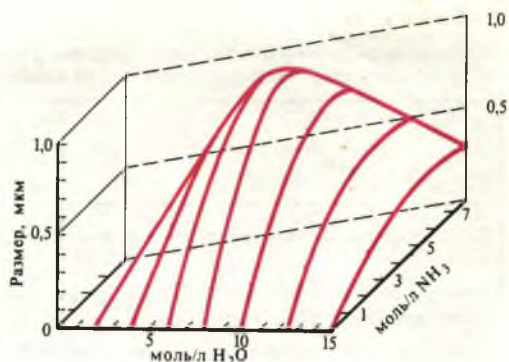


Рис. 82

Зависимость конечного размера сферических частиц кремнезема от концентрации воды и аммония при гидролизе силиконового эфира концентрацией 0,28 молей/л [370]

ствует укрупнению частиц. Более сложная зависимость наблюдается между размером частиц и концентрацией воды; в то же время изменение концентрации силиконового эфира от 0,02 до 0,50 молей/л на размер частиц практически не влияет. Типичная корреляция между размером сфер, концентрацией воды и аммония показана на трехкоординатном графике (рис. 82) для силиконового эфира концентрацией 0,28 молей/л.

Геометрическое стандартное отклонение размеров частиц составляет 1,04, что вполне позволяет уложить их в правильные ряды с соблюдением принципа плотнейшей кубической упаковки. Оптимальные условия для контролируемого выращивания монодисперсных частиц аморфного кремнезема приведены в табл. 13.

Заключительная стадия процесса получения благородного опала состоит в уплотнении рядов правильно уложенных монодисперсных сфер аморфного кремнезема. Уплотнение осадка с превращением его в твердый материал, который можно было бы обрабатывать, подобно природному опалу, является не менее сложной задачей, чем получение монодисперсной фракции аморфного кремнезема.

Эта задача может быть решена несколькими способами [346] и в первую очередь путем диспергирования спека, состоящего из монодисперсных частиц, в воде, содержащей 1% свежеполученного силикозоля с диаметром частиц менее 10 нм, с последующим центрифугированием смеси при 400 г в течение 30 мин и медленным (30 дней) высушиванием (рис. 83). Важно, чтобы поровое пространство между сферами оказалось заполненным цементирующим кремнеземом не полностью.

Таблица 13

Условия выращивания, конечный средний диаметр \bar{D} и стандартное геометрическое отклонение $\sigma_{\text{геом}}$ сферических частиц аморфного кремнезема [370]

Состав реагирующих смесей	Конечное рН	Пробы					
		1		2		3	
		\bar{D} , мкм	$\sigma_{\text{геом}}$	\bar{D} , мкм	$\sigma_{\text{геом}}$	\bar{D} , мкм	$\sigma_{\text{геом}}$
5 мл гидроокиси аммония, 50 мл этанола	11,6	0,57	1,06	0,64	1,14	0,42	1,06
4 мл гидроокиси аммония, 50 мл пропанол-метанола (3:1)	11,4	0,60	1,03	0,63	1,08	0,64	1,10
4 мл гидроокиси аммония, 50 мл этанола	11,6	0,29	1,02	0,36	1,05	0,44	1,03
4 мл гидроокиси аммония, 50 мл пропанол-метанола (3:1)	11,5	0,44	1,04	0,66	1,05	0,64	1,06
3 мл гидроокиси аммония, 50 мл этанола	11,4	0,25	1,08	0,25	1,06	0,27	1,12
2 мл гидроокиси аммония, 50 мл этанола	11,3	0,05	1,07	0,08	1,05	0,08	1,05

В противном случае, вследствие выравнивания показателей преломления сфер и цемента, исчезает оптическая неоднородность среды, необходимая для получения преломления с цветовым эффектом.

Высушивание спека проводится при температуре 100°C, после чего его прокалывают для придания механической прочности в течение нескольких часов при 600°C.

В качестве пропитывающего материала можно использовать также метиловый метакрилат или циклогексан с показателями преломления соответственно 1,49—1,50 и 1,44.

Описанный способ получения синтетического благородного опала был запатентован, но не вышел за рамки экспериментальных исследований. Сами авторы его не были убеждены в том, что синтетический опал когда-либо может быть получен в форме, подобной природному опалу [229]. Однако менее чем через 10 лет после их работ появилось сообщение о продаже в США синтетических опалов, представленных белыми и черными разновидностями, очень похожими на природные камни [242]. Изготовителем их была французская фирма П. Жильсона, широко известная производством синтетических изумрудов и бирюзы. Сведений о способе получения этих опалов в литературе не имеется.

Появление на ювелирном рынке нового синтетического аналога драгоценного камня вызвало (как обычно в таких случаях) повышенный интерес к изучению его физических и других свойств и выявлению различий между синтетическими и природными образцами.

По данным У. Ф. Эпплера [242, 243], опалы Жильсона состоят также из правильно-упакованных сферических частиц кремнекислоты, и это может указывать на тот же принцип получения благородного опала, которым руководствовались А. Дж. Гаскин и П. Дж. Дарраг. Уже первые исследования показали, что показатель преломления, плотность, а также содержание воды у синтетических опалов не выходят за пределы параметров природных образцов. Однако твердость синтетических опалов по шкале Мооса несколько ниже, чем природных, и составляет примерно 4,5.

Черные синтетические опалы поразительно похожи на лучшие природные камни, но, как отмечают Р. Кроунингшильд [227] и другие исследователи [303], они слишком хороши, чтобы быть подлинными. Цвет их не чисто черный, а темно-коричневый, просматриваемый как бы внутри камня.

Наиболее характерным признаком синтетического черного опала является хорошо выраженная полосчатость, которая под микроскопом (увеличение примерно в 20 раз) просматривается в виде волокон, никогда не наблюдаемых в природных опалах. Черные опалы, появившиеся на ювелирном рынке в самое последнее время (конец 1975 г.), практически не пропускают свет и имеют еще более темную коричневую окраску. Слагающие их зерна характеризуются зазубренными ограничениями и в целом создают картину довольно равномерной мозаики. Под микроскопом поверхность зерен напоминает «булыжную мостовую», а с учетом мозаичности и игры цвета — «эффект кожи ящерицы».

Белые синтетические опалы, хотя и выглядят не так эффектно, как черные, но тем не менее по красоте также не уступают природным. В проходящем свете они характеризуются бледным розовато-оранжевым или розовато-желтым цветом, на общем фоне которого просматриваются отдельные светло-синие и желтые участки. Опалы имеют хорошо выраженную равномернозернистую структуру с размером зерна в поперечнике 0,13—3,0 мкм и в проходящем свете (при рассмотрении кабошона сверху вниз) напоминают строение кварцита. Однако в поперечном срезе проявляется отчетливое столбчатое строение опала. Это следует и из соответствия размеров и очертаний зерен кремнезема на верхней и нижней сторонах образца. При увеличении в 10—20 раз уже становится различимо дендритовидное строение агрегатов кремнезема. Зерна имеют неправильные сложноизрезанные границы, создающие причудливую мозаику. Тени на участках пересечения отдельных зерен создают в проходящем свете так называемую «картину сухих листьев».

В отраженном свете при увеличении становится различим рисунок, напоминающий рыбу чешую или шкуру ящерицы. У. Ф. Эпплер полагает [243], что образование блоковой структуры белых синтетических опалов происходит в процессе придания им механической твердости при термической обработке до 500—800°C. В результате этого сокращается объем материала, возникает множество трещин контракции, ограничивающих микроблоки. Подобная блоковая структура в природных опалах никогда не наблюдается.

П. Дж. Дарраг и Дж. Л. Пердрикс [231] в изученном под электронным микроскопом синтетическом опале Жильсона также зафиксировали многочисленные трещины, которые, по их представлениям, являются результатом прессового воздействия на опал и в природных образцах также никогда не отмечаются.

Среди других отличительных признаков синтетических опалов от природных от-



Рис. 83

Строение поверхности слоя синтетического опала (размер частиц ~ 300 нм), полученного центрифугированием при 400—800 г. Платино-угольная реплика

мечаются следующие [281]. Синтетические белые опалы флюоресцируют синевато-белым цветом под действием коротковолновой (235,7 нм) УФ-лампы; более сильная флюоресценция с последующей короткой (секунды) фосфоресценцией зеленого цвета наблюдается под воздействием более длинноволнового (365 нм) УФ-облучения. Природные опалы в тех случаях, когда они флюоресцируют под действием длинноволнового УФ-облучения, фосфоресцируют после этого длительное время.

В отличие от природных, синтетические опалы Жильсона обладают высокой пористостью, что приводит к довольно быстрому впитыванию ими хлороформа и обесцвечиванию. Причем насыщение опала хлороформом сопровождается выделением пузырьков воздуха. Вследствие высокой пористости они, подобно силикагелю, прилипают к языку, что не характерно для природных благородных опалов. Черные синтетические опалы пропускают свет, в то время как большинство природных черных опалов для проходящего света не прозрачны.

Общие сведения

Бирюза относится к наиболее традиционным драгоценным камням. Она является основным водным фосфатом меди и имеет формулу $\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [78]. Теоретический химический состав ее (в %): P_2O_5 34,12; Al_2O_3 36,84; CuO 9,57; H_2O 19,47. Однако в природе состав минерала крайне непостоянен. Бирюза образует изоморфный ряд с халькосидеритом $\text{CuFe}_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ через минералы промежуточного состава — рэшлейит и алюмохалькосидерит [356]. Железо может замещать и ионы меди. Изоморфный ряд с бирюзой образует также ее цинковый аналог фаустит (фостит) $(\text{Zn}, \text{Cu})\text{Al}_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Содержание меди в природной ювелирной бирюзе колеблется от 8,3 до 3,5 %, а содержание окисного железа достигает 10—15%. Существенную роль в составе бирюзы играют примеси кремнезема, кальция, стронция, магния, органического вещества.

Бирюза кристаллизуется в тригональной сингонии и относится к пинакоидальному классу симметрии $R\bar{3}i$. Параметры ее элементарной ячейки следующие: $a_0=0,47 \text{ \AA}$, $b_0=9,33 \text{ \AA}$, $c_0=7,67 \text{ \AA}$. Минерал имеет микрокристаллическое строение. Хорошо оформленные кристаллы были встречены в штате Вирджиния, США. Бирюза двусосна, оптически положительна, с сильной дисперсией. Показатели преломления $n_0=1,65$; $n_e=1,61$. В скрещенных николях под микроскопом бирюза представляется поляризующим криптокристаллическим агрегатом.

Твердость ювелирной бирюзы 5—6 по шкале Мооса, микротвердость достигает 600—700 кг/см²; у выветрелых разновидностей она снижается в 2—4 раза. Плотность колеблется от 2,8 у неизмененных образцов до 2,5—2,6 г/см³ у выветрелых разновидностей. Минерал имеет раковистый излом и характеризуется восковым блеском, хорошо полируется, приобретает стеклянный блеск, в тонких сколах просвечивает.

Структура бирюзы представляется каркасом, состоящим из $[\text{PO}_4]$ -тетраэдров и $[\text{Al}, \text{Fe}]$ -октаэдров, связанных друг с другом общими OH-вершинами. Две трети таких октаэдров связаны по ребру. В крупных

полостях в centrosимметричных положениях располагаются ионы Cu^{2+} (Zn^{2+}), в октаэдрическом окружении из $4(\text{OH})$ и $2\text{H}_2\text{O}$ с расстояниями $\text{Cu} - (\text{OH})_4 - (\text{H}_2\text{O})_2$ 1,92(2); 2,11(2) и 2,42(2) Å соответственно [218].

Бирюза имеет различную окраску: от ярко-голубой, обычный у образцов, близких по составу к теоретическому, через голубовато-зеленую и яблочно-зеленую до зелено-бурой у разновидностей, характеризующихся повышенным содержанием железа. Минерал в значительной степени подвержен действию различных бытовых веществ — духов, масел, жиров, химических соединений (кислот, щелочей) особенно органического ряда (бензин, ацетон).

Ярко-голубую окраску бирюзы издавна связывали с наличием в минерале ионов меди [355]. Объясняли ее и примесью органических веществ, сложных аминоккомплексов меди, а также неравномерным содержанием кристаллизационной воды [387]. Однако окончательно природа окраски бирюзы была расшифрована только недавно с привлечением методов ЭПР и оптической спектроскопии [108]. Оказалось, что все особенности окраски бирюзы обусловлены присутствием в структуре двух ионов-хромофоров Cu^{2+} и Fe^{3+} , от относительного количества которых зависит преобладание синего или зеленого цвета. Ионы меди занимают октаэдрические позиции и могут замещаться ионами двухвалентного железа, не влияющими на окраску. Ионы трех- и двухвалентного железа занимают октаэдрические позиции, принадлежащие как алюминию, так и меди (с меньшей вероятностью).

Геологическое строение месторождений, требования к сырью и генезис бирюзы детально рассмотрены в работах Т. И. Мещинской [102, 103] и других исследователей [44, 141]. Бирюза, как правило, приурочена к зонам окварцевания, дробления, милонитизации и встречается в виде тонких прожилков (штокверков), иногда образуя желвачки, дендриты, прилазки, а также натечные формы в пустотах.

Минерал относится к низкотемпературным образованиям. Температура гомогенизации газовой-жидких включений в кварце, теснейшим образом ассоциирующим с бирюзой, не превышает 190—80°C [60]. На низкотемпературное ее происхождение указывают и данные дифференциальной термического анализа (ДТА) [127]. Кривые ДТА бирюзы из различных месторождений имеют сходную картину: слабый эндотермический эффект при 100—200°C, обусловленный удалением адсорбционной воды (1,3—1,8 %), четкий интенсивный

эндотермический эффект при 350—400°C, соответствующий удалению молекулярной (кристаллогидратной) и конституционной (гидроксильной) воды (17—19%) и экзотермический эффект при 760—800°C. Выше 380°C происходит разрушение кристаллической структуры бирюзы, и вещество становится рентгеноаморфным. Дальнейший нагрев до 900—1000°C приводит к образованию новых соединений — фосфокристобалита, берлинита, кристобалита, тридимита [127, 288, 312].

Цены на природную бирюзу непостоянны, но имеют тенденцию к росту. Изделия американских индейцев из серебра с бирюзой поднялись в цене с начала 70-х годов в 3—4 раза [348]. Кабошоны голубой бирюзы (15X20 мм) оцениваются в США от 8 до 70 долл. за карат; зеленая примерно в 3 раза дешевле [279], а мелоподобная продается по 5 долл. за 1 кг [342].

Обработанная бирюза, ее имитации, подмены и синтез

Трудно назвать минерал, количество методов обработки которого, а также изготовления имитаций и, наконец, просто подмен другими минералами могло бы сравниться с бирюзой. Особенно широко различные способы обработки бирюзы распространены на американском континенте. Существует мнение, что по крайней мере 80% ювелирных поделок из бирюзы, выдаваемых за предметы национального искусства индейцев, хотя бы частично прошли стадию облагораживания [408].

Чтобы отличить бирюзу от ее имитаций Р. Вебстер [394] рекомендует пользоваться сравнительно быстрым и наглядным опытом, позволяющим определить наличие фосфат-радикала $[\text{PO}_4]^{3-}$ в камне и тем самым сузить круг веществ, находящихся «под подозрением». Для этого с основания камня соскабливают немного материала, капают на него вначале азотной кислотой, а затем водным раствором молибдата аммония и слегка нагревают в пламени спиртовки. Если исследуемый камень является бирюзой или иным веществом, содержащим фосфат-радикал, то в полученном желтом осадке при 60—80-кратном увеличении под микроскопом будут хорошо видны желтые октаэдрические кристаллики фосфата аммония (?), часто сгруппированные по четыре.

В последние годы для определения состава бирюзы без разрушения камня широко применяются сканирующий элект-

ронный микроскоп и микропробный анализатор (микрозонд). Они дают возможность определить элементарный состав и содержание основных и примесных элементов в каждой отдельной точке образца. Это позволяет не только однозначно отличать природную бирюзу от ее подделок, но и указать, из какого месторождения добыт конкретный образец [328].

Природные и искусственные вещества, применяемые для замены этого редкого драгоценного камня, можно разделить на четыре группы:

1) природная бирюза низкого качества, окрашенная и пропитанная различными цементами;

2) природные минералы, применяемые в качестве подмены бирюзы в изделиях в их естественном виде или после незначительной обработки;

3) искусственные вещества, которые сближает с бирюзой лишь цвет, иногда частично состав и некоторые физические свойства, т. е. собственно имитации бирюзы;

4) синтетические аналоги бирюзы.

Резкое преобладание практически во всех месторождениях мира некондиционных (светлых, бурых, мелоподобных, хрупких) разновидностей бирюзы над кондиционными способствовало поискам способов повышения ее сортности.

Наиболее древний и простой способ заключается в пропитывании светлых пористых разновидностей бирюзы некоторыми жирами, воском и парафином, о чем писал еще Бируни [20]. Однако эффект насыщения цвета от такого пропитывания непостоянен, со временем камни приобретают серый оттенок, а при нагревании или освещении узким пучком света они «потеют». Пятнадцатиминутное выдерживание таких образцов в бензине или другой жирорастворяющей жидкости превращает равномерную голубую окраску в светло-серую, пятнистую [349].

Цвет некоторых образцов бирюзы имеет тенденцию выцветать на солнце или зелеть со временем. Выдерживание таких образцов в аммиаке или мочевоы кислоте восстанавливает их цвет, но эффект этот сохраняется недолго. Бледные разности бирюзы иногда подкрашивают берлинской лазурью $\text{KF}^{3+} [\text{Fe}^{2+} (\text{CN})_6]$. При искусственном освещении такие образцы представляются неприглядно серыми, и на участках, смоченных аммиаком, теряют окраску.

К поверхностным методам обработки бирюзы относится окрашивание образцов анилиновыми красителями, а также покрытие предварительно протравленной поверхности пленками из ярко-голубых органи-

ческих полимеров [366]. Пропитывание мелоподобной бирюзы коллоидным кремнеземом [397] и пористой бирюзы силикатом натрия придает им большую твердость и лучшую полируемость [272, 273, 274, 387].

Аморфный кремнезем, пропитывающий бирюзу, обладает высокой адсорбционной способностью. Это свойство кремнезема учитывается при распознавании обработанной таким путем бирюзы. В качестве вещества-индикатора используют раствор хромата серебра в аммиаке. В нормальных условиях этот соломенно-желтый раствор стабилен, но если им капнуть на облагороженную в силикагеле бирюзу, аммоний адсорбируется кремнеземом, равновесие в растворе нарушается с немедленным выпадением красновато-коричневых кристаллов хромата серебра [397].

Часто пористые или слабоокрашенные разности бирюзы измельчают до мелких кусочков или порошка, а затем добавляют искусственные вещества и прессуют под высоким давлением [233]. В частности, этот способ широко распространен в штате Аризона (США) при обработке как местной мелоподобной бирюзы, так и некондиционной бирюзы, импортируемой из Ирана [209]. Твердость обработанной бирюзы не превышает 3, плотность 2,3 г/см³. Если к ней приложить раскаленную иглу или паяльник, то появляется запах горелой пластмассы. Некоторые образцы воспламеняются и горят коптящим пламенем. Исследования подобной бирюзы методами ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа свидетельствуют о том, что в качестве основных пропитывающих веществ в ней были использованы алкидные смолы, ортофталевая кислота, фталевый ангидрид и стирол [200]. Если бирюза была обработана искусственной смолой из группы алкидных, то при прокаливании ее порошка в трубке в холодной ее части можно увидеть конденсированные капельки жидкости желтоватого цвета, а на границе горячей и холодной зон — тонкий пояс сублимированных пористых кристаллов фталевого ангидрида [398].

Являясь самым красивым, редким и дорогим из непрозрачных зелено-голубых камней, бирюза побуждала камнерезов искать похожие на нее минералы, которые в их естественном виде или после искусственного подкрашивания могли бы применяться в ювелирных изделиях вместо бирюзы. Таких минералов насчитывается около двадцати [274].

Лучшим и наиболее широко известным заменителем зеленой бирюзы является

варццит, водный фосфат алюминия $Al(PO_4) \cdot 2H_2O$. Синевато-зеленая хризоколла $CuSiO_3 \cdot H_2O$ красива в изделиях, но обладает повышенной хрупкостью. Цинковый аналог бирюзы — фаустит — характеризуется чистым желто-зеленым цветом; его иногда называют «изумрудной бирюзой» [244, 301, 305]. Несколько лет тому назад к числу минералов, имитирующих бирюзу, был привлечен просопит. Этот минерал с формулой $CaF_2 \cdot 2Al(F, OH)_3 \cdot H_2O$, благодаря примеси хромофоров (Cu?) напоминает бирюзу высоких сортов [237, 305].

Из редких минералов-заменителей бирюзы можно назвать гидратированный силикоборат кальция — хаулит $4CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 5H_2O$, алюмофосфат магния и железа — лазулит $(Mg, Fe)Al_2[PO_4]_2(OH)_2$, образующий изоморфный ряд со скорзалитом $(Fe, Mg)Al_2[PO_4]_2(OH)_2$, а также шаттукит $2CuSiO_3 \cdot H_2O$.

Особую группу веществ, применяемых в виде подделок под бирюзу, но обладающих самостоятельными высокими ювелирно-поделочными качествами, составляют одонтолит и окрашенная и соответствующим образом обработанная кость [274]. Одонтолит представляет собой окаменелые кости, зубы и бивни мамонтов и других доисторических животных, частично замещенные в процессе фоссилизации виванитом $Fe_3[PO_4]_2 \cdot 8H_2O$. Умеренное нагревание серо-синего одонтолита придает ему небесно-голубой (бирюзовый) цвет. В тех случаях, когда кости пропитаны солями меди, одонтолит при нагревании приобретает зеленый цвет. Одонтолит легко опознается при исследовании под лупой по характерной для кости ячеистой структуре. Капля соляной кислоты оставляет на его поверхности многочисленные пузырьки — свидетельство реакции с неизбежно присутствующим карбонатом кальция.

Особую группу заменителей бирюзы составляют искусственные вещества, созданные человеком. Наиболее древними из таких веществ являются стекла, применявшиеся в качестве подделок под бирюзу еще в древнем Египте 4 тыс. лет назад [349]. В качестве красителей в этих стеклах применялись медь и кобальт, а позднее, для придания им вида, более близкого к природной бирюзе, — окись цинка. Эти стекла имеют плотность 2,8—3,3 г/см³ и показатель преломления 1,6. Достаточно рассмотреть их через лупу, чтобы убедиться в том, что это не бирюза, а стекло, содержащее маленькие газоподобные пузырьки.

В числе имитаций бирюзы также широко применяют керамику, в том числе фаянс,

фарфор и различные эмали. Исследование этих веществ позволяет отличать их от бирюзы по более грубому, шагреневому виду поверхности, меньшей плотности и стекловатому блеску.

На рынках Западной Европы широкое распространение нашли также синтетические бирюзоподобные продукты, получаемые путем прессования под высоким давлением различных типов искусственных органических соединений, таких как полистирол, эпоксидные и алкидные смолы [366].

Еще в XIX в. появилась «искусственная бирюза», сходная по физическим свойствам с природной. Она производилась в Австрии в Вене, а также во Франции и Англии и получила название «венская бирюза» [178, 398]. Получали такую синтетическую бирюзу прессованием осажденного фосфата алюминия, подкрашенного олеатом меди. Отличительной особенностью ее, помимо сравнительно низкого показателя преломления (1,45), является то, что при нагревании в пламени газовой горелки она спекается в черное стекло. Природная бирюза, как известно, при этом превращается в темно-бурый порошок.

В 1957 г. в ФРГ была синтезирована новая имитация бирюзы, названная «неолитом». Это вещество с показателем преломления 1,55 оказалось смесью бейерита $\text{Ca}(\text{BiO})_2(\text{Co}_3)_2$ и фосфата меди с темными прожилками «матрицы», полученной благодаря примеси аморфных соединений железа. В качестве связки использовались искусственные смолы. Как неолит, так и венская бирюза под действием соляной кислоты приобретают яркий зеленовато-желтый цвет, бирюза не проявляющийся в природной бирюзе [366, 398].

Одна из имитаций бирюзы была получена нагреванием и сжатием гидроокиси алюминия с сульфатом меди. Этот продукт имеет высокую твердость (6 по шкале Мооса), но характеризуется слишком синим цветом, не свойственным природной бирюзе, а также имеет низкую ($2,2 \text{ г/см}^3$) плотность. В шлифах в этом веществе видны непрозрачные, иногда просвечивающие неправильные частицы, погруженные в серозеленую цементную массу; часто наблюдаются многочисленные газовые пузырьки, снижающие плотность материала [241].

Известны также имитации бирюзы, полученные смешиванием осажденного дигидратированного фосфата алюминия с фосфатом меди с последующим сжатием смеси на гидравлическом прессе.

Спрессованные под высоким давлением отходы природной бирюзы с добавлением

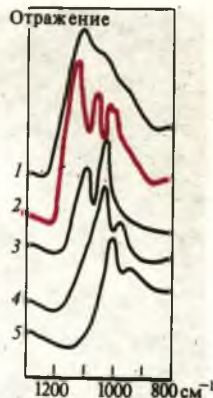


Рис. 84

ИК-спектры отражения бирюзы и ее заместителей [197]:

1 — синтетическая бирюза; 2 — природная бирюза; 3 — одонтолит; 4, 5 — имитации бирюзы

органических цементов получили название «бирюзы реконструированной» и могут рассматриваться как наиболее удачная ее имитация. К числу имитации бирюзы в последнее время прибавились также бирюзоподобные продукты, имеющие состав бирюзы, но отличающиеся от нее структурой и примесями. Они получили название «синто» и «адко» по производящим их фирмам «Синто Джем Компани» и «Адко Продактс» [335].

При всем многообразии имитаций бирюзы число работ, посвященных подлинно синтезу этого минерала, крайне ограничено. Полвека назад появилось сообщение М. Гофмана [276, 277] о получении им синтетической бирюзы двумя способами.

Первый способ предусматривал смешивание сульфатов меди и алюминия с гидроокисью алюминия и кислот фосфорно-кислым натрием, взятыми в эквивалентных бирюзе соотношениях, с последующим подогревом, вымыванием образовавшегося сульфата натрия и сдавливанием на прессе полученного порошка.

Второй способ заключался в смешивании тонко измельченных углекислой основной меди и гидроокиси алюминия с фосфорной кислотой, нагреве смеси чуть выше 100°C и сдавливании ее на гидравлическом прессе. Детали методики опубликованы не были.

По утверждению М. Гофмана, твердость, плотность и химический состав полученного им вещества соответствовали природной бирюзе. Однако вопрос о кристаллической структуре синтезированного материала оставался открытым. В 1935 г. Ф. Майер [314] доказал наличие у бирюзы кристаллической структуры. Он снял дебаеграммы как природной бирюзы из различных месторождений мира, так и синтетической бирюзы, изготовленной по способу Гофмана. Указывая на некоторое сходство рентгено-



Рис. 85

Кабошоны:

вверху — из синтетической бирюзы (передний план) и прожилки природной бирюзы в породе; внизу — гладкие и текстурированные из синтетической бирюзы

грамм природной и синтетической бирюзы, он допустил существование возможной примеси в синтетической бирюзе тонкоизмельченного природного материала.

На протяжении последующих 40 лет сведений о получении синтетической бирюзы способами Гофмана в литературе не появлялось. Поэтому не удивительно, что ряд известных минералогов откликнулись на сообщение о получении в 1972 г. во Франции фирмой П. Жильсона синтетиче-

ской бирюзы. Способ производства ее не опубликован, но по-видимому, близок к способам Гофмана [190, 241, 302, 382, 395].

Этот продукт с плотностью 2,68—2,75 г/см³ и показателем преломления 1,61 (т. е. аналогичные природной кондиционной бирюзе), во всяком случае в первые годы, характеризовался несколько белесым («молочным») оттенком, что делало его похожим скорее на американскую, чем на иранскую бирюзу. Микроскопическое (ув. 50) его исследование показало в одном случае наличие темно-синих угловатых частиц с тенденцией к субпараллельному расположению, а в другом — сферических, иногда сплюсненно-овальных (0,03×0,40 мм²) выделений с характерным для бирюзы сферолитовым крестом угасания. В обоих случаях эти частицы были погружены в изотропный в скрещенных николях и светлый в оранжевом свете субстрат, принятый У. Эпплером [241] за гелеобразную гидроокись алюминия. Ориентированный характер сплюсненности овальных выделений свидетельствует о применении давления в процессе получения этого вещества. Мощное освещение полированной бирюзы Жильсона лампой в 500 Вт под косым углом к поверхности обнаруживает, что светлый субстрат как бы вытравлен при полировке, что указывает на его более низкую твердость, чем твердость цементирующих частиц. Капля разбавленной соляной кислоты на бирюзе Жильсона не оставляет следов, в то время как природная бирюза впитывает кислоту и светлеет от ее воздействия [395].

Детальное исследование бирюзы Жильсона в сканирующем микроскопе и результаты рентгеноструктурного анализа показали полную идентичность ее природной бирюзе [400]. Было доказано отсутствие в синтетической бирюзе гидраргиллитовых, органических и других инородных цементов. Однако различия в текстуре синтетической и природной бирюзы остаются все еще весьма существенными, поскольку наиболее полно отражают специфику формирования агрегатов бирюзы в природе и лабораторных условиях.

Была сделана попытка выявить отличия в спектрах отражения различных типов природной бирюзы (в том числе окрашенной и сцементированной пластиками) и бирюзы Жильсона в интервале частот 800—1200 см⁻¹. Спектры бирюзы Жильсона имеют более сглаженные широкие пики, что является ее наглядным отличительным признаком (рис. 84).

Синтетическая бирюза, практически неотличимая от природной, получена в Советском Союзе (рис. 85, а, б). Она имеет

ярко-голубой цвет с различными оттенками и текстурными особенностями, характерными для кондиционных сортов природной бирюзы.

Химический состав ее аналогичен природной бирюзе, а дебаграмма показывает набор всех основных линий бирюзы.

Согласно данным ДТА (дифференциально-технологический анализ) эта синтетическая бирюза характеризуется теми же термическими эффектами, что и природный мине-

рал, лишь несколько (на $10\text{--}15^\circ\text{C}$) сдвинутыми в область более низких температур. Это, по-видимому, связано с неполной окристаллизованностью материала. Микротвердость ее $600\text{--}700\text{ кгс/мм}^2$, что также соответствует высокосортной природной бирюзе, однако плотность несколько меньше ($2,3\text{--}2,4\text{ г/см}^3$). Таким образом, в настоящее время к синтетическим аналогам природной бирюзы может быть отнесена синтетическая бирюза, полученная в Советском Союзе и во Франции.

ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВЫЕ И ДРУГИЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ГРАНАТЫ

Итрий-алюминиевые и некоторые другие разновидности синтетических гранатов, хотя и появились только в начале 60-х годов [308], но уже пользуются широким признанием на ювелирном рынке как замечательный граничный материал.

В целом синтетические гранаты представляют собой обширную группу соединений, имеющих структуру природных гранатов с общей формулой $R_3^2R_2''(SiO_4)_3$, в которой роль катионов типа R'' выполняют не обычные для природных минералов компоненты (Ca, Mg, Fe^{2+} , Mn), а редкоземельные элементы (иттрий и лантаноиды); ионы типа $R'''(Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+})$ включают также галлий и выполняют не только функцию катионов, но и входят вместо кремния в состав анионного комплекса. Общая формула их записывается как $A_3B_5O_{12}$ или, подобно природным гранатам с выделением анионного комплекса, в виде $A_3B_2(BO_4)_3$, где А — иттрий и лантаноиды; В — Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} и ряд других трехвалентных ионов.

Структура гранатов была расшифрована Г. Менцером [315], установившим, что кубическая элементарная ячейка их содержит восемь формульных единицы (т. е. содержит 160 ионов) и характеризуется пространственной симметрией $O_h^h — Ia3d$. Катионы размещаются в элементарной ячейке в трех типах узлов с различной кислородной координацией. 24 редкоземельных ионов (типа А) занимают додекаэдрические узлы (с-положения) и находятся в шести неэквивалентных положениях. Из 40 катионов типа В 16 расположены в октаэдрической позиции (а-положения) и 24 — в тетраэдрической позиции (d-положения). Кислородные октаэдры и тетраэдры, координирующие узлы с ионами В, искажены и развнуты таким образом, что образуют соответственно восемь неэквивалентных а-положений и шесть неэквивалентных d-положений.

К настоящему времени синтезирован обширный ряд гранатов рассматриваемого типа, в которых ионы типа А представлены одним или несколькими изоморфно замещающими друг друга редкоземельными

элементами, а в роли ионов типа В выступают Al^{3+} , Fe^{3+} и Ga^{3+} или их изоморфные смеси. Физико-химические характеристики синтетических гранатов различного состава в значительной степени отличаются друг от друга и зависят от набора как основных, так и примесных компонентов.

Наибольшее распространение среди синтетических гранатов получили иттрий-алюминиевые (ИАГ), гадолиний-галлиевые (ГГГ) и иттрий-железистые (ИЖГ) гранаты, являющиеся перспективным матричным материалом для лазеров непрерывного действия. В качестве активаторов в такие кристаллы вводится примесь лантаноидов (отдельно или с хромом) и, в частности, неодим, изоморфно замещающий иттрий [72].

Кроме того, кристаллы ИАГ и особенно ГГГ находят широкое применение в качестве подложек для ферромагнитных пленочных счетно-решающих устройств. Именно возможность широкого использования указанных кристаллов в научных и технических целях стимулировала развитие работ по их синтезу и выращиванию.

Наиболее полные обзоры по свойствам и методам выращивания синтетических гранатов приводятся в работах П. А. Арсеньева и Е. Ф. Кустова [3], Х. С. Багдасарова, И. И. Карпова и Б. Н. Гречушкинова [5], Н. Г. Рябцова [136], А. А. Каминского [72] и др.

Как ювелирные камни синтетические гранаты стали применяться совсем недавно, и этому во многом способствовала разработка экономически выгодных методов их выращивания. Более предпочтительными как в экономическом отношении, так и по физическим свойствам оказались иттрий-алюминиевые гранаты. Они обладают достаточно высокой твердостью (8,5 по шкале Мооса, 1550 кгс/мм² по Викерсу и 1100 кгс/см² по данным склерометрии для плоскости {100}), имеют показатель преломления 1,832 и дисперсию 0,028, обуславливающие их яркий блеск и сильную, игру света [72].

Беспримесные иттрий-алюминиевые гранаты бесцветны. Плотность их составляет 4,55 г/см³, но может несколько варьировать при введении различных примесных компонентов, позволяющих получать гранаты различного цвета и оттенков. Розовато-сиреневую окраску имеют кристаллы, допированные неодимом и эрбием, зеленую — хромом, тулем и ванадием, красную — марганцем. Добавка кобальта придает кристаллам голубизну. Замена иттрия другими редкоземельными ионами приводит к окрашиванию кристаллов преимуще-

ственно в золотисто-желтый (тербий, гольмий, европий, иттербий) цвет. При этом повышается их плотность и показатель преломления. Для получения иттрий-алюминиевых гранатов, имеющих густо-зеленый (изумрудоподобный) цвет с небольшим голубым оттенком, в кристалл вводят сразу несколько примесных элементов — неодиm, хром, кобальт и железо [297].

Формула граната при этом имеет вид $Y_{3-x}Nd_xAl_5-yR_yO_{12}$, где R_y — хром, кобальт и железо.

Недавно появилось несколько сообщений об изготовлении имитаций бриллиантов из гадолиний-галлиевых гранатов [396]. Несмотря на желтоватый оттенок, такие камни оказались визуально трудно отличимыми от алмазов. Показатель преломления гадолиний-галлиевых гранатов ниже, чем у алмаза, на 0,4, но дисперсия света выше почти на порядок. Что касается иттрий-железистых гранатов, то для изготовления ювелирных камней они интереса не представляют, так как имеют черный цвет и невысокую (порядка 6 по шкале Мооса) твердость.

Как уже отмечалось, наибольшее распространение в ювелирном деле получили бесцветные и окрашенные иттрий-алюминиевые гранаты. Они могут быть выращены различными методами. Однако в промышленных масштабах кристаллизация их осуществляется в основном из расплавов методом Чохральского и направленной кристаллизации (зонной плавки) и в меньшей мере из раствора в расплаве.

Первые кристаллы ИАГ были выращены из раствора в расплаве [308]. Основой для реализации этого метода явилась довольно высокая их растворимость в расплавах некоторых относительно легкоплавких окислов и фторидов, среди которых наибольшее распространение получили системы $PbO-V_2O_5$, $PbO-PbF_2$ [381], $BaO-V_2O_5$ [308] и $PbO-PbF_2-V_2O_5$ [155]. О характере растворимости иттрий-алюминиевых гранатов, например, в расплаве $PbO-PbF_2$ можно судить по кривой ликвидуса системы $PbO-PbF_2-Y_3Al_5O_{12}$ (рис. 86), поскольку температура эвтектической смеси в ней практически совпадает с температурой плавления чистого растворителя [70]. Как видно, при температурах порядка 1200—1300°C растворимость $Y_3Al_5O_{12}$ может достигать в указанной системе 25—30%.

Однако, по данным ряда исследователей, детально изучивших растворимость и процессы роста иттрий-алюминиевых гранатов в указанных системах [155], наиболее благоприятными для выращивания гранатов являются расплавы, составленные на основе

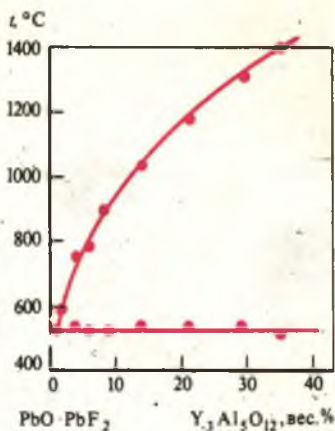


Рис. 86

Фазовое равновесие в системе ИАГ-растворитель [70]

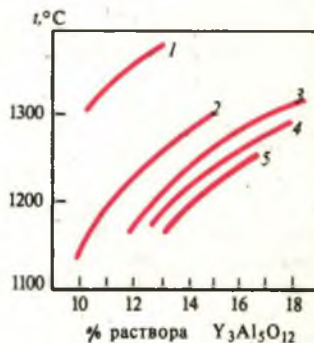


Рис. 87

Зависимость растворимости ИАГ от температуры для различных растворов [155]

1 — $PbO-PbF_2$; 2 — $PbO-V_2O_5$; 3 — $PbO-V_2O_5-PbF_2$; 4 — $BaO-V_2O_5$; 5 — $BaO-V_2O_5-PbO$

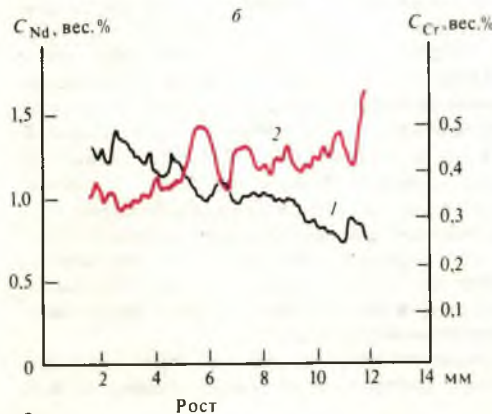
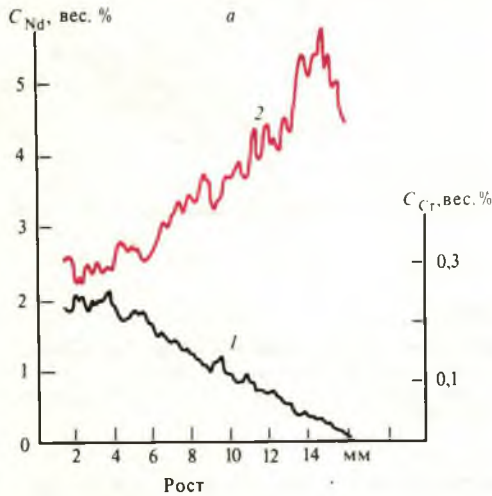
окислов свинца и бора и фторида свинца. Такие расплавы заметно менее агрессивны по отношению к платине, чем расплавы на основе двухкомпонентных систем $PbO-PbF_2$ и $PbO-V_2O_5$, но при этом растворимость в них гранатов и температурный коэффициент растворимости вполне обеспечивают достаточно интенсивный рост кристаллов (рис. 87). Расплавы из смеси окислов бария и бора, а также окислов бария, бора и свинца обладают более высокой растворяющей способностью, но для выращивания гранатов они менее пригодны из-за относительно большой вязкости, в связи с чем труднее достигается состояние равновесия.

Существенное значение при выборе состава растворителя имеет скорость его



Рис. 88

Кристаллы хромсодержащего иттрий-алюминиевого граната, выращенные методом флюса



испарения. С этих позиций наилучшими свойствами обладают растворы-расплавы состава $YAl_5O_{12}-PbF_2 \times 1,17PbO \cdot 0,35B_2O_3$ [8].

Выращивание иттрий-алюминиевых гранатов из растворов в расплаве осуществляется в платиновых тиглях либо путем медленного (порядка 0,5 град /ч) охлаждения расплава, предварительно насыщенного компонентами граната, либо путем непрерывного переноса вещества в расплаве в условиях постоянного температурного градиента при температурах порядка 1400—1000°C. Рост кристаллов может происходить либо на спонтанно возникших зародышах (в этом случае процесс кристаллизации практически контролю не подлежит), либо на заранее вводимых в расплав затравках. Но даже в таком случае практически никогда не удается избавиться от спонтанно зародившихся кристаллов, поскольку кристаллообразующая система характеризуется очень узкой метастабильной областью, особенно при высоких концентрациях растворенного вещества.

Кристаллы спонтанного зарождения, полученные путем медленного охлаждения, имеют, как правило, дефектное строение, содержат большое число включений растворителя, захваченного в процессе кристаллизации. Особенно это характерно для относительно более крупных кристаллов из верхней части тигля. Кристаллы из придонной части имеют заметно меньше включений и в структурном отношении более совершенны.

Однако лучшие по качеству кристаллы иттрий-алюминиевых гранатов были получены, когда рост их осуществлялся не на спонтанно возникших зародышах, а на специально вводимых в расплав ориентированных затравках [154]. Это позволяло проводить кристаллизацию в метастабильной области и избавиться в значительной мере от возникновения паразитных кристаллов.

Введение примеси окиси хрома и неодима приводило к окрашиванию кристаллов соответственно в зеленый и сиреневый цвет (рис. 88), причем содержание хрома в них понижалось от центра к периферии (рис. 89, а, б), а содержание неодима, наоборот, увеличивалось. Это явление нашло следующее объяснение [381]. В выбранной системе растворимость окиси хрома

Рис. 89

Распределение примесей хрома (1) и неодима (2) при совместном вхождении в кристаллы ИАГ, выращенные разными методами [381]

а — метод плавного понижения температуры; б — метод переноса в условиях температурного градиента

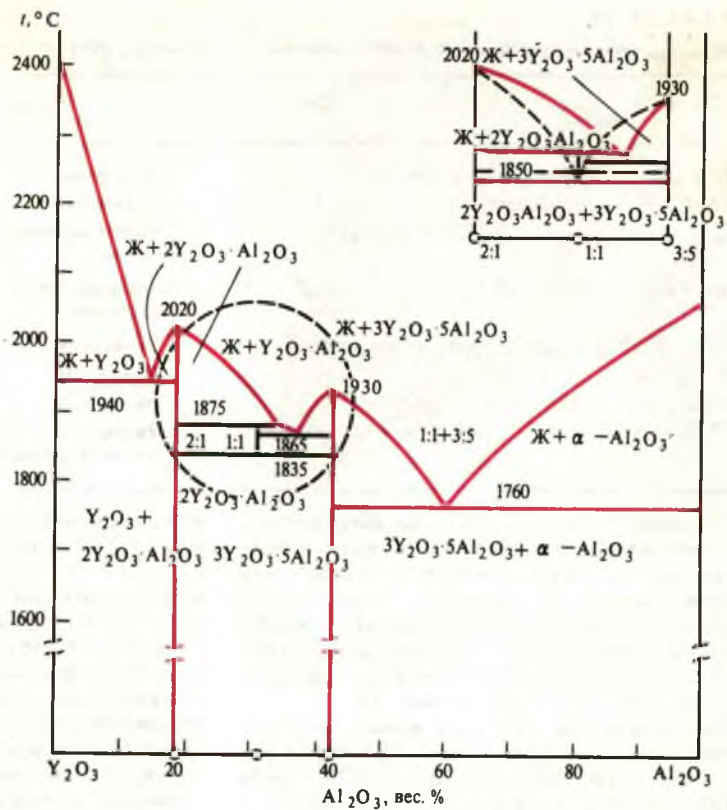


Рис. 90
 Диаграмма состояний системы $Y_2O_3-Al_2O_3$

намного ниже растворимости иттрий-алюминиевого граната, а последний уступает в растворимости окиси неодима. Наиболее высокие (до 90%) концентрации окиси хрома в расплаве достигаются в температурном интервале 1370—1300°C, т. е. в начале процесса кристаллизации. К завершению его (т. е. при $T \sim 100-1000^\circ C$) концентрация окиси хрома понижается до 1%. Высокая же растворимость окиси неодима в расплаве сохраняется во всем температурном интервале кристаллизации и способствует захвату заметных количеств его даже в самую завершающую стадию процесса. В условиях же постоянного температурного градиента формируются кристаллы с равномерным распределением примесей по всему объему кристалла (рис. 89, б).

Наиболее крупные иттрий-алюминиевые кристаллы массой до 150 г были получены из раствора-расплава состава Y_2O_3 720 г, Al_2O_3 1220 г, Nd_2O_3 253 г, PbO 3556 г, PbF_2 434 г и V_2O_5 279 г при скорости охлаждения 0,5°C/ч в температурном интервале кристаллизации 1300—950°C [223].

Кристаллы иттрий-алюминиевых гранатов, выращенные из раствора в расплаве, имеют отчетливое зонарное строение,

особенно хорошо различимое при наблюдении с помощью установки со светящейся точкой [154]. Таким образом, по данным, приводимым в работе В. А. Тимофеевой, И. Н. Гусевой и Н. М. Меланхолина, зонарность обусловлена неоднородностью показателя преломления, вызываемой неравномерностью распределения изоморфных примесей, а также коллоидных частиц, фиксируемых по появлению конуса Тиндалля.

На участках с наибольшей неоднородностью обнаруживаются замкнутые трещинки длиной 50—70 мкм, а также первичные (образовавшиеся во время роста) и вторичные (возникшие после завершения кристаллизации) включения. Микровключения имеют вытянутую или неправильную форму и сложены затвердевшим расплавом (часто раскристаллизованным) и газовым пузырьком, непрозрачным в проходящем свете. Размер отдельных включений редко превышает 1 мкм. Часто включения образуют нитевидные скопления, декорирующие тончайшие микротрещинки, реже отмечаются твердые включения (возможно Al_2O_3 , Y_2O_3 , Nd_2O_3), имеющие треугольную, шестиугольную и квадратную форму. Размер их достигает 20—25 мкм.

Таблица 14

Характеристика инвариантных точек в системе $Al_2O_3-Y_2O_3$ [57]

Фаза	Процесс	t°C	Состав, %	
			Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Y ₂ O ₃ + 2Y ₂ O ₃ · Al ₂ O ₃ + жидкость	Эвтектика	1940	85	15
2Y ₂ O ₃ · Al ₂ O ₃ + жидкость	Плавление	2020	81,5	18,5
Y ₂ O ₃ · Al ₂ O ₃ + 2Y ₂ O ₃ · Al ₂ O ₃ + жидкость	Инконгруэнтное плавление	1875	65	35
Y ₂ O ₃ · Al ₂ O ₃ + 2Y ₂ O ₃ · Al ₂ O ₃ + 3Y ₂ O ₃ · 5Al ₂ O ₃	Разложение в твердом состоянии	1835	68,8	31,2
Y ₂ O ₃ · Al ₂ O ₃ + 3Y ₂ O ₃ · 5Al ₂ O ₃ + жидкость	Эвтектика	1865	62,5	37,5
3Y ₂ O ₃ · 5Al ₂ O ₃ + жидкость	Плавление	1930	57	43
3Y ₂ O ₃ · 5Al ₂ O ₃ + α-Al ₂ O ₃ + жидкость	Эвтектика	1760	40	60
2Y ₂ O ₃ · Al ₂ O ₃ + 3Y ₂ O ₃ · 5Al ₂ O ₃ + жидкость	Эвтектика (метастабильное состояние)	1850	68,8	31,2

Позднее были разработаны методы выращивания кристаллов ИАГ (и других разновидностей синтетических гранатов) непосредственно из расплава. Возможность осуществления такого процесса следует уже из рассмотрения фазовой диаграммы $Al_2O_3-Y_2O_3$ (рис. 90). Основные характеристики ее приведены в табл. 14.

Как видно из таблицы, кроме крайних членов этой системы, устойчивыми фазами ее являются соединения $Y_4Al_5O_{19}$ (или $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$) и $Y_3Al_5O_{12}$ (или $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$). Первая из них, относимая к триклинной сингонии ($n_g=1,880$, $n_p=1,860$, $\rho=4,45$ г/см³), инконгруэнтно плавится при температуре $2020 \pm 20^\circ C$; вторая стабильная фаза — иттрий-алюминиевый гранат — имеет температуру плавления $1930 \pm 20^\circ C$. В интервале температур $1875-1835^\circ C$, кроме того, устанавливается фаза состава $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ со структурой перовскита. Она характеризуется наиболее высокими среди других твердых фаз этой системы показателями преломления ($n_g=1,905$ и $n_p=1,890$) и плотностью $5,18$ г/см³. Выше $1875^\circ C$ фаза $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ плавится с разложением на $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ и жидкость, а ниже $1835^\circ C$ распадается на смесь двух твердых соединений — иттрий-алюминиевого граната и фазы $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$.

Существование стабильной конгруэнтно плавящейся фазы иттрий-алюминиевого граната позволяет применять для его выращивания различные методы кристаллизации из расплава, но наиболее широкое развитие среди них получили методы Чохральского и зонной (вертикальной и горизонтальной) плавки.

Выращивание кристаллов иттрий-алюминиевого граната методом Чохральского осуществляется на стандартном кристаллизационном оборудовании с резисторным

или высокочастотным индукционным нагревом [5,222]. Для предохранения иридиевого тигля от эрозии процесс проводят в контролируемой атмосфере азота или аргона при нормальном давлении с добавлением (1—2% по объему) кислорода, а внутреннюю поверхность тигля, кроме того, покрывают окисью циркония. Тигель с шихтой, предварительно хорошо просушенной смесью окислов Y_2O_3 и Al_2O_3 , взятых в молярном отношении 3:5, помещают в установку и прокалывают при температуре $1500-1700^\circ C$ в течение 24 ч. Затем шихту расплавляют и доводят температуру расплава до $1950^\circ C$. После этого в расплав опускают затравку, оплавляют ее и снижают температуру до начала кристаллизации. Далее приступают к вытягиванию кристалла при одновременном его вращении.

Для получения монокристаллов высокого структурного совершенства большое значение имеет нахождение оптимальных соотношений между скоростью вытягивания и скоростью вращения кристалла, определяющих форму поверхности раздела между жидкой и твердой фазами. Наименее дефектные кристаллы образуются, как известно, при плоской поверхности раздела кристалл — расплав. Такая форма поверхности раздела сравнительно легко достигается при выращивании диспрозий-алюминиевых гранатов при скорости вытягивания $0,5-5$ мм/ч и частоте вращения $5-20$ об/мин, что обусловлено спецификой его физических, в частности оптических, свойств, влияющих на характер теплопередачи в системе расплав — кристалл [220]. Вытягивание кристаллов гранатов других составов требует для создания плоской поверхности раздела кристалл — расплав за-

метного увеличения частоты вращения и уменьшения скорости вытягивания. Так, по данным Е. М. Савицкого и Г. С. Бурханова [137], для кристаллов ИАГ высокого структурного совершенства, содержащего 1 ат. % Nd, скорость вытягивания должна быть не выше 0,2 мм/ч при частоте вращения 150 об/мин.

Методом Чохральского были выращены также гадолиний-галлиевые, иттрий-галлиевые [3] и более сложные по составу гранаты, такие как $\text{Lu}_3\text{ScGa}_3\text{O}_{12}$ (где Lu — Nd, Dy, Yb, Y) и $\text{Lu}_3\text{ScAl}_3\text{O}_{12}$ (где Lu — Tb, Sm, Gd, Dy, Eu, Y) [211].

Выращивание иттрий-алюминиевых и других синтетических гранатов методом вертикальной зонной плавки осуществляется также на стандартной установке бестигельной зонной плавки [112]. Разогрев и плавление шихты могут быть достигнуты различными средствами — оптическими, токами высокой частоты, плазменными горелками, пламенем жидкого и газообразного топлива и др. Вначале на конце спрессованного мелкокристаллического стержня выплавляется капля расплава граната, к которой снизу подается затравочный монокристалл. Этим создается расплавленная зона между исходным стержнем и затравкой. Перемещение с определенной скоростью этой зоны вдоль стержня при движении его сверху вниз приводит к образованию монокристалла. Гомогенизация расплава в зоне достигается одновременным вращением стержня и затравки вдоль вертикальной оси.

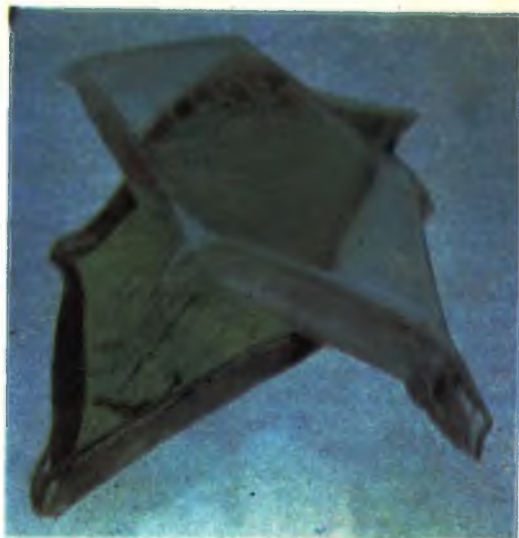


Рис. 91

Кристаллы иттрий-алюминиевых гранатов (верхний — беспримесный, бесцветный, нижний — хромсодержащий), выращенные методом Багдасарова

Методом вертикальной оптической зонной плавки были выращены монокристаллы гранатов различного состава диаметром до 6 мм и длиной до 80 мм. Кристаллизация осуществлялась со скоростью порядка 5 мм/ч. Шихтовый стержень готовился из смеси исходных окислов путем прессовки при температуре 1400°C.



Рис. 92

Общий вид установки для выращивания кристаллов ИАГ методом Багдасарова



Рис. 93

Ограненные камни из разноокрашенных иттрий-алюминиевых гранатов

Наиболее крупные кристаллы иттрий-алюминиевых гранатов массой до нескольких килограмм (рис. 91) выращиваются ме-

тодом, разработанным Х. С. Багдасаровым, И. И. Карповым и Б. Н. Гречушниковым [5]. Общий вид установки для выращивания кристаллов приведен на рис. 92. Исходная шихта, представляющая собой смесь предварительно прокаленных окислов основных исходных компонентов с примесью легирующей добавки, помещается в молибденовую лодочку и медленно протягивается вдоль вольфрамового нагревателя. По мере движения лодочки в шихте возникает довольно узкая расплавленная зона, которая при дальнейшем перемещении лодочки затвердевает с образованием поликристаллического агрегата. Повторной протяжкой лодочки уже добиваются роста из расплавленной зоны монокристалла. Метод характеризуется высокой производительностью и позволяет получать как бесцветные, так и окрашенные в разные цвета кристаллы высокого качества (рис. 93).

Иттрий-алюминиевые и другие синтетические гранаты, выращенные из расплава, имеют форму стержней, буль, дисков и плоских плит, отражающих геометрию контейнера. Среди внутренних дефектов в них чаще всего отмечают зональность, газовые и твердые включения, блочность и трещиноватость.

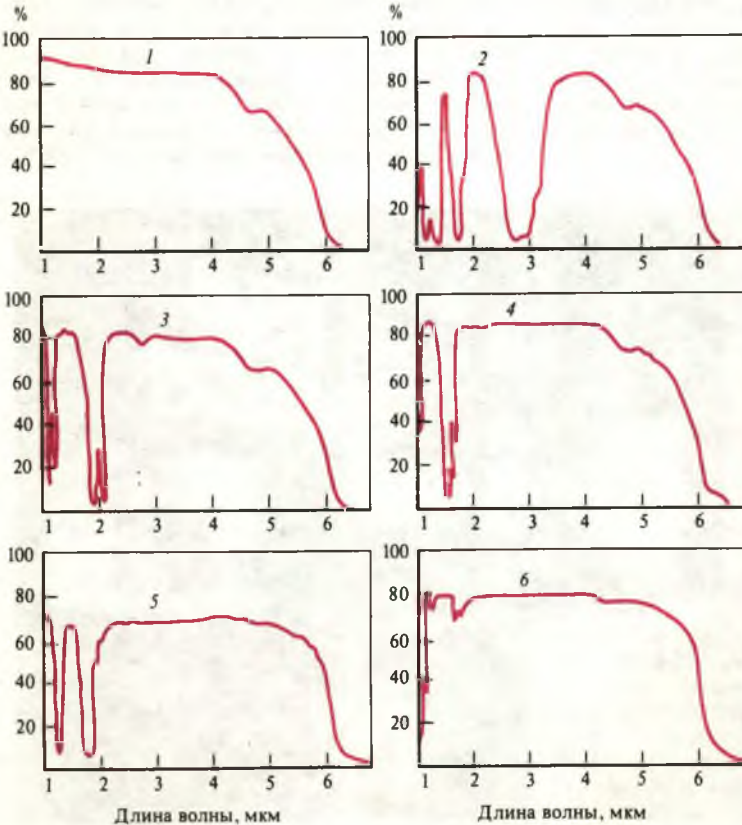


Рис. 94

Спектры пропускания некоторых синтетических гранатов [222].

1 — $Y_3Al_5O_{12}$; 2 — $Dy_3Al_5O_{12}$;
 3 — $Ho_3Al_5O_{12}$; 4 — $Er_3Al_5O_{12}$;
 5 — $Tm_3Al_5O_{12}$; 6 — $Yb_3Al_5O_{12}$.
 Толщина пластинок 1 см

В кристаллах, выращенных методом зонной плавки с плазменным нагревом, наблюдались три типа плоских дефектов — антифазные границы между доменами, ориентационные двойники и антифазные границы, связанные со скольжением в плоскостях (110) [198].

Кристаллы, выращенные методом Чохральского, иногда имеют на боковой поверхности и конусе разращивания риски (или псевдорребра), а в центральной части содержат округлые или дендритовидные микропустоты размером от 1 до 100 нм [5]. Средняя плотность дислокаций в кристаллах иттрий-алюминиевых гранатов, выявляемых обычно травлением их в ортофосфорной кислоте при температуре 250°C [112], составляет порядка 10^9 см⁻². Дислокации распределены неравномерно. Максимальная их концентрация приурочена к участкам, обогащенным примесными компонентами.

Включения в зависимости от размера делятся на две группы — крупные (около 0,5 мм) и мелкие (1—20 мкм) [5]. Распределены они обычно по зонам роста, хотя для мелких включений характерно и довольно равномерное распределение в объеме всего кристалла. Газовые включения образуются в связи с выделением газов, растворенных в расплаве на фронте кри-

сталлизации, и захватом их растущим кристаллом или за счет продуктов разложения граната.

Твердые включения могут быть представлены фазами не полностью прореагировавших исходных компонентов (Y_2O_3 , Al_2O_3 , а также легирующих добавок окислов редкоземельных элементов, хрома, ванадия и др.) и кристалликами материала контейнера и нагревателей (иттрия, молибдена, вольфрама).

Диагностика иттрий-алюминиевых и других синтетических гранатов особых затруднений не вызывает. Благодаря характерным оптическим константам, твердости и плотности их довольно просто можно отличить от алмаза, изумруда, рубина и других природных и синтетических ювелирных камней (см. табл. 16). По данным Р. Вебстера [398], помимо этих диагностических признаков следует иметь в виду, что кристаллы ИАГ, допированные редкоземельными элементами, обладают ярко выраженной флуоресценцией при длинноволновом УФ-облучении. В рентгеновских лучах они обнаруживают розовато-лиловое свечение. В спектрах поглощения синтетических гранатов проявляются характерные полосы (рис. 94), позволяющие довольно однозначно определить состав гранатов.

ФИАНИТЫ

Ограниченные камни из нового монокристаллического синтетического материала фианита — стабилизированной кубической окиси циркония сразу же привлекли внимание ювелиров. Впервые такие кристаллы, а также во многом близкие к ним кристаллы стабилизированной кубической окиси гафния были выращены в середине 60-х годов в нашей стране в Физическом институте им. П. И. Лебедева АН СССР (ФИАН), в честь которого и были названы фианитами [123].

Значительно позднее появились сообщения о производстве подобных кристаллов в Швейцарии фирмой «Джеваирджан», которая начала поставлять их на ювелирные рынки под названием «джевалит» [269]. Однако приоритет получения монокристаллов стабилизированных кубических двуокисей циркония и гафния принадлежит Советскому Союзу, поэтому и данное этим соединениям первое название — фианиты — должно занять прочное место в номенклатуре новых ювелирных ограночных материалов.

Обладая набором важных для использования в технических и научных целях свойств, фианиты, тем не менее, очень скоро после разработки метода их получения начали применяться в ювелирной промышленности. Этому способствовали прежде всего красота и поразительное внешнее сходство бесцветных ограненных фианитов с бриллиантами, а также способность их окрашиваться при введении хромофорных примесей в различные яркие и сочные цвета.

Структурным аналогом фианитов является природный минерал тажеранит (Zr, Ti, Ca) O₂, открытый в 1969 г. в Сибири [149]. Минерал образует кристаллики оранжевого (до красного) цвета размером до 1,5 мм с показателем преломления $2,25 \pm 0,02$, плотностью $5,01 \pm 0,02$ г/см³ и твердостью ~7,5 по шкале Мооса. В природе также известна кристаллическая моноклинная модификация ZrO₂ — довольно редкий минерал бадделлит. Изучение искусственно полученных кристаллических двуокисей циркония позволило установить среди них несколько полиморфных модификаций — моноклинную (уже известную по природному бадделлиту), тетрагональную, кубическую, метатетрагональную, тригональ-

ную и высокотемпературную моноклинную [58]. Примерная расчетная диаграмма полей устойчивости наиболее полно исследованных полиморфных модификаций ZrO₂ в координатах давление — температура показана на рис. 95.

Природный минерал состава HfO₂ вообще не известен. Среди синтетических соединений такого состава обнаружено несколько кристаллических фаз, подобных в структурном отношении основным модификациям ZrO₂ (рис. 96). Переход моноклинной фазы в тетрагональную осуществляется при температуре 1900° С, а температура перехода в кубическую фазу остается пока не выясненной [58].

Высокотемпературные фазы ZrO₂ и HfO₂ могут быть стабилизированы различными примесными элементами. В частности, тетрагональная фаза ZrO₂ стабилизируется введением кремнезема, а кубическая — окислами магния, кальция, марганца, тория, урана, скандия, иттрия и редкоземельных элементов.

Наиболее полные сведения о фианитах, их физико-химических свойствах и условиях выращивания, приведены в ряде патентов и статей сотрудников ФИАН [34, 161 и др.] и обобщены в работе «Получение высокотемпературных материалов методом прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере» [123]. Приводимые ниже данные по структуре, свойствам и выращиванию фианитов заимствованы в основном из этих работ.

Кристаллы фианитов характеризуются стабилизированной высокотемпературной кристаллической формой с кубической решеткой типа флюорита и относятся к просторанственной группе O_h^F — Fm³m. При содержании стабилизирующей добавки Y₂O₃ ниже 6 мол. % в кристаллах присутствуют две фазы — кубическая и искаженная тетрагональная, отчетливо фиксируемые не только по характерному расщеплению определенных линий на дифрактограммах, но и при прямых электронномикроскопических наблюдениях.

Полная стабилизация кубической решетки с высокой степенью упорядоченности отмечается уже при 10 мол. % Y₂O₃. Некоторое возрастание упорядоченности происходит еще до 20 мол. % стабилизирующей примеси, но при значении примеси 30 мол. % и более уже имеет место разупорядочение структуры с образованием твердых растворов на основе двуокисей циркония и иттрия.

Структура фианитов такова, что позволяет в широких пределах (вплоть до 10 мол. %) изоморфно вводить в них целый ряд различных примесных элементов,

в частности редкоземельных, группы железа, а также хрома, ванадия, титана и других хромофоров. Вхождение таких стабилизирующих примесей, как окиси тербия, гольмия, европия и тулия окрашивает фианиты соответственно в коричнево-зеленый, желто-зеленый, розовый и светло-зеленый цвета. Незначительная примесь (0,1%) окиси железа придает фианитам, стабилизированным окисью гадолиния, желтоватый оттенок, а окись кобальта (0,01—0,5%) окрашивает их в темно-лиловый цвет, окись никеля (0,1—2%) — в светло-коричневый, окись титана (0,1—2%) — в желто-коричневый, окись ванадия (0,1—1%) — в зеленый, окись хрома (0,1—1%) — в оливковый, двуокись марганца (0,1—1%) — в коричнево-пурпурный и окись меди (0,1—2%) — в желтый. Желто-оранжевую окраску приобретают фианиты, содержащие примесь неодима и четырехвалентного церия, а ярко-красную — трехвалентного церия.

Физические свойства фианитов удовлетворяют самым высоким требованиям, предъявляемым к драгоценным камням и их имитациям. Бесцветные ограненные фианиты, как уже подчеркивалось выше, по красоте, блеску и игре цвета визуально практически неотличимы от бриллианта. Это обусловлено высокими показателями преломления фианитов, изменяющимися в зависимости от концентрации и вида стабилизирующей примеси от 2,14 до 2,18, а также дисперсией света, более высокой (0,06), чем у алмаза (0,04).

Твердость фианитов несколько выше, чем у топазов, но уступает корунду (микротвердость порядка 1250—1570 кгс/мм² и 8,5 по шкале Мооса). Плотность обычных образцов около 6 г/см³ и в значительной степени зависит от концентрации и вида стабилизирующей примеси.

Близкие значения показателя преломления (2,15), дисперсии (0,06) и плотности (5,4 г/см³) оказались и у ограненных камней двуокиси циркония, стабилизированной окисью кальция [269, 332].

Плотность ρ монокристаллов двуокиси циркония в зависимости от концентрации примеси окиси иттрия [123] изменяется следующим образом:

[Y ₂ O ₃], мол. %	ρ , г/см ³	[Y ₂ O ₃], мол. %	ρ , г/см ³
10,3	5,910	1,8	5,655
13,8	5,863	31,2	5,803
16,3	5,800	35,9	5,543

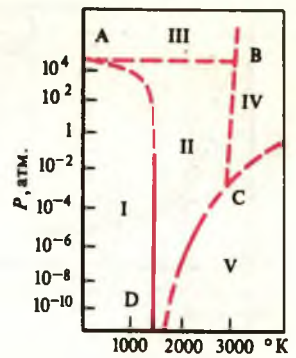


Рис. 95

Примерная диаграмма «давление — температура» для ZrO_2 [58].

I — моноклиническая фаза; II — тетрагональная фаза; III — кубическая фаза; IV — расплав; V — пар.

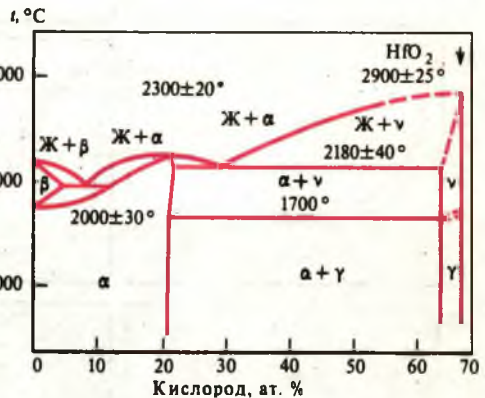


Рис. 96

Диаграмма состояния системы $Hf-O_2$ (58).

Фаза со структурой α — Hf и β — Hf ; γ — моноклиническая HfO_2 ; ν — тетрагональная HfO_2 .

В неотожженных фианитах под микроскопом наблюдается слабое погасание, связанное с наличием в кристаллах внутренних напряжений. Такие кристаллы обнаруживают аномальную оптическую двуосность, являющуюся оптически положительными с индикатрисой в виде слабо деформированного шара, вытянутого в направлении оси роста кристалла [34].

Кристаллы устойчивы к воздействию обычных щелочей и кислот, но травятся с образованием треугольных ямок в смеси $2HNO_3 + 3HF$, выявляя выходы на поверхность кристалла дислокаций с плотностью порядка $5 \cdot 10^6$ см⁻².

В оптических спектрах неактивированных кристаллов $Zr(HfO)_2 - Y_2O_3$, а также содержащих примесь Sm и Vb заметное поглощение начинает проявляться только в УФ-области. Кристаллы с примесью дру-

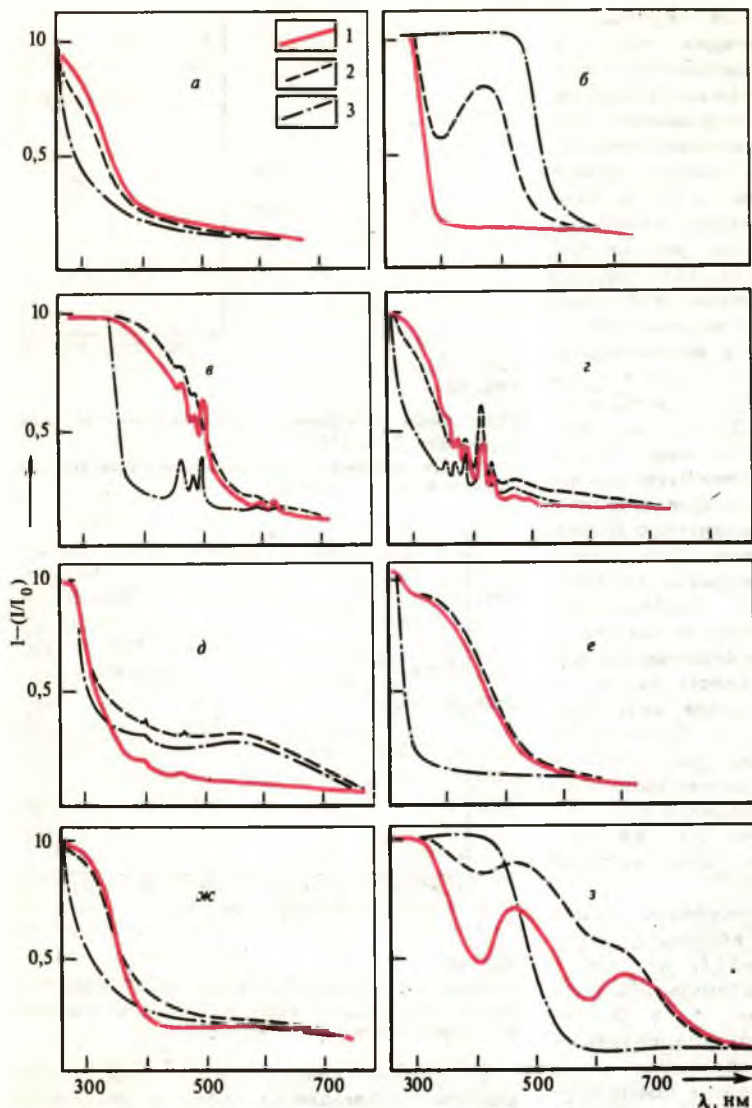


Рис. 97

Спектры оптического поглощения кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$ после выращивания на воздухе (1), γ -облучения (2) и отжига в вакууме (3) [123].

а — неактивированный кристалл; активированные кристаллы: б — Pr, в — Sm, г — Eu, д — Tb, ж — Yb, з — Cr

гих редкоземельных элементов и хрома характеризуются наличием различных полос поглощения в видимой части спектра (рис. 97).

Попытки выращивания достаточно крупных кристаллов двуокиси циркония и гафния долгое время успеха не имели. Методом флюса при температурах $1300-950^\circ C$ были синтезированы кристаллы HfO_2 размером до $5 \times 4 \times 1,5$ мм [65], а в гидротермальных условиях при температурах $450-700^\circ C$ и давлениях до 250 МПа [84] — кристаллики ZrO_2 и HfO_2 еще меньших размеров (до 1—2 мм). В обоих случаях кристаллики оказались моноклинными, подобно природному бадделенту. Кроме того, были получены кубические кристаллики двуокиси циркония, стабилизированные

окисью иттрия, в гидротермальных растворах, но размеры их не превышали 0,5 мм [329]. Кристаллизацию проводили методом температурного перепада ($\Delta T = 50^\circ C$) при температурах роста 650, 700 и $750^\circ C$ и давлении 100 и 150 МПа в водном растворе 15%-ной NaOH. Шихтой служили таблетки спеченной двуокиси циркония с 20%-ной Y_2O_3 . Перекристаллизация осуществлялась в золотых и платиновых ампулах. Полученные кристаллики характеризовались развитием (в зависимости от условий опыта) кубических, октаэдрических или ромбододекаэдрических граней.

Основными препятствиями для выращивания крупных кристаллов ZrO_2 и HfO_2 являлись главным образом их высокая (соответственно 2690 и $2790^\circ C$) температура

плавления и агрессивность расплава, не позволявшие проводить кристаллизацию непосредственно из расплавов этих соединений. Однако проблема эта была успешно решена, как только для выращивания тугоплавких кристаллов был применен метод прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере [123]. Сущность этого метода, являющегося усовершенствованной модификацией метода гарниссажной плавки, предназначенной для выращивания различных тугоплавких материалов, была описана в главе II.

При выращивании фианитов методом прямого высокочастотного плавления в холодном тигле исходная шихта, составленная на основе смеси порошков двуокиси циркония (или гафния) и стабилизирующей добавки (до 40 мол.%) окиси иттрия (или других указанных выше окислов) загружается в многоэлементный медный контейнер (рис. 98). Контейнер снабжен водоохлаждающей системой и охлаждаемым дном. Кварцевый цилиндр, установленный на микалексовом кольце, отделяет контейнер от катушки индуктора ВЧ-генератора. Контейнер с индуктором помещаются в рабочую камеру, также охлаждаемую в процессе выращивания кристаллов. Механизм подъема и спуска позволяет перемещать контейнер с заданной скоростью относительно обмотки катушки индуктора.

Поскольку с помощью ВЧ-генератора осуществить непосредственное плавление двуокиси циркония (или гафния) невозможно, то вначале проводят стартовое плавление. Для этого при использовании в качестве стабилизирующей добавки окиси иттрия применяются пластинки или кусочки металлического иттрия, помещаемые в шихту в средней части контейнера. Металлический иттрий как электропроводный материал после включения ВЧ-генератора нагревается за счет поглощения энергии высокочастотного поля и расплавляет прилегающую шихту. Возникает так называемый стартовый расплав. Поскольку процесс плавления проводится в обычной воздушной атмосфере, металл быстро окисляется и смешивается со стартовым расплавом. Электропроводность последнего уже сама обеспечивает дальнейшее плавление основной массы шихты, которая, помимо первоначальной загрузки, может по мере плавления добавляться из специального питающего бункера. Так как процесс плавления происходит в холодном контейнере, часть шихты, примыкающая к стенкам и дну контейнера, остается не расплавленной. Между нерасплавленной шихтой и расплавом устанавливается равновесное состояние, определяемое в целом тепловым ба-

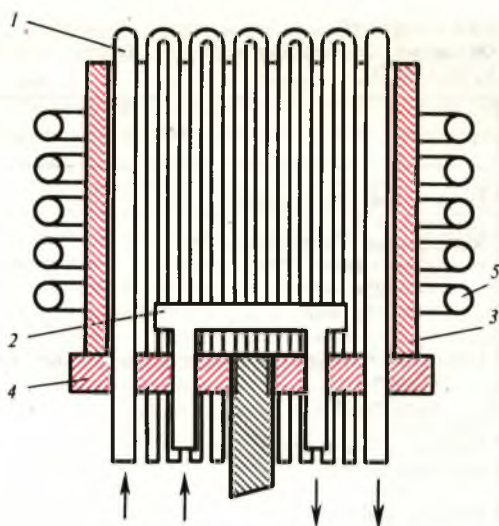


Рис. 98

Схема контейнера для плавления и кристаллизации фианитов [123]:

1 — трубчатый водоохлаждаемый элемент; 2 — водоохлаждаемое дно; 3 — изолирующий кварцевый цилиндр; 4 — изолирующее кольцо; 5 — индуктор ВЧ-генератора



Рис. 99

Монокристаллические блоки разноокрашенных фианитов

лансом между поглощаемой и отводимой тепловой энергией.

Расплав некоторое время выдерживают при 3000° С, затем температуру несколько понижают и начинают проводить направленную кристаллизацию путем медленного (со скоростью порядка 15 мм/ч) перемещения контейнера с расплавом вниз отно-

Таблица 15

Основные физические свойства фианитов — кубической двуокиси циркония, стабилизированной Y_2O_3 и CaO

Свойства	$(Zr, Y)O_{2-x}$	$(Zr, Ca)_{2-x}$
Показатель преломления	2,15—2,18	2,17
Дисперсия ($n_c - n_b$)	0,059	0,062
Коэффициент отражения, %	13,5	13,7
Флуоресценция:		
УФ (254 нм)	Нет	Нет
УФ (365 нм)	Слабая, зеленовато-желтая	Отчетливо желтая
Поглощение неактивированных кристаллов, нм:		
общее	Ниже 370	Ниже 370
рентгеновское	Полностью	Полностью
Плотность	5,54—5,91	5,60—5,70
Твердость по Викерсу, кгс/мм ²	1250—1570	1407—1437
Хрупкость	Более хрупкий чем ИАГ	Более хрупкий чем ИАГ
Проводимость	Диэлектрик	Диэлектрик
Примечание. Данные в таблице заимствованы из работ В. И. Александрова и др. [123], А. Боскарта [210] и Э. Гюбелина [269].		

сительно индуктора. В результате получают слиток массой до 6 кг с площадью поперечного сечения до 10 см², состоящий из агрегата вытянутых монокристаллических блоков длиной до 8 см (рис. 99).

Выращенные кристаллы для снятия остаточных напряжений отжигают в вакуумной или газовой печи. Температура отжига не должна превышать 2100° С, поскольку уже при этой температуре происходит заметное испарение кристаллов ($7-9 \cdot 10^{-6}$ и $3-5 \cdot 10^{-6}$ г/см² с соответственно для циркониевого и гафниевого фианита с концентрацией окиси иттрия 10 мол.%). Следует также иметь в виду, что при быстром (450 град/ч) охлаждении кристаллов, отожженных в вакууме (0,14 Па) при 2000° С, они становятся черными и непрозрачными. Восстановление первичного состояния кристаллов достигается нагреванием их на воздухе до температуры 1200° С.

Как уже отмечалось, фианиты наряду с синтетическими гранатами — наиболее

достойные соперники природных драгоценных камней. При этом фианиты, характеризующиеся более высокими значениями показателя преломления и дисперсии, обладают более ярким блеском и игрой света, чем иттрий-алюминиевые гранаты. Хотя визуально ограниченные фианиты, особенно в ювелирных изделиях, практически невозможно отличить от бриллиантов, инструментальные методы позволяют безошибочно их диагностировать (табл. 15). Прежде всего это относится к показателю преломления, обычно определяемому в ограниченном камне методом мнимой глубины (см. главу 3) и дисперсии света, устанавливаемой с помощью микроскопа с интерференционными фильтрами. Характерны твердость и плотность фианитов, а также поведение их под действием ультрафиолетового и рентгеновского излучения. Однозначную расшифровку природы камня дает также микрозондовый анализатор.

ТИТАНАТ СТРОНЦИЯ (ФАБУЛИТ)

Одним из наиболее удачных заменителей алмаза в ювелирных изделиях ранее считался близкий к нему по своим оптическим свойствам титанат стронция SrTiO_3 , не встречающийся в природе. Монокристаллы этого вещества были получены Л. Меркером (Нэйшил Лед Компани, США) в 1953 г. [316].

Высокие оптические характеристики титаната стронция, позволяющие применять его в качестве призм и линз в оптических приборах, послужили толчком для производства кристаллов этого вещества в промышленных масштабах, а почти полное соответствие показателей преломления алмаза и титаната стронция при высокой дисперсии (0,190), изотропности и бесцветности способствовали использованию его в качестве имитаций алмаза. Однако твердость титаната стронция по шкале Мооса не превышает 6,5, что заметно снижает его ювелирную ценность. Плотность камня 5,13 г/см³, т. е. значительно выше, чем у алмаза.

На зарубежном ювелирном рынке камень сменил несколько названий: вначале его именовали «стронциевый алмаз», затем «старилан» (от английского star — звезда) из-за яркой игры. В настоящее время за ним закрепилось название «фабулит». Цена камня в огранке на рынках Западной Европы составляет порядка 40 долл. за карат [311].

Титанат стронция при комнатной температуре имеет псевдокубическую структуру перовскита (CaTiO_3) (Pm3m), а ниже 170°C претерпевает переход в тетрагональную фазу (14/mcm). Параметр элементарной ячейки $a_0 = 3,9053 \pm 0,004 \text{ \AA}$ [208]. По аналогии со структурой перовскита в псевдоизометрической структуре титаната стронция каждый его атом окружен двенадцатью атомами кислорода, расположенными по вершинам кубооктаэдра, а титан находится в октаэдрической координации [78].

В заметных количествах титанат стронция стали получать в середине 50-х годов, используя для этого метод Вернейля [317, 318, 320, 323]. Немногочисленные работы, посвященные выращиванию кристаллов титаната стронция другими методами, и в частности из растворов в расплавах фтори-

да калия в интервале температур 1200—700°C [117, 124, 126], позволяли получать только мелкие (до первых миллиметров) игольчатые кристаллики, непригодные для использования в технических и ювелирных целях.

При выращивании кристаллов титаната стронция методом Вернейля в качестве питающего вещества применяется порошок титаната стронция, полученный реакцией между оксалатом титана и хлоридом стронция. Осажденный титанат стронция тщательно промывают, нагревают до 500°C для удаления непрореагировавшей части и равномерно измельчают (0,1—0,3 мкм). В некоторых случаях шихту готовят спеканием смеси карбоната стронция и двуокиси титана с предварительным мокрым смешением в шаровой фарфоровой мельнице и последующим обжигом в слитовой печи при 1400°C в течение 2 ч. Средняя величина зерна такой шихты 0,2 мкм [47].

Для лучшего роста кристаллов и получения высококачественных буль необходимо обеспечить некоторый избыток окиси стронция в шихте, так как окись стронция при высоких температурах обладает повышенной летучестью, и из шихты стехиометрического состава растут дефектные буль со значительным дефицитом стронция. Кроме того, даже при некотором избытке стронция в шихте расплав обогащается титаном, что приводит к уменьшению температуры ликвидуса и, как следствие, к переливанию расплава через край були. В то же время высокое содержание стронция в шихте также в свою очередь приводит к переливанию расплава и образованию богатых стронцием титанатов Sr_2TiO_4 и SrTi_2O_7 . И. Беднорз и Х. Шелл [208] рекомендуют добавлять в шихту сверх стехиометрии фабулита 3,4—3,8% стронция в пересчете на SrCO_3 . Стронций в форме SrO или SrCO_3 можно добавлять на любой стадии подготовки шихты, но предпочтительно перед отжигом для удаления оксалата. На окраске були эта процедура не отражается. Выращенная буля имеет практически стехиометрический состав, так как избыток стронция улетучивается в процессе роста.

Для выращивания кристаллов SrTiO_3 Л. Меркер [323] предлагал применять сильно восстановительное пламя с отношением $\text{H}_2:\text{O}_2$ от 5:1 до 10:1. Установлено, что достаточно использовать газовое пламя лишь с незначительным избытком водорода [208]. Это не только улучшает качество кристаллов, но и одновременно уменьшает вероятность водородного взрыва. Выращивание проводят в пламени, максимальная температура которого 2450—2300°C

намного превышает температуру плавления титаната стронция $1920^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}$, по определению ДТА.

При средней скорости роста 17—24 мм/ч длина чистых нетрещиноватых буль титаната стронция 30 мм, диаметр 15 мм. Имеются также сообщения и о выращивании кристаллов больших размеров — длиной до 70 и диаметром до 20 мм [54].

Подобно другим вернейлевским кристаллам, були титаната стронция имеют расширяющуюся кверху конусовидную форму. Они имеют отчетливое блочное строение. Блоки шириной 0,1—0,2 мм вытянуты вдоль длинной оси були и к концу роста були расходятся веерообразно. Разориентация между блоками может достигать 20—30 град.

Выращенные кристаллы вначале окрашены в черный цвет из-за присутствия окислов титана низких валентностей. Для осветления буль и придания им прозрачности их подвергают окислительному отжигу при $500\text{—}1200^{\circ}\text{C}$ в течение 15 ч [208] или при 2000°C в течение 6 ч [54]. Незначительная примесь окислов-хромофоров (ванадия, хрома, железа и др.) позволяет после отжига були различных оттенков, в основном от желтого через темно-красный или коричневый до черного.

Окислы колумбия и тантала придают кристаллам синий оттенок.

Кристаллы, содержащие Fe^{3+} и Cr^{3+} в количестве до 50 част. на млн., обладают фотохромным и термохромным эффектами, проявляющимися по изменению окраски под действием света и температуры (100°C) от светло-желтой до темно-коричневой [208, 325].

По свидетельству Р. Вебстера [393, 398], наиболее характерным отличительным признаком ограненных из фабулита камней является яркая игра света, обусловленная значительно более высокой, чем у алмаза, дисперсией. Ребра ограненного фабулита часто несколько закруглены из-за сравнительной мягкости камня. В отличие от алмаза фабулит для рентгеновских лучей почти непрозрачен и под их действием не флюоресцирует. Плотность его почти вдвое больше, чем у алмаза. Фабулит весьма хрупок и при обработке в ультразвуковой ванне, в отличие от алмаза, покрывается трещинами.

С появлением новых синтетических имитаций алмаза, обладающих значительно более высокими прочностными характеристиками (ИАГ, фианит и др.), ювелирное значение фабулита должно резко сократиться.

НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИХ В ЮВЕЛИРНОМ ДЕЛЕ

К настоящему времени известно обширное число синтетических монокристаллов. Однако только некоторые из них нашли достаточно широкое использование в ювелирном деле (табл. 16). К ним в первую очередь относятся рубин и другие окрашенные разновидности корунда, мировое производство которых уже превышает несколько сотен тонн в год. В заметных количествах (порядка нескольких десятков тонн в год) выращиваются кристаллы окрашенного кварца, иттрий-алюминиевые гранаты и в меньшей степени благородная шпинель. В самое последнее время начали производиться в промышленных масштабах фианиты. Остальные синтетические ювелирно-ограночные материалы имеют резко подчиненное значение. Количество выращиваемого изумруда, например, едва ли превышает 200000—250000 кар (~40—50 кг) в год. То же, вероятно, относится к благородному опалу и бирюзе. Появление иттрий-алюминиевых гранатов и фианитов, обладающих весьма высокими ювелирными качествами, должно в значительной мере уменьшить использование в ювелирном деле таких традиционных кристаллов-имитаторов алмаза, как титанат стронция (фабулит) и рутил, имеющих относительно невысокую твердость.

Помимо указанных синтетических ювелирно-ограночных материалов, ставших уже в той или иной степени традиционными, имеется довольно обширная группа монокристаллических соединений, выращиваемых в промышленных условиях и представляющих некоторый интерес для ювелирного дела (см. табл. 16). Однако их относительно невысокая твердость (4—6 по шкале Мооса) препятствует широкому использованию ограненных из них камней.

Благоприятными физическими свойствами (в том числе высокой твердостью) среди указанных в табл. 16 кристаллов обладают алюминат и окись иттрия, а также ряд окислов редкоземельных элементов (Er_2O_3 , Ln_2O_3 и др.). Но перспективы их

использования в ювелирном деле все еще остаются неопределенными и зависят от того, насколько широкое применение найдут эти кристаллы в технике.

Практически любые освоенные в промышленных масштабах синтетические монокристаллы, обладающие твердостью, показателем преломления и дисперсией света большими, чем у кварца, одновременно перспективны и как ограночный материал. Однако при выборе конкретного кристалла основное значение будет придаваться, очевидно, экономическим и конъюнктурным факторам. Для ювелирных камней очень важны традиции. При прочих равных условиях предпочтение всегда будет отдаваться синтетическим аналогам природных драгоценных камней, а не их имитациям. Целый ряд таких кристаллов уже получен в лабораторных условиях (см. табл. 16). Однако внедрение их в промышленное производство сдерживается либо несовершенством методик выращивания, либо недостаточными размерами и качеством.

Алмаз

Важнейшее место среди синтетических кристаллов, полученных в лабораторных условиях, несомненно принадлежит алмазу. История синтеза алмаза насчитывает около 150 лет и подробно описана в ряде работ советских и зарубежных авторов [18, 132, 214, 337]. Однако прошло немногим более четверти века со времени проведения первого воспроизводимого синтеза технического алмаза, осуществленного вначале шведскими, а затем американскими учеными [313]. В настоящее время промышленное производство синтетических технических алмазов осуществляется в СССР, США, Японии, Великобритании, ЮАР, Франции, ФРГ, ЧССР и ряде других стран. Только за первые 15 лет после освоения промышленного выпуска синтетических алмазов американская фирма «Дженерал электрик» синтезировала их более 15 т. Общее мировое производство таких алмазов в настоящее время составляет несколько тонн в год. Однако все это касается только технических алмазов, размеры которых в основном составляют десятки и сотни микрон и редко достигают 1—2 мм (рис. 100). В мае 1970 г. фирма «Дженерал электрик» сообщила о получении кристаллов алмаза ювелирного качества массой более 1 кар [259]. Однако первые синтетические алмазы были огранены несколько раньше. По свидетельству бельгийского специалиста Дж. Бонруа [21], в 1967 г. им были огранены несколько круп-



Рис. 100

Синтетические алмазы. Ув. 2.

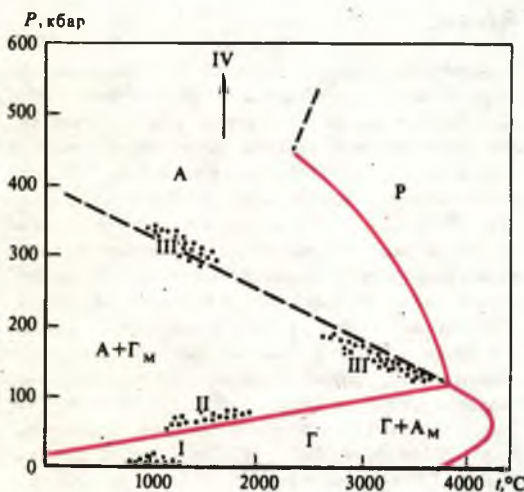


Рис. 101

Диаграмма фазового состояния углерода с указанием областей (точки на графике) синтеза алмаза [214].

I — синтез из газовой фазы; II — синтез из раствора в расплаве металла — катализатора; III — синтез путем прямого перехода графита в алмаз; IV — синтез путем прямого перехода графита в алмаз (кубический и гексагональный) в результате ударного сжатия.

A — алмаз; Ам — алмаз метастабильный; Г — графит; Гм — графит метастабильный; P — расплав (1 кбар = 100 МПа)

ных исключительно чистых алмазов светложелтого цвета, по заключению ювелиров они совершенно не отличались от ограниченных природных алмазов [21, 132].

Получение синтетических алмазов, и тем более ювелирных их разновидностей, яв-

ляется исключительно трудной технической задачей, поскольку предусматривает превращение графита или других неалмазных форм углерода в алмаз — кристаллическую фазу, термодинамически устойчивую при очень высоких температурах и сверхвысоких давлениях. Существование алмаза при обычных (с точки зрения термодинамики) метастабильных условиях объясняется исключительно прочностью его структуры обусловленной наличием четырех жестких и симметричных связей между атомами углерода. Только при температуре 1700° С в вакууме тепловые колебания атомов в алмазе становятся достаточными для перегруппировки их в более стабильную в этих условиях структуру графита. Для сохранения алмазной структуры при такой температуре необходимо громадное (5000—7000 МПа) давление. Относительно высокой устойчивостью в метастабильных условиях обладает и графит. Это определяет возможность существования в области устойчивости алмаза метастабильного графита и, наоборот, в области устойчивости графита — метастабильного алмаза.

В целом фазовые соотношения углерода при высоких температурах и сверхвысоких давлениях отражены на диаграмме (рис. 101). На этой же диаграмме показаны границы термобарических параметров, при которых в настоящее время осуществляется синтез алмаза, причем для каждого из отмеченных участков разработан свой специфический метод синтеза. Как видно, алмазы синтезируются в стабильной (главным образом) и метастабильной областях. В вакууме или при небольших давлениях паровой фазы алмаз эпитаксиально наращивается на затравку в области устойчивости графита за счет разложения углеродсодержащего газа (тетраиодид углерода, метан, пропан и др.) при температурах 600—1600 °С, что позволяет получать алмазные «усы» и тонкие пленки [53]. Скорость роста кристаллов при этом процессе может достигать 0,1 мкм/ч. Промышленное производство алмазов этим методом еще не освоено.

Вблизи линии равновесия графит — алмаз в области устойчивости алмаза производится основной промышленный синтез технических алмазов. Синтез осуществляется из раствора углерода в расплаве металла-катализатора; это позволяет получать кристаллы размером в десятки и сотни микрон (максимум 1—2 мм) [18, 214]. Подробнее синтез алмаза этим методом будет рассмотрен ниже.

Возможен также прямой переход графита в алмаз в отсутствии металлов-катализе-

Таблица 16

Синтетические ювелирно-ограбочные материалы

Название и химическая формула синтетических соединений	Твердость по шкале Мооса	Плотность, г/см ³	Показатель преломления	Двуупреломления	Дисперсия
Производятся в промышленных масштабах					
Алюминат иттрия YAlO ₃	Около 9	5,35	1,97	Изотропный	0,033
Аметист SiO ₂ : Fe ³⁺	7	2,50—2,67	1,55	0,009	0,008
Бирюза Cu, Al ₆ [PO ₄] ₄ [OH] ₈ · 4H ₂ O	5	2,84	1,65	0,040	Сильная
ГГГ Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	6,5—7	7,05	2,03	Изотропный	0,38
Гренокит GdS	3—3,5	4,82	2,46	0,023	~ 0,23
ИАГ Y ₃ Al ₅ O ₁₂	8	4,57	1,832	Изотропный	0,028
Изумруд Be ₃ Al ₂ Si ₆ · O ₁₈ : Cr ³⁺	7,5	2,70	1,57	0,003—0,005	0,020
Кварц бесцветный SiO ₂	7	2,65	1,55	0,009	0,008
Кварц бурый SiO ₂ : Fe ²⁺ + Fe ³⁺	7	2,65	1,55	0,009	0,008
Кварц голубой SiO ₂ : Co ²⁺	7	2,65	1,55	0,009	0,008
Кварц дымчатый SiO ₂ : Al ³⁺	7	2,65	1,55	0,009	0,008
Кварц зеленый SiO ₂ : Fe ²⁺	7	2,65	1,55	0,009	0,008
Лазурит Na ₄ S ₂ S ₃ Al ₃ O ₁₂	5—5,5	2,40	1,500	Изотропный	Нет данных
Ниобат лития LiNbO ₃	5,5	4,64	2,25	0,090	0,130
Окись иттрия Y ₂ O ₃	7,5—8	4,84	1,92	Изотропный	0,050
Окись циркония (гафния) кубическая — фианит ZrO ₂	8,5	~ 6	2,25	»	0,050
Опал благородный SiO ₂ · nH ₂ O	6	2,1	1,4	»	Нет данных
Периклаз MgO	5,5	3,56	1,74	»	0,014
Рутил TiO ₂	6,5	4,25	2,75	0,287	0,300
Силленит Bi ₁₂ SiO ₂₀	4,5	8,8—9,23	2,42	Изотропный	Нет данных
Сфалерит ZnS	3,5—4	4,09	2,37	»	0,060
Танталат лития LiTaO ₃	~ 7	7,3	2,18	0,006	Нет данных
Титанат стронция — фабулит SrTiO ₃	6	5,13	2,40	Изотропный	0,190
TRAG TR ₃ Al ₅ O ₁₂ , где TR — Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	8	6,2—6,7	1,85—1,87	»	Нет данных
Флюорит CaF ₂	4	3,18	1,45	»	0,004
Цинкит ZnO	4,5	5,55	2,02	0,016	0,060
Цитрин SiO ₂ : Fe ³⁺					
Шеелит CaWO ₄	5	6,1	1,925	0,016	0,023
Шпинель благородная MgAl ₂ O ₄	8	3,61	1,72	Изотропный	0,016

торов. Осуществим же он значительно выше линии равновесия графит — алмаз и проходит под действием ударной волны, создающей кратковременное (микросекунды) давление порядка 30000 МПа при температуре около 1200° С [232]. Поликристаллический графит в этом случае частично (несколько процентов) преобразуется в мельчайшие (<100 Å) кристаллики кубического алмаза.

Несколько относительно более крупные (200—500 Å) кристаллики кубического алмаза могут быть получены в условиях статического сжатия поликристаллического графита с беспорядочной ориентировкой пластинок при давлениях, превышающих 13000 МПа и искровом нагреве при температуре свыше 3000° С в течение нескольких миллисекунд [214]. Превращение графита в алмаз в этом случае осуществляется через промежуточную жидкую фазу углерода, и поэтому термобарическая область такого перехода примыкает на фазовой

диаграмме к линии плавления метастабильного графита. В промышленных масштабах этот метод не используется.

Другой вид прямого перехода графита в алмаз, минуя жидкую фазу, реализуется при еще более высоких давлениях, достигающих сотни тысяч мегапаскалей [239]. Ударному сжатию подвергается металлический блок (например, ковкий чугун), содержащий включения графита. Полученные мельчайшие кристаллики алмаза представлены кубической и гексагональной модификациями и производятся в промышленных масштабах как абразивный материал.

Из всех существующих методов синтеза алмаза только кристаллизация его из раствора углерода в расплаве металла-катализатора дает возможность синтезировать кристаллы заметных размеров. Именно этот метод послужил основой для разработки лабораторного способа выращивания крупных алмазов ювелирного качества.

Продолжение табл. 16

Название и химическая формула синтетических соединений	Твердость по шкале Мооса	Плотность, г/см ³	Показатель преломления	Двуупреломление	Дисперсия
Получены в лабораторных условиях					
Алмаз С	10	3,51	2,42	Изотропный	0,044
Азурит $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$	3,5—4	3,8	1,838	0,108	Нет данных
Апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	5	3,18	1,632	0,0025	» »
Берлинит AlPO_4	6,5	2,6	1,529	0,006	» »
Бромеллит BeO	9	3,01	1,73	0,015	» »
Виллемит $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$					
Ганит ZnAl_2O_4	7,5—8	4,6	1,82	Изотропный	» »
Гидденит $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	6—7	3,1—3,2	1,68	0,013	» »
Иттрий-алюминиевый борат $\text{YAl}_3[\text{BO}_3]_4$	6		2,08	0,009	» »
Канкринит $\text{Na}_2\text{CaCO}_3 \cdot (\text{OH})_2\text{Si}_3\text{X}$	5—6	2,42—2,5	1,550	0,021	» »
$\text{XAl}_3\text{O}_{12}$					
Касситерит SnO_2	6—7	7,0	2,12	0,096	0,071
Малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	4	4,0	1,909	0,254	Нет данных
Муассанит-карборунд SiC	9,25	3,17	2,69	0,043	0,090
Нефелин $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	5,5—6	2,6	1,549	0,005	Нет данных
Полевые шпаты (смешанные кристаллы)	6—6,5	2,5—2,8	1,52—1,58	0,003—0,013	» »
Редкоземельногаллиевые бораты $\text{RGa}_3(\text{BO}_3)_4$, где R—ND, Sm, Ho, Er, Gd	До 8	4,6—4,99	2,08	0,009	» »
Содалит $\text{Na}_4\text{ClSi}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}$	5,5—6	2,35	1,488	Изотропный	0,006
Титанат бария BaTiO_3	6,5	5,90	2,40	»	Нет данных
Титанат кальция CaTiO_3	6	4,05	2,40	»	» »
Турмалин $\text{NaMg}_3\text{Al}_6 \cdot (\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3\text{X}$	7—7,5	2,9—3,2	1,65	0,022	» »
$\text{XSi}_6\text{O}_{18}$					
Фенакит Be_2SiO_4	7,5	3,0	1,67	0,016	» »
Хризоберилл (александрит) $\text{Be Al}_2\text{O}_4$	8,7	3,71	1,745	0,009	» »
Хризолит $\text{Mg}_2\text{Fe}_2 \cdot \text{SiO}_4$	6,5—7	3,2	1,67	0,035	» »
Циркон ZrSiO_4	7,5	4,7	1,95	0,059	» »
Эвлитин $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$	5—6	6,1	2,07	Очень малое	» »

Синтез алмаза из раствора углерода в расплаве металла-катализатора осуществляется при температуре 1400—1600° С и давлениях 5000—6000 МПа. В качестве исходной шихты обычно используют графит (хотя возможны и другие углеродсодержащие вещества) и металлы (или сплавы) элементов восьмой группы (железо, кобальт, никель, платина и палладий), а также марганец, хром и тантал [214].

Для создания необходимых термобарических параметров используют мощные (с осевым усилием от 300 до 16000 тс и более) гидравлические прессы, снабженные камерами высокого давления (рис. 102). За рубежом наиболее широкое распространение среди них получили камера типа «белт» (от английского слова «belt» — пояс) и многопоршневые камеры. Камера типа «белт» представляет собой аппарат (рис. 103), состоящий из короткого цилиндра высокого давления с очень толстыми стенками и двух запирающих его поршней в виде усеченных конусов. Зазор между боковыми стенками цилиндра и поршнями заполняется конической слоистой проклад-

кой из пиррофиллита и стали. Благодаря этой прокладке в камере во время рабочего процесса поддерживается необходимое давление, герметизируется ее содержимое, обеспечивается электро- и теплоизоляция между цилиндром и поршнями, которые могут использоваться в качестве электродов для нагревательного элемента в камере. Вместо пиррофиллита могут быть применены и другие пластичные электро- и теплоизолирующие материалы, такие как хлористое серебро, тальк, литографский камень и т. п. [18, 214]. Нагревательным элементом служит графитовая трубка, контактирующая с торцами поршня посредством токопроводящих кольца и диска.

В многопоршневых аппаратах поршни имеют вид усеченных конусов или пирамид и расположены так, что во время хода направлены к общему центру. Это позволяет сконцентрировать внешнее усилие гидравлического пресса в относительно небольшом пространстве. Такие аппараты состоят обычно из четырех или шести поршней соответственно с треугольными или квадратными торцами, образующими при



Рис. 102

Пресс для синтеза алмаза

смыкании четырех- и шестигранные камеры. Давление создается благодаря сжатию пирофиллитового многогранника с исходными линейными размерами, превышающими примерно на 15% соответствующие размеры камеры при плотно сомкнутых поршнях. Затекание пирофиллита в зазоры между поршнями обеспечивает герметичность, электро- и теплоизоляцию камеры. Нагревательный элемент устанавливается и работает так же, как и в камере «белт».

В Советском Союзе при синтезе алмаза большое распространение получила камера, конструктивно близкая к «наковальням Бриджмена» и снабженная чечевицеобразным реакционным контейнером (рис. 104). Ее отличают простота в изготовлении и эксплуатации и достаточно большой реакционный объем [18].

Для синтеза алмаза необходимо использовать систему углерод — металл-катализатор, поскольку прямой переход графита в алмаз вблизи линии их равновесия в области стабильности алмаза из-за слишком малой скорости этого превращения происходит бесконечно медленно. Однако кристаллизация алмаза в указанной области при постоянных температуре и давлении протекает весьма быстро (десятки секунд — первые минуты), если в системе присутствует металл-катализатор, насыщенный углеродом за счет графита. При загрузке, например, в реакционную камеру смеси графита и никеля вначале доводят давление в камере до 550 — 6000 МПа, затем смесь нагревают пропуская через нее электри-

ческого тока до расплавления никеля. Расплав очень быстро насыщается относительно метастабильного в этой области графита, но при этом становится пересыщенным относительно стабильной фазы всегда ниже растворимости метастабильной фазы [234]. Это приводит к зарождению и росту кристаллов алмаза в тонком слое расплавленного металла за счет растворяющегося в нем графита.

Варьируя температуру, давление, состав исходной шихты и время проведения синтеза можно влиять на скорость зарождения и роста кристаллов и контролировать их размеры, габитус, внутреннее строение и вхождение примесей, что в целом определяет прочностные и другие свойства получаемых алмазов. Масса самых крупных кристаллов алмаза, выращенных таким способом за один цикл, достигала 0,02 кар [400]. Хотя в результате повторных циклов были получены кристаллы массой до 3 кар, они состояли из многочисленных (до 22) тонких слоев, подобных футлярным оболочкам, имели черный цвет и были очень непрочными.

Относительно небольшие размеры кристаллов алмаза, выращенных этим методом, связаны с тем, что сам процесс роста продолжается относительно короткое время [18]. Так, в первые 10—15 с скорость роста кристаллов резко возрастает, достигая максимальных значений (порядка сотых долей миллиметров в секунду), а затем стремительно падает. Причиной этого яв-

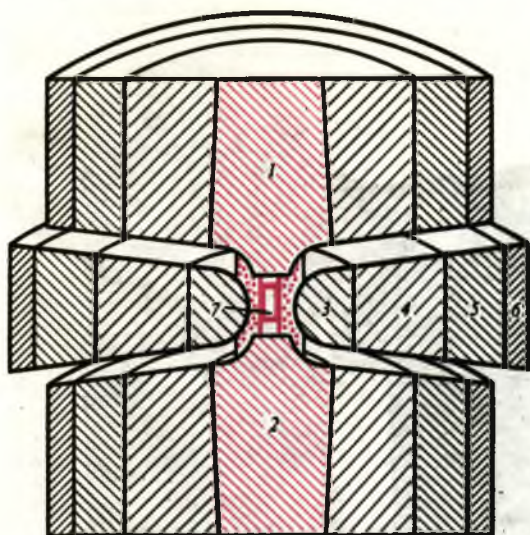


Рис. 103

Камера высокого давления типа «белт» [31]

1, 2 — конические пуансоны; 3 — уплощенный карболовый цилиндр «белта»; 4, 5, 6 — кольца из специальной стали; 7 — рабочий объем камеры; область вокруг камеры, отмеченная точками — пиррофиллитовая изоляция

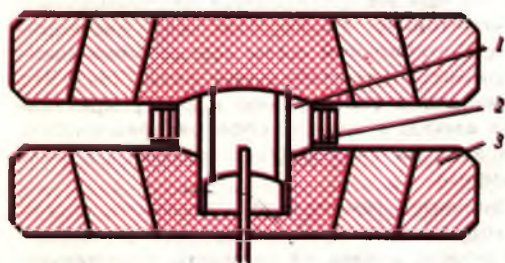


Рис. 104

Камера высокого давления, работающая по принципу «наковальни Бриджмена» [18]

1 — линзовидный контейнер с электровводами; 2 — набор чередующихся стальных и фторопластовых колец; 3 — твердосплавные наковальни

ляется уменьшение давления в реакционной камере за счет сокращения объема твердой фазы при преобразовании части относительно менее плотного графита в более плотный алмаз.

Успешное выращивание относительно крупных одиночных кристаллов стало осуществимо, когда в качестве питающего (шихтового) материала начали использовать алмаз и проводить его перекристаллизацию на затравочный кристалл в расплаве металла-катализатора в условиях температурного градиента, подобно тому как это имеет место при обычном раствор-расплавном методе. Однако если этот ме-

тод при нормальном давлении является одним из наиболее простых для выращивания кристаллов, то при реализации его в условиях сверхвысоких давлений возникает целая серия труднопреодолимых проблем, связанных главным образом с поддержанием на одном уровне заданных термобарических параметров.

Кристаллы алмаза ювелирного качества выращивались в специально приспособленной для этой цели камере «белт» [372, 373, 374, 399]. Температурный градиент в реакционном объеме возникал за счет тепловода по торцам камеры и был направлен вдоль оси графитовой трубки-нагревателя (рис. 105). Это приводило к тому, что участки, удаленные от более горячей центральной зоны на 1 см, имели по сравнению с ней температуру на 50°C ниже. Шихта в виде мелких алмазов и затравочный кристалл помещались соответственно в относительно более горячую и более холодную зоны в контакте с металлом-катализатором.

Углерод при растворении алмазной шихты в расплаве металла может переноситься как в верхнюю, так и нижнюю (относительно центральной части) зоны камеры. Причем в верхней ее половине углерод транспортируется в основном благодаря температурным конвекционным потокам, так как с повышением температуры растворимость алмаза увеличивается, и это понижает плотность раствора-расплава. Этими же потоками захватываются и переносятся механические частицы питающего алмаза, выпадающего в виде мелких кристалликов в верхней зоне камеры.

В нижней зоне камеры конвективное перемещение расплава не происходит, так как относительно более горячий и менее плотный раствор-расплав находится в верхней ее части, и доставка питающего углерода к затравочному кристаллу осуществляется путем диффузии. Полагают, что поток углерода в расплаве при росте крупных кристаллов алмаза составляет около $4 \cdot 10^{-5}$ см³/с [374]. Это обеспечивает рост затравочного кристалла со скоростью от 1 до 2,5 мг/ч и позволяет получать кристаллы размером до 5—6 мм в поперечнике (масса ~1 кар) за несколько суток. Отмечается, что такие кристаллы характеризуются преимущественным развитием кристаллографических форм (100) и (111) с резко подчиненными формами (110) и (113), в то время как природным кристаллам более свойственны формы (111) и (110).

Некоторые из крупных алмазов были огранены и переданы на хранение Смитсоновскому институту в США. Среди них были бесцветные, желтые и голубые (до си-

них) разновидности алмазов, каждый из которых весил десятки доли карата. По данным Р. Краунингшильда [224], эти ограниченные алмазы визуально совершенно не отличаются от природных. Однако под микроскопом в синтетических алмазах выявляются мелкие столбчатые и пластинчатые включения метаталла-катализатора, которые никогда не обнаруживаются в природных кристаллах. При больших (порядка 20) увеличениях отмечаются также специфические мельчайшие беспорядочно расположенные бесцветные и цветные включения, состав которых еще не установлен.

Физические свойства синтетических алмазов, подобно природным, во многом определяются присутствием примесных элементов, в частности азота и бора [224, 372, 374]. Так, темно-желтый цвет алмазов обусловлен вхождением в них изоморфной примеси азота с концентрацией порядка 10^{19} — 10^{20} ат/см³. По мере уменьшения концентрации примесного азота желтая окраска ослабевает, и кристаллы с содержанием азота менее 10^{17} ат/см³ становятся бесцветными. Примесный азот в синтетическом алмазе распределяется в виде отдельных атомов, являющихся парамагнитными центрами, и вызывает поглощение света в синей (550 нм) и инфракрасной (1130 см⁻¹) областях спектра. Несмотря на присутствие избыточного электрона, возникающего при замещении углерода азотом, такие алмазы при обычных условиях не обладают *n*-проводимостью из-за слишком широкой (порядка 4 эВ) зоны запрещения. Удельное сопротивление при комнатной температуре их составляет около 10^{12} ом · см.

В природных азотсодержащих алмазах атомы азота часто сгруппированы в виде пластинок «плейтелетс» (от английского platelets) толщиной 600—1000 А, лежащих в плоскости (100) и не образующих парамагнитных центров [118]. Это отличает синтетические алмазы от таких разновидностей природных кристаллов. Однако следует иметь в виду, что и в целом ряде природных алмазов азот также имеет дисперсное распределение и образует парамагнитные центры.

Голубая окраска синтетических алмазов связана с вхождением в их структуру бора с концентрацией порядка 10^{17} ат/см³, но она проявляется и в том случае, когда содержание азота в кристаллах не превышает 10^{17} ат/см³. Недостаток одного электрона, возникающий при замещении углерода бором, приводит к появлению в алмазе положительной «дырки» и обуславливает его *p*-проводимость (энергия активации 0,37 эВ). Удельное сопротивление та-

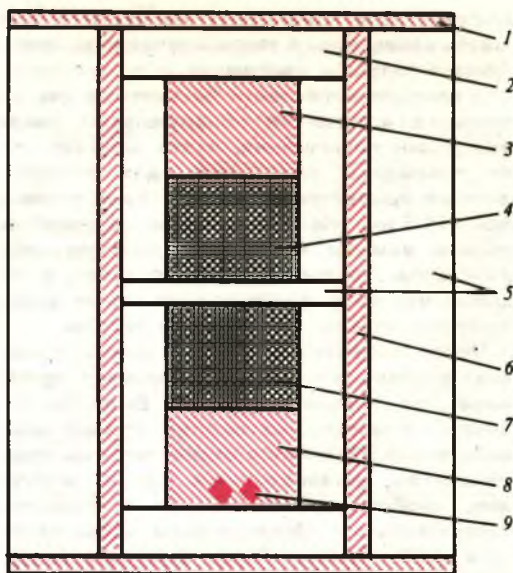


Рис. 105

Схема выращивания крупных алмазов на затравку [399]

1 — торцевой диск; 2, 5 — изоляция; 3 — катализатор с затравочными кристаллами; 4, 7 — источники углерода; 6 — рубчатый нагреватель; 8 — катализатор; 9 — нижние затравки

ких кристаллов на 6—12 порядков ниже, чем азотсодержащих алмазов. Борсодержащие кристаллы имеют характерную полосу поглощения в ИК-области спектра при 2800 см⁻¹ [372].

Механическая прочность крупных синтетических алмазов оказалась очень близкой природным кристаллам, хотя дисперсный характер распределения примесного азота несколько и уменьшает их сопротивление грубой шлифовке [224]. Теплопроводность алмазов при комнатной температуре в 4—5 раз выше, чем у меди, и составляет порядка 20 Вт·град⁻¹ см. Это открывает перспективы использования их в теплорассеивающих устройствах, например, для охлаждения диодов высокой мощности.

Среди отличительных признаков синтетических ювелирных алмазов Р. Краунингшильд [224] отмечает способность ограниченных бесцветных и бледно-голубых камней (в отличие от неограниченных кристаллов) флюоресцировать под воздействием коротковолнового (254 нм) ультрафиолетового света с характерным последующим свечением. Фосфоресцирующая область образует характерный рисунок в виде квадрата с темным пересечением. В рентгеновских лучах такие синтетические алмазы обнаруживают сильную желтую флюоресценцию и затем длительное время фосфорес-

цируют. Для природных бесцветных алмазов характерна в таком случае флюоресценция голубым цветом.

В спектроскопе почти бесцветные синтетические алмазы не обнаруживают никаких линий поглощения, и это отличает их от природных кристаллов, для которых должна проявляться хотя бы одна полоса при 415,5 нм. Желтые ограненные синтетические алмазы не флюоресцируют под действием ультрафиолетового света, в то время как природные желтые камни флюоресцируют сильным желтым светом.

Число ограненных синтетических алмазов, изученных с целью выяснения признаков, по которым их можно было бы отличать от природных камней, крайне незначительно. Поэтому к отличительным особенностям, установленным при их изучении, необходимо относиться с большой осторожностью. Исключением здесь является только обнаружение в алмазе включений металлов-катализаторов, позволяющих однозначно идентифицировать искусственное происхождение камня.

При обсуждении перспектив использования синтетических алмазов в ювелирных и других целях неоднократно подчеркивалось, что стоимость их на порядок, а то и два порядка выше, чем природных кристаллов. В связи с этим практическое использование крупных синтетических кристаллов алмаза, получаемых по разработанной методике, не имеет пока экономической основы [214]. Однако уже сама возможность получения крупных кристаллов этого уникального по прочностным свойствам, красоте и стоимости минерала является достаточным стимулом для продолжения интенсивных поисков и лабораторных исследований в этой области.

Другие перспективные ограночные синтетические материалы

Сравнительно недавно в 1972 г. появились сообщения о получении синтетического александрита — хромсодержащей разновидности хризоберилла $\text{BeAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Cr}^{3+}$, кристаллы которого выращивают методами флюса (фирма «Криэйтив кристалс» в Калифорнии, США), Чохральского, а также в гидротермальных условиях [242, 268, 300—304]. Эти кристаллы являются подлинными аналогами природного александрита, а не его имитациями — ванадий- и хромсодержащим корундами. Наиболее крупные кристаллы александрита размером до $10 \times 2 \times 1$ см были выращены методом Чохральского из стехиометричного хризо-

бериллу расплава окислов BeO , Al_2O_3 с добавками V_2O_5 , Cr_2O_3 и Fe_2O_3 в Институте геологии и геофизики СО АН СССР [39]. Ограненные камни из синтетических александритов продавались на мировом рынке по цене от 150 до 250 долл. за карат [279].

Относительная редкость лазурита в природе и возрастающий спрос на этот популярный камень способствовали развитию исследований по его искусственному получению. Однако достижения в этой области пока еще весьма скромные. В США под названием «синтетический лазурит» было получено вещество ярко-синего цвета с кристаллической структурой лазурита, пригодное для изготовления ювелирных изделий. Согласно предложенному способу синтеза [236] процесс получения искусственного лазурита осуществляется в две стадии. В качестве исходных компонентов используют природные минералы из группы содалита и нефелина, характеризующиеся равномерной пористой структурой с диаметром пор $3-30 \text{ \AA}$. Вначале кристаллы указанных минералов нагревают в вакууме в температурном интервале $200-400^\circ \text{C}$ в течение $2-48$ ч, а затем пропитывают их свободными серосодержащими радикалами. Эту операцию проводят путем отжига минералов в печи с серой, полисульфидом натрия Na_2S_2 или смесью обоих при температуре $700-900^\circ \text{C}$ в атмосфере инертного газа (азота, гелия или других инертных газов или их смесей) в продолжении от 1 до 3 сут.

В начале 1976 г. под названием «созданный лазурит» (created lazurite) на зарубежных рынках начал поступать материал, полученный во Франции фирмой П. Жильсона. Способ производства этого продукта остается неизвестным, но свойства его по сравнению с природным минералом были освещены в ряде работ [191, 333, 365]. По данным, приведенным в этих работах, лазурит Жильсона обладает фиолетово-синим цветом, идентичным высоким сортам природного лазурита, стеклянным блеском (в отличие от воскового блеска природного лазурита) и полируется несколько лучше природных образцов. Под увеличением видно, что он состоит из агрегата удлинённых частиц с закругленными концами, что отличает его от обычно пятигранных природных образований. Материал изобилует металлическими выделениями, призванными имитировать включения пирита, в нем наблюдаются также растянутые белые хлопья и пятна, не похожие на светлые включения карбонатов в природном лазурите. Коэффициент теплопроводности значительно ниже, чем у природного лазурита, поэтому

синтетический материал на ощупь теплее, чем природный. Кроме того, в нем наблюдается отдельность, в то время как природный лазурит имеет массивную текстуру.

В свете мощной лампы накаливания новый материал не просвечивает, тогда как отличительным признаком многих образцов природного минерала является просвечивание в тонком слое (тень от образца на белой бумаге окружена тонкой синей каймой). Твердость лазурита Жильсона 4,5 по шкале Мооса против 5,5 у природного лазурита. Это проявляется в том, что синтетический материал оставляет на фарфоре густо-синюю черту (черта природного лазурита много слабее), а в процессе царапания ощущается запах сероводорода. Плотность его колеблется от 2,33 до 2,53 г/см³ против 2,5—2,96 г/см³ у ювелирно-поделочных разновидностей природного лазурита, а пористость достигает 5,7% (пористость же природного камня практически нулевая).

Методом рентгеновской дифракции было определено, что лазурит Жильсона представлен аморфным веществом и содержит примесь минералов группы содалита — нозеана; обнаружены также следы SiO₂, CaCO₃ и железа (менее 1%), т. е. это вещество значительно отличается от природного лазурита. Все это позволяет считать лазурит Жильсона не синтетическим аналогом природного минерала, а всего лишь искусной его имитацией.

Традиционным драгоценным камнем является турмалин, характеризующийся разнообразной гаммой окрасок — розовой, красной, синей, зеленой, желтой, коричневой. Кристаллы турмалина обладают пьезоэлектрическим, пироэлектрическими и другими ценными свойствами, и это стимулирует проведение исследований по его искусственному получению. Химический состав турмалина весьма сложный и подвержен существенным изменениям в связи с широким проявлением изоморфизма [16]. Выращивание его из расплава невозможно из-за инконгруэнтного характера плавления.

Успешный синтез магниевого (бесцветного), железистого (светло-бурого), кобальтового (красно-малинового), никелевого (ярко-зеленого), хромового (темно-зеленого) и марганцевого (бесцветного и бледно-розового) турмалина осуществлен в гидротермальных условиях при температуре 750—800°С и давлениях 100—200 МПа [36]. Синтез проводился в медных или платиновых ампулах из многокомпонентной смеси, включающей кристаллический кремнезем и глинозем и кристаллогидраты хлоридов соответствующих металлов (Mg,

Таблица 17

Сопоставление некоторых физических свойств синтетических и природных сподуменов [67]

Физические свойства	Синтетические сподумены		Природный сподумен
	сподумен	гидденит	
Оптические характеристики:			
n_g	1,674	1,677	1,678
n_m	1,666	1,668	1,668
n_p	1,661	1,663	1,660
$n_g - n_p$	0,013	0,014	0,018
$+2V$	63°	62°	61,5°
$c:n_g$	27°	28°	25,5°
Плотность, г/см ³	3,146	3,155	3,165
Микротвердость, кгс/мм ²	1178	1204	1026

Fe, Co, Ni, Cr и Mn). Кристаллы выращивались на монокристаллических затравках, вырезанных из природного турмалина, в борхлоридных и борфторидных растворах. Скорость роста составляла первые десятые доли миллиметров в сутки, толщина новообразованного слоя достигала 3—4 мм.

Получение крупных кристаллов синтетического турмалина в гидротермальных условиях сдерживается в первую очередь высокими термобарическими параметрами кристаллизации, для чего необходимо создание специальной дорогостоящей аппаратуры.

Обнадеживающими являются также исследования в области синтеза α -сподумена и его хромсодержащей разновидности — гидденита. Перспективен особенно гидденит, который может явиться хорошим рабочим телом для лазеров. Пластинчато-призматические удлиненные кристаллики α -сподумена и гидденита размером до 2 мм были синтезированы при температуре соответственно 800—900 и 700°С и давлениях 800 и 200—300 МПа [85, 186]. Физические свойства синтезированных кристаллов незначительно отличаются от природных и отражены в табл. 17, составленной по данным Т. Н. Ивановой [67].

В ультрафиолетовых и рентгеновских лучах синтетические сподумены не люминесцируют; беспримесный сподумен диамагнитен, а гидденит — парамагнитен.

Перспективным кристаллом для ювелирных изделий представляется синтетический касситерит SnO₂. В природном SnO₂ практически всегда содержится множество различных дефектов, не позволяющих изготавливать из его кристаллов ограниченные камни. В лабораторных условиях удается выращивать довольно совершен-

Таблица 18

Сравнение некоторых физических свойств природного и синтетического касситерита [76]

Физические свойства	Касситерит	
	природный	синтетический
Твердость по шкале Мооса	7	7,8
Микротвердость, кгс/мм ²	1200	1600
Плотность, г/см ³	6,9	7,1
Коэффициент преломления	2,06—1,97	2,09—1,94
Двупреломление	0,09	0,15
Дисперсия	0,058	0,062

ные кристаллы касситерита. Лучшие результаты были достигнуты при выращивании их газотранспортным методом, предусматривающим испарение порошка SnO₂ при высокой температуре с образованием SnO, переносом его в газовой смеси (кислородно-гелиевой, азотно-водородной и др.) с перекислением и отложением в более холодной зоне. В зависимости от выбранного интервала температур образуются стержневидные (1620—1570° С), пластинчатые (1540—1460° С) и игольчатые (1460—1300° С) кристаллы. За несколько десятков часов можно получить оптически чистые бесцветные или слабо окрашенные в розовый или фиолетовый цвета кристаллы размером 7×7×20 мм.

Т. Б. Рид, Дж. Родди и А. Мариано [353] предложили в качестве исходного вещества использовать порошок высокочистого олова. Это позволяет за счет его паров значительно повысить температуру роста кристаллов. Выращивание их ведут при температуре 1350° С в кварцевом сосуде с узкой горловиной, выведенной за пределы печи. Размер выращенных кристаллов достигает 3 см в длину при 5 мм в поперечнике.

Кристаллы касситерита размером до 3 см были выращены на затравках гидротермальным методом температурного перепада в содовых растворах при температурах 400—500° С и давлениях до 100 МПа [76]. Физические свойства этих кристаллов заметно улучшились по сравнению с природными (табл. 18).

Учитывая, что касситерит обладает пьезоэлектрическими, полупроводниковыми и диамагнитными свойствами, а также может явиться активной средой квантовых генераторов, следует ожидать дальнейших более успешных разработок в области выращивания его кристаллов.

В последние годы возрос интерес к кристаллам со структурой циркона, поскольку некоторые из них применяются в качестве телевизионных фосфоров и могут быть также использованы в качестве лазерных материалов. Природный циркон является типичным акцессорным минералом и редко образует крупные и бездефектные кристаллы. Благодаря их высоким оптическим качествам и твердости, такие кристаллы относятся к разряду драгоценных камней.

Имеются сведения о получении синтетических цирконов в лаборатории фирмы «Белл Телефон» (США). Выращенные кристаллы имели пурпурный цвет и не обладали флюоресценцией в ультрафиолетовых и рентгеновских лучах. Характерной особенностью их был дихроизм в пурпурных и желтых тонах [345]. С целью проведения различных физических исследований были выращены также кристаллы циркона, допированные редкими землями (эрбием, иттербием и гадолинием). Кристаллизация осуществлялась в растворе смеси окислов циркония, кремния и редких земель в расплаве литий-молибденового флюса при температуре 1100—1200° С и температурном градиенте 20—30° С. За три недели размер кристаллов достигал 3 мм.

Нахождение более экономичных и технологичных методов выращивания кристаллов циркона несомненно приведет к использованию их в ювелирном деле.

Внимание ювелиров также привлекают кристаллы синтетического бромеллита BeO, характеризующиеся твердостью и показателями преломления, очень близкими к корунду. Эти кристаллы весьма перспективны в технике, так как обладают пьезо- и пирозлектрическими и полупроводниковыми свойствами, а также и весьма высокой (2530° С) температурой плавления. Кристаллы бромеллита получают в основном кристаллизацией из раствора BeO в расплавах соединений, обычно применяемых при выращивании изумруда. Однако сильная токсичность пыли окиси бериллия, образующейся при огранке кристаллов, является отрицательным фактором при перспективной оценке этого соединения как ограночного сырья.

К перспективным ювелирно-ограночным материалам может быть отнесен также синтетический хризолит. Монокристаллы, соответствующие составам природных хризолитов, в искусственных условиях еще не получены, но имеются сведения о выращивании буль форстерита методом Вернейля [105]. Недавно появилось также сообщение о лабораторном получении в Чикаг-

ском университете монокристаллов никелиевого оливина NiMgSiO_4 , с плотностью $4,09 \text{ г/см}^3$, окрашенного в ярко-зеленый цвет [345].

После успешного осуществления лабораторного выращивания в гидротермальных условиях кристаллов нефелина, канкринита, содалита [91—94] и полевого шпата [147] эти кристаллы также можно рассматривать как потенциальное ювелирно-ограночное сырье, хотя относительно невысокая твердость и нетрадиционность использования едва ли будут способствовать их скорому вовлечению в широкое ювелирное производство.

Относительно более перспективными из этой группы кристаллов являются содалит и канкринит, обладающие ценными оптическими и пьезо- и пирозлектрическими свойствами.

Среди синтетических кристаллов, полученных в лабораторных условиях и не встречающихся в природе, большие перспективы для использования в технике имеют иттрий-алюминиевые [90, 156] и редкоземельногаллиевые бораты [1]. Обладая высокими показателями преломления, твердость некоторых из них, особенно редкоземельногаллиевых боратов, может достигать 8 по шкале Мооса. Эти кристаллы бесцветны или окрашены в различные цвета. Их, несомненно, можно отнести к перспективным ювелирным ограночным материалам.

Как отмечалось ранее, для ювелирных камней громадное значение имеют тради-

ции. И хотя уже освоено выпуск синтетических аналогов большинства природных драгоценных и ювелирно-поделочных камней в промышленных и лабораторных масштабах, многие популярные драгоценные камни синтезированы только в виде тонкокристаллических фаз. Ближайшей задачей является разработка лабораторных, а затем промышленных методов получения их монокристаллов.

К ним в первую очередь относятся эвклаз $\text{AlBe}[\text{SiO}_4]\text{OH}$, природные гранаты (пироп $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$, альмандин $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$, гроссуляр $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ и уваровит $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$), тааффейт $\text{BeMgAl}_2\text{O}_8$, еремеевит $\text{Al}_6[(\text{OH})_3(\text{BO}_3)_5]$, андалузит $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$, хромдиопсид $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]:\text{Cr}$ и топаз $\text{Al}_2[\text{SiO}_4][\text{F}, \text{OH}]_2$. Среди драгоценных и ювелирно-поделочных камней, представленных поликристаллическими и натечными агрегатами, уже появились возможности синтеза благородного жадеита $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, малахита $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, азурита $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ и хризоколлы $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Научно-технические достижения резко сократили время, необходимое для разработок методов синтеза и выращивания тех или иных соединений. Можно полагать, что уже в недалеком будущем многие из указанных синтетических аналогов драгоценных и ювелирно-поделочных камней станут такими же привычными, как синтетические рубины и сапфиры, изумруд, аметист, цитрин, бирюза и другие популярные ювелирные камни.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альшинская Л. И. Исследование условий кристаллизации, строения и некоторых свойств кристаллов редкоземельно-железистых и редкоземельно-галлиевых боратов. Автореф. канд. дис. Изд-во МГУ, 1978.
2. Андреев В. Н. Огранка самоцветов. Ч. 1. М., Гос. изд-во местной пром-сти РСФСР, 1957.
3. Арсеньев П. А., Кустов Е. Ф. Элементы квантовой электроники. Ч. 1. Монокристаллы гранатов. Методы получения. Спектроскопические и лазерные параметры. М., Изд. МЭИ, 1973.
4. Багдасаров Х. С. Проблемы синтеза крупных тугоплавких оптических монокристаллов. Ч. 2.— В кн.: IV Всесоюз. совещ. по росту кристаллов. Выращивание кристаллов и их структура. Ереван, 1972, с. 6—25.
5. Багдасаров Х. С., Карпов И. И., Гречушников Б. Н. Выращивание кристаллов иттрий-алюминиевого граната.— Обзор по электронной технике. Квантовая электроника. М., 1976, сер. 10, вып. 1 (313), 96 с.
6. Бакакин В. В., Белов Н. В. Кристаллохимия берилла.— Геохимия, 1962, № 5, с. 420—433.
7. Бакли Г. Рост кристаллов. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
8. Бакрадзе Р. В., Кузнецова Г. П., Бурков В. И. Исследование монокристаллов $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}$.— Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1969, т. 5, № 10, с. 1846—1847.
9. Балакирев В. Г., Цинобер Л. И., Цыганов Е. М. Электронно-микроскопическое изучение бразильских двойников в синтетических аметистах.— Кристаллография, 1974, т. 19, вып. 4, с. 837—843.
10. Балицкий В. С. Геохимические условия вхождения элементов-примесей в кристаллы кварца.— В кн.: I Междунар. геохим. конгр. Т. II Гидротермальные процессы. М., 1973, с. 24—32.
11. Балицкий В. С. Экспериментальное изучение одновременных процессов окологлобально-метасоматоза и роста кристаллов кварца.— Тр. ВНИИСИМС. Синтез и экспериментальные исследования, 1970, т. XIII, с. 24—32.
12. Балицкий В. С. Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования. М., Недра, 1978, 144 с.
13. Балицкий В. С., Махина И. Б. Особенности распределения в кристаллах кварца структурной примеси галлия. — Докл. АН СССР, 1972, т. 206, № 4, с. 936—938.
14. Балицкий В. С., Махина И. Б., Цинобер Л. И. О вхождении фтора в кристаллы синтетического кварца.— Геохимия, 1974, № 3, с. 487—491.
15. Балицкий В. С., Хетчиков Л. Н., Дороговин Б. А. Некоторые особенности геохимических условий образования аметистов.— Тр. ВНИИСИМС. Синтез и экспериментальные исследования, 1970, т. XIII, с. 75—82.
16. Бахтин А. И., Минько О. Е., Винокуров В. М. Изоморфизм и окраска турмалинов.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 5, с. 73—83.
17. Башук Р. П., Грум-Гржимайло С. В. Широкие полосы поглощения в $\alpha-Al_2O_3$, содержащем ионы группы железа.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., Наука, 1966, с. 204—210.
18. Безруков Г. Н., Бутузов В. П., Самойлович М. И. Синтетический алмаз. М., Недра, 1976.
19. Беус А. А. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1960.
20. Бируни. Минералогия. Общие сведения для познания драгоценностей. М., Изд-во АН СССР, 1963.
21. Бонруа Дж. Рассказу о том, чему вы не поверите.— Изобретатель и рационализатор, 1972, № 7, с. 29—30.
22. Борисов В. Т., Духин А. И., Матвеев Ю. Е. Некоторые вопросы теории роста кристаллов в металлических системах.— В кн.: Проблемы металловедения и физики металлов. М., 1964, с. 269—280.
23. Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М., 1967.
24. Букин Г. В. Исследование условий кристаллизации берилла методом растворов в расплаве.— «Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по росту кристаллов». 1972, с. 161.
25. Букин Г. В., Маслов В. А. Исследование окраски бериллов.— В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. СО АН СССР, Институт геологии и геофизики. 1974, с. 109—114.
26. Бутузов В. П., Брятов Л. В. Исследование фазовых равновесий части системы $H_2O-SiO_2-Na_2CO_3$ при высоких температурах и давлениях.— Кристаллография, 1957, т. 2, № 5, с. 670—675.
27. Бутузов В. П., Икорникова Н. Ю. Стабильная форма роста кристаллов кварца.— Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1956, сер. 2, ч. 85, вып. 3, с. 395—397.
28. Бутузов В. П., Лобачев А. Н. Некоторые итоги работы по синтезу и выращиванию кристаллов гидротермальным методом.— В кн.: Рост кристаллов. М., Наука, 1972, т. IX, с. 13—24.
29. Валяшко Е. Г., Грум-Гржимайло С. В. Окраска корунда и методы ее исследования.— Тр. Ин-та кристаллографии, 1953, вып. 8, с. 111—128.
30. Василькова Н. Н., Горобец Б. С. Люминесценция и ее применение в минералогии.— В кн.: Современные методы минералогического исследования. М., 1969, с. 221—232.
31. Вильке К. Т. Методы выращивания кристаллов. Ленинград, Недра, 1968.
32. Вильке К. Т. Выращивание кристаллов. Ленинград, Недра, 1977.
33. Власов К. А., Кутукова Е. И. Изумрудные копи. М., Изд-во АН СССР, 1960.
34. Влияние примесей и условий отжига на оптические свойства монокристаллов ZrO_2 и HfO_2 / В. И. Александров, В. Ф. Калабухова, Е. Е. Ломонова и др.— Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы, 1977, т. 13, № 12, с. 2192—2196.
35. Вопросы выращивания кристаллов изумруда / Г. В. Букин, А. А. Годовников, В. А. Кляхин, В. С. Соболев — Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по росту кристаллов. Т. II, Тбилиси, 1977, с. 15—16.

36. Воскресенская И. Е., Иванова Т. Н. Исследование турмалинов, полученных методом синтеза.—Тр. Минер. музея АН СССР, 1975, вып. 24, с. 20—30.
37. Вульф Ю. В. К вопросу о скоростях роста и растворения кристаллических граней.—В кн.: Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. М.—Л., 1952.
38. Выращивание и исследование монокристаллов гидротермального корунда / И. Г. Ганеев, Б. К. Казуров, Э. Н. Караульнич.—В кн.: Механизм и кинетика кристаллизации. Минск, 1969, с. 399—407.
39. Выращивание и исследование оптических свойств александрита / Г. В. Букин, А. В. Елисеев, В. Н. Матросов и др.—В кн.: Тез. докл. XI Съезд междунар. минералогич. ассоциации. Т. III, Новосибирск, 1978, с. 112.
40. Выращивание крупных кристаллов корунда гидротермальным методом / К. Ф. Кашуров, В. В. Никитичев, В. В. Осипов и др.—Кристаллография, 1967, т. 12, вып. 5.
41. Ганеев И. Г., Румянцев В. Н. О растворимости и кристаллизации кварца в гидротермальных условиях.—Изв. АН СССР. Сер. неорганич. материалы, 1971, т. 7, № 5, с. 882—883.
42. Ганеев И. Г., Меньковский М. А., Румянцев В. Н. Растворимость корунда в водных щелочных растворах при повышенных давлениях и температурах.—Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 5, с. 1057—1059.
43. Ганеев И. Г., Румянцев В. Н. Растворимость корунда в воде при повышенных температурах и давлениях.—«Геохимия», 1974, № 9, с. 1402—1403.
44. Гвахария Г. В., Назаров Ю. И. Бирюза из месторождения Маднеули (Грузинская ССР).—В кн.: Минералогич. сб. Т. 16. Львов, 1962, с. 410—415.
45. Гиббс Дж. Термодинамические работы. М.—Л., Гостехиздат, 1950.
46. Гинзбург А. И. К вопросу о химическом составе берилла.—Тр. Минер. музея АН СССР, 1955, вып. 7, с. 171.
47. Горина Ю. И., Максимова Г. В. Выращивание монокристаллов титаната стронция нестехиометрического состава методом Вернейля.—В кн.: Рост кристаллов. М., 1961, т. 3, с. 460—462.
48. Грум-Гржимайло С. В. Окраска минералов и изучение ее природы по спектрам поглощения.—В кн.: Современные методы минер. исслед. Ч. 1, М., 1969, с. 79—89.
49. Грум-Гржимайло С. В., Гусева И. Н. Некоторые оптические свойства искусственного кварца.—Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та пьезоопт. сырья, 1962, т. VI, с. 105—115.
50. Грум-Гржимайло С. В., Рудницкая Е. С. Плеохроизм и поглощение кристаллов корунда в ультрафиолетовой области спектра.—Тр. ин-та кристаллографии, 1953, вып. 8, с. 129—139.
51. Гузик С., Облаковский Я. Искусственные монокристаллы. М., Металлургия, 1975.
52. Гусева И. Н., Воробьев К. В. Микротвердость искусственного кварца.—Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та пьезоопт. сырья, 1962, т. 6, с. 79—82.
53. Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. Эпитаксиальный синтез алмаза в метастабильной области.—Успехи химии, 1970, т. 39, вып. 9, с. 16—61.
54. Дефекты в кристаллах SrTiO_3 , выращенных методом Вернейля / М. В. Александрова, Э. П. Дубровина, В. А. Мокиевский и др.—Изв. АН СССР. Сер. неорганич. материалы, 1976, т. 12, № 7, с. 1266—1267.
55. Джексон К. Основные представления о росте кристаллов.—В кн.: Проблемы роста кристаллов. М., 1968, с. 13—26.
56. Джексон К., Ульманн Д., Хант Дж. О механизме роста кристаллов из расплава.—В кн.: Проблемы роста кристаллов. М., «Мир», 1968, с. 27—86.
57. Диаграммы состояния силикатных систем / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин и др. М.—Л., Наука, 1965.
58. Диаграммы состояния силикатных систем / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, И. А. Бондарь, Ю. П. Удалов. Справочник. Вып. 2. Металл-кислородные соединения силикатных систем. Л., Наука, 1970.
59. Дир У. А., Хаун Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М., Мир, 1965, т. 1, с. 291—303.
60. Дороговин Б. А., Менчинская Т. И. Жидкие включения в бирюзе и температура их гомогенизации.—Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1973, т. 102, № 6, с. 712—713.
61. Душин-Барковский Р. Л., Клиентова Г. П., Лисицына Е. Е. Получение шпинелей из раствора в расплаве молибденового ангидрида.—В кн.: Экспер. исслед. минералообразования в сухих окисных и силикатных системах. М., 1972, с. 255—258.
62. Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Фрондель К. Система минералогии. Т. 3. Минералы кремнезема. М., Мир, 1966.
63. Ермаков Н. П. О происхождении кварцевых жил и месторождений горного хрусталя.—Сов. геол., 1946, № 12, с. 62—74.
64. Ермаков Н. П. Геохимические системы включений в минералах. М., Недра, 1972.
65. Зонн З. Н., Иоффе В. А. Об условиях вхождения примесей TR в монокристаллы SeO_2 и NiO_2 при кристаллизации их из раствора в расплаве.—В кн.: Рост кристаллов. Т. 8. М.—Л., 1963, с. 78—80.
66. Зубкова Е. И., Балицкий В. С., Лисицына Е. Е. Способ окрашивания агатов. А. с. 588213 [СССР].—Заявл. 21.09.77; Опубл. в Б. И., 1978, № 2.
67. Иванова Т. Н. Минералогическое исследование природных и синтетических α -сподуменов.—Автореф. канд. дис. М., Изд-во МГУ, 1977, 28 с.
68. Икорникова Н. Ю. Твердость синтетического корунда.—Тр. ин-та кристаллографии АН СССР, 1953, вып. 8, с. 293—308.
69. Ильинский Г. А. Определение плотности минералов. Ленинград, Недра, 1975.
70. Исследование условий направленной кристаллизации $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ из раствора в расплаве $\text{PbO} - \text{PbF}_2$ / Р. В. Бакрадзе, Г. П. Кузнецова, С. А. Барышев и др.—Изв. АН СССР. Сер. неорганич. материалы, 1968, т. 4, вып. 3, с. 395—398.
71. Исследование условий выращивания на структурное совершенство монокристаллов корунда / Х. С. Багдасаров, Е. Р. Добровинская, В. В. Пищик и др.—В кн.: IV Всесоюз. совещ. по росту кристаллов. Выращивание кристаллов и их структура. Ч. 2. Ереван, 1972, с. 26—29.

72. Каминский Н. А. Лазерные кристаллы. М., Наука, 1975.

73. Кан Дж. Теория роста кристалла и движения границы раздела фаз в кристаллических материалах.— УФН, 1967, т. 91, вып. 4, с. 677—689.

74. Кеннеди Дж. К. Фазовые отношения в системе $Al_2O_3 - H_2O$ при высоких температурах и давлениях. — В кн.: Вопросы геологии и минералогии бокситов. М., Мир, 1964.

75. Киваленко Е. Я., Сенкевич Н. Н., Гаврилов А. П. Геология месторождений драгоценных камней. М., Недра, 1974.

76. Кислицына В. П. Гидротермальная кристаллизация касситерита на затравку.— Автореф. канд. дис. Алма-Ата, 1975, 27 с. (Ин-т геол. наук АН КазССР).

77. Количественная оценка цветовых характеристик природных изумрудов / Г. Г. Лохова, О. И. Рипинен, Г. В. Букин и др.— Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1977, 106, № 6, с. 704—707.

78. Костов И. Минералогия. М., Мир, 1971.

79. Крейскоп В. П., Цинобер Л. И. Некоторые особенности инфракрасных спектров пропускания кристаллов искусственного кварца в области 3 мк.— Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та пьезооптич. сырья, 1962, т. 6, с. 149—153.

80. Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. М., Госгеолтехиздат, 1954.

81. Кузнецов В. А. Кинетика гидротермальной кристаллизации корунда.— Кристаллография, 1965, т. 10, вып. 5, с. 663—667.

82. Кузнецов В. А., Лобачев А. Н. Гидротермальный метод выращивания кристаллов.— Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 4, с. 878—904.

83. Кузнецов В. А., Пантелеев В. В. Гидротермальный синтез рутила.— Кристаллография, 1965, т. 10, № 3, с. 445.

84. Кузнецов В. А., Сидоренко О. В. Кристаллизация ZrO_2 и HfO_2 в гидротермальных условиях.— Кристаллография, 1968, т. 13, вып. 4, с. 748—749.

85. Кузнецов В. А., Штернберг А. А., Иванова Т. К. Гидротермальная кристаллизация литиевых силикатов. Синтез сподумена. — В кн.: Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных условиях. М., 1970, с. 153—163.

86. Лебедева С. И. Микротвердость минералов. М., Недра, 1977.

87. Левшин В. Л., Левшин Л. В. Люминесценция и ее применение. М., Наука, 1972.

88. Леммлейн Г. Г. Секториальное строение кристаллов. М., Изд-во АН СССР, 1948.

89. Леммлейн Г. Г., Цинобер Л. И. Некоторые особенности морфологии кристаллов искусственного кварца.— Тр. ВНИИП, 1962, т. 6, с. 13—30.

90. Леонюк Н. И. Получение монокристаллов иттрий-алюминиевого бората и его редкоземельных аналогов. Автореф. канд. дис. Изд-во МГУ, 1972.

91. Литвин Б. Н., Демьянец Л. Н. Синтез монокристаллов канкринита.— Кристаллография, 1961, т. 6, вып. 5, с. 799—800.

92. Литвин Б. Н., Демьянец Л. Н. Получение монокристаллов нефелина гидротермальным методом.— Кристаллография, 1962, т. 7, вып. 4, с. 643—644.

93. Литвин Б. Н., Мельников О. К. Кристаллизация в системе $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3$.— Кристаллография, 1969, т. 14, вып. 1, с. 101—105.

94. Литвин Б. Н., Триодина Н. С. Кинетика ро-

ста монокристаллов содалита.— Кристаллография, 1970, т. 15, вып. 5, с. 1269—1271.

95. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М., Мир, 1974.

96. Люминесцентный анализ / Под ред. М. А. Константиновой-Шлезингер. М., Гос. изд-во физ.-мат. лит. 1961.

97. Маллин Дж. Кристаллизация. М., Металлургия, 1965.

98. Марфунин А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М., Недра, 1975.

99. Мельник Ю. П., Дроздовская А. А., Воробьева К. А. Физико-химический анализ условий выноса, миграции и отложения железа в современных вулканических областях.— В кн.: Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск, Наука, 1974, с. 119—126.

100. Мельников О. К., Литвин Б. Н. Гидротермальный синтез монокристаллов содалита.— Кристаллография, 1965, т. 10, вып. 2, с. 266—267.

101. Мельников О. К., Литвин Б. Н., Триодина Н. С. Исследование кристаллизации содалита на затравку.— В кн.: Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных условиях. М., 1970, с. 135—152.

102. Мөнчинская Т. И. Бирюза в Советском Союзе.— В кн.: Драгоценные и цветные камни как полезные ископаемые. М., 1973, с. 36—56.

103. Методические указания по поискам и перспективной оценке месторождений цветных камней / Составитель Т. И. Мөнчинская. Вып. 2. Бирюза. М., Недра, 1974, 49 с.

104. Минералы. Справочник. Т. II, вып. 2. Простые окислы. М., Наука, 1965.

105. Минералы. Справочник. Т. III, вып. 1. Силикаты с одиночными и двоянными кремнекислородными тетраэдрами. М., Наука, 1972.

106. Мусатов М. И., Белевцева Л. И. Крупные кристаллы корунда высокого оптического качества.— Неорганич. материалы, 1976, т. 12, № 2, с. 358—359.

107. Некоторые особенности электролиза кристаллов кварца на воздухе и в вакууме / Л. Г. Ченцова, Л. И. Цинобер, М. И. Самойлович, С. В. Колодиева.— Кристаллография, 1972, т. 17, с. 374—378.

108. Никольская Л. В., Лисицына Е. Е., Самойлович М. И. Об особенностях окраски бирюзы из месторождений Средней Азии.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 9, с. 105—111.

109. Новожилова Ж. И., Цинобер Л. И., Цыганов Е. М. Исследование оптических характеристик синтетического аметиста.— В кн.: Физические исследования кварца, М., 1975, с. 35—42.

110. Новый метод получения тугоплавких монокристаллов и плавленных керамических материалов / В. И. Александров, В. В. Осико, А. М. Прохоров, В. М. Татаринцев.— Вестн. АН СССР, 1973, № 12, с. 29—39.

111. Об искусственных бериллах, содержащих V, Mn, Co и Ni / Е. Н. Емельянова, С. В. Грум-Гржимайло, О. Н. Бокша и др.— Кристаллография, т. 10, вып. 1, 1965, с. 59—62.

112. О дефектах в монокристаллах гранатов, выращенных методом оптической зонной плавки / П. А. Арсеньев, Е. Ф. Кустов, Л. Ли и др.—

- Кристаллография, 1968, т. 13, вып. 4, с. 740—742.
113. О некоторых особенностях кристаллов аметиста, синтезированных в системе $K_2O-CO_2-SiO_2-H_2O$ / Е. М. Цыганов, В. Е. Хаджи, А. А. Шапошников, М. И. Самойлович, Л. И. Цинобер.— В кн.: Рост кристаллов. М., 1972, т. 9, с. 41—44.
114. О третьем типе цитриновой окраски природного кварца / М. И. Самойлович, Л. И. Цинобер, Р. Л. Дунин-Барковский, Е. Е. Лисицына.— Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1976, ч. CV, вып. 2, с. 223—227.
- 115. Оптические материалы для инфракрасной техники / Е. М. Воронкова, Б. Н. Грачушников, Г. И. Дистлер, И. П. Петров, М., Наука, 1965.
116. Оптический спектр Co^{2+} в кварце и стеклообразном кремнеземе / А. В. Амосов, Н. М. Бокин, И. М. Вассерман и др.— В кн.: Спектроскопия кристаллов, Ленинград, 1973, с. 305—308.
117. Опыт работы по выращиванию монокристаллов сегнетозлектриков / Н. С. Новосильцев, А. Л. Ходаков, М. Л. Шолохович и др.— Кристаллография, 1959, т. 4, вып. 1, с. 101—108.
118. Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. М., Наука, 1973.
119. Пекарчик В. Получение и некоторые свойства кристаллов рутила.— В кн.: Международный конгресс и симпозиум по росту кристаллов. Тез. докл. М., 1966, с. 266.
120. Петров Т. Г., Трейбус Е. Б., Касаткин А. П. Выращивание кристаллов из растворов. Л., Недра, 1967.
- 121. Платонов А. Н. Природа окраски минералов. Киев, Наукова думка, 1976.
122. Поведение берилла в гидротермальных растворах / В. А. Кляхин, А. С. Лебедев, Т. П. Рагозина и др.— В кн.: Физико-хим. условия процессов минералообразования по теоретич. и эксперимент. данным. Новосибирск, 1976, с. 82—106.
- 123. Получение высокотемпературных материалов методом прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере / В. И. Александров, В. В. Осико, А. М. Прохоров, В. М. Татаринов.— Успехи химии, 1978, вып. 3, т. XLVII, с. 385—427.
124. Получение, диэлектрические и оптические свойства монокристаллов твердых растворов $(Ba-Sr)TiO_3$. Т. I. / А. А. Ходаков, М. Л. Шолохович, Е. Г. Фесенко и др.— В кн.: Рост кристаллов. М., 1957, с. 294—304.
125. Получение звездчатого рубина с большим кристаллом рутила. Т. III. / Х. Такубо, Й. Китакура, Ш. Куме и др.— В кн.: XI съезд ММА, Новосибирск, 1978, с. 104—105.
126. Получение монокристаллов тугоплавких соединений из бинарных или многокомпонентных систем и влияние температурных условий выращивания на их форму и огранку / В. Н. Извеков, Л. А. Сысов, Я. О. Обуховский и др.— В кн.: Рост кристаллов. Т. 6. М., 1965, с. 116—121.
127. Полуговая Л. А., Иванова В. П., Розинова Е. Л. О бирюзе из месторождений Средней Азии.— Тр. ВНИИювелирпрома, 1974, вып. 6, с. 59—72.
128. Процессы реального кристаллообразования / Н. Н. Шефтал, Л. И. Кватер, И. В. Фришберг и др. М., Наука, 1977.
129. Пфани В. Дж. Зонная плавка. 2-е изд. М., Мир, 1970.
- 130. Распределение примесей неодима и хрома в кристаллах иттриево-алюминиевых гранатах, выращенных из высокотемпературных растворов / В. А. Тимофеева, Н. И. Лукьянова, И. Н. Гусева и др.— Кристаллография, 1968, т. 13, вып. 5, с. 866—871.
131. Рипинен О. И., Солнцев В. П., Лохова Г. Г. Исследование цвета выращенных изумрудов.— В кн.: Механизм и кинетика кристаллизации. Т. I. V Всесоюз. совещ. по росту кристаллов. Тбилиси, 1977, с. 237—238.
132. Рич В. И., Черненко М. Б. Неоконченная история искусственных алмазов. М., Наука, 1976.
133. Рубин и сапфир / Кол. авторов под руководством М. В. Классен-Неклюдовой и Х. С. Багдасарова. М., Наука, 1974, 236 с.
134. Румянцев В. Н., Грум-Гржимайло С. В., Бокша О. Н. Оптические спектры поглощения кристаллов гидротермального корунда с примесями.— Кристаллография, 1971, т. XVI, с. 445—447.
135. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М., Госхимтехиздат, 1956.
- 136. Рябцов Н. Г. Материалы квантовой электроники. М., Советское радио, 1972.
- 137. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов. М., Наука, 1972.
138. Самойлович М. И., Цинобер Л. И., Дунин-Барковский Р. Л. О природе окраски берилла с примесью железа.— Кристаллография, 1971, т. 16, № 1, с. 186—189.
139. Самойлович М. И., Цинобер Л. И., Крейскоп В. Н. О природе радиационной цитриновой окраски.— Кристаллография, 1968, т. 13, вып. 4, с. 727—730.
140. Самойлович М. И., Цинобер Л. И., Хаджи И. П. Исследование окрашенных кристаллов синтетического кварца.— Докл. АН СССР, 1968, т. 184, № 1, с. 91—93.
141. Сейранян В. Б., Саркисян С. Ш. Бирюза из Армении.— Советская геология, 1976, № 2, с. 142—148.
142. Синтетический изумруд / Г. В. Букин, А. А. Годовиков, В. А. Кляхин, В. С. Соболев.— В кн.: Тез. докл. XI съезда Международ. минералогич. ассоциации. Т. II. Новосибирск, 1978.
143. Славнова Е. Н., Сонин И. Н. Плотность синтетического корунда.— Тр. ин-та кристаллографии, 1953, вып. 8, с. 35—40.
144. Современные методы минералогического исследования. Ч. I / Под ред. Е. В. Рожковой. М., Недра, 1969.
145. Спектр ЭПР Fe^{3+} в облученном кварце / М. М. Зантов, М. М. Зарипов, М. И. Самойлович и др.— Кристаллография, 1974, т. 19, вып. 5, с. 1090—1093.
146. Способ изменения окраски агатов и халцедонов. А. с. 562431 [СССР]. Авт. изобрет. Е. И. Зубкова, В. С. Балицкий, В. М. Радянский, Е. Е. Лисицына — Заявл. 29.02.77; Опубл. в Б. И., 1977, № 23.
147. Сретенская Н. Г. Выращивание кристаллов калиевого полевого шпата на затравке и изучение распределения в них примеси рубидия.— В кн.: Экспериментальные исследования про-

цессов минералообразования. М., 1970, с. 95—100.

148. Странский И. Н., Каишев Р. К теории роста кристаллов и образования кристаллических за­родышей.— УФН, 1939, т. 21, вып. 4, с. 408—465.

149. Тажеранит — новый кальций-титан-цир­кониевый минерал / А. А. Конев, З. Ф. Ушапов­ская, А. А. Кашаев, В. С. Лебедева.— Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 4—6, с. 917—920.

150. Татарский В. Б. Кристаллооптика и им­мерсионный метод исследования минералов. М., Недра, 1965.

151. Татарский В. Б. Об эффекте относитель­ной подвижности цветных полосок в иммерсион­ном методе.— Зап. ВМО, 1976, т. 105, № 3, с. 353—355.

152. Татарский В. Б., Чернышева В. Ф. Показа­тели преломления в зонах роста искусственного и природного кварца.— Тр. ВНИИП, 1962, т. VI, с. 71—78.

153. Тимофеева В. А., Восканян Р. А. К вопросу о выращивании кристаллов корунда из раствора в расплаве фтористого свинца.— Кристалло­графия, 1963, вып. 2, т. 8, с. 293—296.

154. Тимофеева В. А., Гусева И. Н., Меланхо­лин Н. М. Морфологические особенности иттрие­во-алюминиевых гранатов, выращиваемых из флюсовых растворов на затравках.— В кн.: Рост кристаллов. М., 1967, т. 7, с. 284—288.

155. Тимофеева В. А., Квалил И. О раствори­мости и кристаллизации $Y_3Al_5O_{12}$ из растворов в расплавах $PbO—V_2O_5$ и $PbO—V_2O_5—PbF_2$.— Кристаллография, 1966, т. 11, вып. 2, с. 289—294.

156. Условия высокотемпературной кристал­лизации, состав и морфология кристаллов без­водных боратов / Н. И. Леонюк, Т. И. Тимченко, Л. И. Альшинская и др.— В кн.: Тез. докл. XI съезда Междунар. минералогич. ассоциации. Новосибирск, роталпринт ин-та геологии и гео­физики СО АН СССР, 1978, т. III, с. 105—106.

157. Условия роста и реальная структура кристаллов кварца / Л. И. Цинобер, В. Е. Хаджи, М. И. Самойлович, В. С. Балицкий — В кн.: IV Всесоюз. совещ. по росту кристаллов. Ч. II, 1972, с. 186—205.

158. Фекличев В. Г. Берилл. М., Наука, 1964.

159. Ферсман А. Е. Очерки по истории камня, Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1961.

160. Ферсман А. Е. Рассказы о самоцветах. М., Изд-во АН СССР, 1961.

161. Физические свойства монокристаллов двуокиси циркония и двуокиси гафния / В. И. Александров, Е. Е. Ломонова, А. А. Майер и др.— Краткие сообщения по физике, 1972, № 11, с. 3—7.

162. Фокин В. Я. Аппаратура высокого давле­ния. М., Изд-во ВИНТИ, 1961.

163. Франк-Каменецкий В. А., Каменцев И. Е. Влияние структурных примесей на параметры решетки кристаллов искусственного кварца.— Тр. ВНИИП, 1962, т. VI, с. 55—70.

164. Хаджи В. Е. Исследование закономерностей распределения неструктурной примеси в искусственном кварце.— Тр. ВНИИП, 1962, т. 6, с. 31—46.

165. Хаджи В. Е., Лелекова М. А. Влияние температуры и пересыщения на входение примеси алюминия в синтетический кварц.—

В кн.: Рост кристаллов. Т. 8, ч. 2. М., 1968, с. 51—56.

166. Хаджи В. Е., Лушников В. Г. Гидротермаль­ный синтез кристаллов кварца синего цвета.— Тр. ВНИИП, 1961, т. V, с. 87—89.

167. Хаджи И. П., Хаджи В. Е. Электронномик­роскопическое исследование синтетического кварца с неструктурной примесью.— Докл. АН СССР, 1967, т. 172, № 6, с. 1321—1323.

168. Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. М., Изд-во иностран. лит., 1961.

169. Хрущев М. М. О введении новой шкалы твердости.— Заводская лаб., 1949, т. XV, № 2, с. 213—217.

170. Центры меди в искусственном берилле / В. П. Солнцев, А. С. Лебедев, В. С. Павлюченко, В. А. Кляхин.— Физика твердого тела, 1976, т. 18, № 5, с. 1396—1398.

171. Циклис Д. С. Техника физико-химиче­ских исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М., Химия, 1976.

172. Цинобер Л. И. Распределение дымчатой окраски в рентгенизированных кристаллах син­тетического кварца.— Тр. ВНИИП, 1960, т. 3, вып. 2, с. 95—103.

173. Цинобер Л. И. Некоторые особенности дымчатой и аметистовой окраски в кристаллах синтетического кварца.— Тр. II Всесоюз. совещ. по радиационной химии, 1962, с. 677—682.

174. Цинобер Л. И., Ченцова Л. Г. Исследо­вание искусственного кварца с аметистовой окраской.— Тр. ВНИИП, 1962, т. 6, с. 135—148.

175. Цинобер Л. И., Ченцова Л. Г., Штерн­берг А. А. О зеленой и бурой окраске кристал­лов искусственного кварца — В кн.: Рост кри­сталлов. Т. II. М., 1959, с. 61—67.

176. Цыганов Е. М., Новожилова Ж. И., Цино­бер Л. И. Дефекты кристаллов синтетического аметиста.— Зап. Всесоюз. минер. о-ва. 1975, сер. 2, ч. 104, вып. 1, с. 85—89.

177. Цыганов Е. М., Цинобер Л. И., Балаки­рев В. Г. О дофимениках двойниках в кристал­лах синтетического аметиста.— Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1976, сер. 2, ч. 105, с. 112—117.

178. Чирвинский П. Н. Искусственное получе­ние минералов в XIX столетии. Киев, 1903—1906.

179. Череланова Т. А. Кинетика кристаллиза­ции многокомпонентных сплавов.— Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 1, с. 162—165.

180. Чернов А. А. Слоисто-спиральный рост кристаллов.— УФН, 1961, т. 73, вып. 2, с. 277—331.

181. Чернов А. А. Структура поверхности и рост кристаллов.— В кн.: Физико-химические проблемы кристаллизации. Алма-Ата, 1969, с. 8—40.

182. Шерстюк А. И., Козлов В. А. Изучение газово-жидких включений в уральских изумрудах методом гомогенизации.— Тр. Свердловск. гор­ного ин-та, 1976, вып. 124, с. 77—79.

183. Шефталъ Н. Н. Первые советские опыты по выращиванию кварца. М., Изд-во АН СССР, 1955.

184. Шефталъ Н. Н. Закономерности реально­го кристаллообразования и некоторые принци­пы выращивания монокристаллов. — В кн.: Рост кристаллов. Т. 10. М., 1974, с. 98—114.

185. Штернберг А. А. О процессах кристал­лизации в автоклавах.— В кн.: «Гидротермаль-

- мый синтез кристаллов». М., Наука, 1968, с. 46—57.
186. Штернберг А. А. Экзоклав на 700°C и 3000 кг/см².— кн.: Гидротермальный синтез кристаллов. М., Наука, 1968, с. 203—212.
187. Alexander A. E. The synthesis of rutile and emerald.— *J. of Chemical Education*, 1949, v. 29, N 5, p. 254—257.
188. Amstutz A. et Borlos A. Note preliminaire sur la synthese de l'emeralde.— *Arch. sci. phys. et naturelles*. Geneva, 1935, v. 17, p. 39—41.
189. Anderson B. W. Three synthetics for the record.— *J. of Gemmology*, 1969, v. 11, N 8, p. 305—306.
190. Anderson B. W. Gem testing.— 8th Ed. Butterworths. London, 1971.
191. Anderson B. W. Notes from the laboratory.— *J. of Geology*, Jan. 1972, v. 13, N 1, p. 1—8.
192. Anderson H. Synthetischer Lapis lazuli aus der Herstellung Gilson.— *Z. dtsh. gemmol Ges.*, 1976, 25, N 1, S. 42—43.
193. Anderson G. M. and Burnha, C. W. Reactions of quartz and corundum with aqueous chloride and hydroxide solutions at high temperatures and pressures.— *Amer. J. of Sci.*, 1967, v. 265, p. 12—27.
194. Arend R. Austrian synthetic emerald examined.— *Gemmologist*, 1961, v. 30, № 362, p. 161—164.
195. Arlett R. H. Behavior of Chromium in the System MgAl₂O₄—Al₂O₃.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1962, v. 45, N 11, p. 523—527.
196. Arlett R. H. and Murray R. Growth of Stoichiometric MgAl₂O₄ single Crystals.— *Journal of the American Ceramic Society*, 1967, v. 50, N 5, p. 273—274.
197. Arnould M., Poirot J.— P. Infra-red reflection spectra of turquoise (natural and synthetic) and its substitutes.— *J. of Gemology*, 1975, v. 14, N 8, p. 375—377.
198. Ashbee K. H. G., Tomas G. J. Electron Microscopy of Yttrium Aluminum Garnet (YAG).— *J. Appl. Phys.*, 1968, v. 39, N 8, p. 3778—3780.
199. Ballman A. A. The Growth and Properties of Colored Quartz.— *The American Mineralogist*, 1961, v. 46, N 3—4, p. 439—446.
200. Banerjee A. Ein Beitrag zum Thema Türkis.— *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 1972, B 21, № 2, S. 86—102.
201. Bank H. Zur Unterscheidung optisch einachsiger und Zweiachsiger Minerale in der Gemmologie.— *Z. Dt. Gemmol. Gez.*, 1969, B. 18, N 3, S. 108—112.
202. Bank H. Die Farbe der Edelsteine in der gemmologischen Diagnostik.— *Z. dtsh. gemmol. Ges.*, 1972, B. 21, № 2, 131—134.
203. Bank H. Mit synthetischem Smaragd überzogene natürliche farblose Berylle (nach Leichleithner).— *Z. dtsh. gemol. Gez.*, 1976, B. 25, N 2, p. 107—108.
204. Bank H. Mit dem Schmelzdifusionsverfahren hergestellte synthetische Korunde (Rubine und Saphire nach Chatham).— *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 1977, B. 26, N 3, S. 170—172.
205. Barns R. L., Laudise R. A., Shields R. M.— *J. Phys. Chem.*, 1963, B. 63, p. 835.
206. Baylis P., Meles P. A. The mineralogical similarity of precious and common opal from Australia.— *Min. Mag.*, 1965, v. 35, N 270, p. 429—431.
207. Beals M. D., Miller J. F. Preparation of monocrystalline rutile. [U.S.] Patent N 2756157, July 24, 1956; National Lead Company.
208. Bednorz J. G., Scheel H. J. Flame-fusion growth of SrTiO₃.— *J. of Crystal Growth*, 1977, v. 41, p. 5—12.
209. Blair J. A ton of turquoise at Kingman. Arizona.— *Lapidary J.*, 1967, N 11, p. 992—995.
210. Bosshart A. Cubic stabilized zirconias.— *Lapidary J.*, 1977, v. 31, N 8, p. 1954—1964.
211. Brandl C. D., Barns R. L. Crystal stoichiometry and Growth of rare-earth Garnets containing scandium.— *J. of Growth*, 1973, v. 20, N 1, p. 1—5.
212. Bridgman P. W. Certain physical properties of single crystals of tungsten, antimony, bismuth, tellurium, cadmium, zinc and tin.— *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 1925, N 60, p. 303—383.
213. Brown C. S., Thomas L. A. Response of synthetic quartz to x-ray irradiation.— *Nature*, 1952, v. 169.
214. Bundy F. P., Strong H. M., Wentorf R. H. Methods and Mechanisms of Synthetic Diamond Growth.— *Chemistry and Physics of Carbon*, Dekker Inc., N. Y., 1973, v. 10, 213 p.
215. Burton W. K., Cabrera N., Frank F. S. Role of Dislocations in Crystal Growth.— *Nature*, 1949, v. 163, N 4141, p. 398—399.
216. Caunes A. de. Des émeraudes de «culture».— *Sci. et vie*, 1976, 129, N 704, p. 96—97.
217. Chatham C. F. Man-made Gemstones.— *Gemmologist*, 1961, v. 30, N 361, p. 147—150.
218. Cid-Dresdner H. The crystal structure of Turquoise.— *Naturwiss. Ig.* 51, H. 16, 1964, S. 380—381.
219. Class W. Growth of yttrium aluminate and yttrium aluminium garnet by a hollow cathode floating-zone method.— *J. of Crystal Growth*, 1968, v. 3, N 4, p. 241—245.
220. Cockayne B. Observation and control of deviations in Molar composition in Single Crystal Growth of Mixed Oxides.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1966, v. 49, N 4, p. 204—207.
221. Cockayne B., Chesswas M. The vertical pulling of MgAl₂O₄ single crystal.— *J. Mater. Sci.*, 1967, v. 2, N 5, p. 498—500.
222. Cockayne B., Chesswas M., Ciasson D. B. Facetting and Optical perfection in Czochralski Grown Garnets and Ruby.— *J. of Materials Science*, 1969, v. 4, N 5, p. 450—456.
223. Continuous Operation of a Solid-State Optical Maser / L. F. Johnson, G. D. Boyd, K. Nassau, R. R. Soden.— *Phys. Rev.*, 1962, v. 126, N 4, p. 1406—1409.
224. Crowningshield R. General Electric's cuttable synthetic diamonds.— *Gems. and gemology*, 1971, 13, p. 302—314.
225. Crowningshield R. Developments and highlights at GIA's Lab. in New-York.— *Gems and Gemology*, 1974, v. 14, № 11, p. 327—336.
226. Crowningshield R. Commercial implications of gamma radiation on gem materials.— *Z. dtsh. gemmol. Ges.*, 1974, v. 23, № 2, p. 95—101.
227. Crowningshield R. Synthetic Opal.— *Gems. and Gemmology*, 1976, v. 15, N 4, p. 126.
228. Curie P. Sur la formation des cristaux et sur les constantes capillaires de leur différentes faces.— *Bull. Soc. mineral. France*, 1885, v. 18, p. 145.
229. Darragh P. J., Gaskin A. J. The nature and origin of opal.— *The Australian Gemmologist*, 1966, N 66, p. 5—9.
230. Darragh P. J. Volcanic Gem Opals.— *The Australian Gemmologist*, 1969, N 11, p. 5—8.

231. Darragh P. J., Perdrix J. L. Notes on synthetic precious opal.—*The Journal of Gemmology*, 1975, v. XIV, N 15, p. 315—223.
232. De Carli P. S., Jamieson J. C. Formation of diamond by explosive graphite.—*Science*, 1961, v. 133, N 3467, p. 1821—1822.
233. Dern H. Mineralsynthesen, insbesondere Edelstein-synthesen.—*Math. und Naturwiss. Unterr.*, 1964, B. 17, N 4, S. 151—156.
234. Diamond-graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond / F. P. Bundy, H. P. Bovenkerk, H. M. Strong, et al.—*Chem. Phys.*, 1961, v. 35, N 2, p. 383—391.
235. Diehl R. Neues zum Thema «Synthetischer Smaragd». Besuch bei Pierre Gilson.—*Z. Dtsch. Gemmol. Gez.*, 1977, B. 26, № 2, S. 61—75.
236. Dudzik Z. F. Pat. 3516947 [US]. June 29, 1970. In: D. Mac Innes. «Synthetic Gem and allied crystal manufacture», 1973, p. 88—89.
237. Dunn P. J., Fryer C. W. Prosopite an effective turquoise substitute.—*J. Gemmol.*, 1976, v. 15, N 4, p. 205—208.
238. Dunn P. J. The use of the Electron Microscope in gemmology.—*J. of Gemmology*, 1977, v. 15, N 5, p. 248—258.
239. Du Pont E. I. de Nemours Co., Netherlands patent release 6506395 [1965].
240. Ebelmen J. J. Mémoire sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche, et sur applications à la reproduction des especes minerales.—*Ann. chim. phys.*, 1848, v. 22, N 3, p. 213.
241. Eppler W. F. Natural and synthetic turquoise.—*Gems and Gemology*. Winter 1973—1974, v. 14, N 8, p. 226—229.
242. Eppler W. F. Synthetischer Alexandrit und synthetischer Opal.—*Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 1974, v. 23, N 4, S. 286—293.
243. Eppler W. F. Nochmals: Synthetischer Opal.—*Z. Dt. Gemmol.*, 1975, v. 24, N 1, S. 23—25.
244. Erd R. C., Foster M. D., Proctor R. D. Faustite, a new mineral, the zinc analogue of turquoise.—*Amer. Miner.*, 1953, v. 38, № 11—12, p. 964—972.
245. Espig H. Der synthetische smaragd.—*Z. Krist. miner. petrogr. Abt. A*. 1935, B. 92, N 5—6, S. 387—391.
246. Espig H. Die Synthese des Smaragds.—*Chemische Technik*, 1960, v. 12, N 6, S. 327—331.
247. Eversole W. G., Drost W. Synthetic rutile and method of making. Pat. 2610129 [US]. Sept. 9, 1952, Union Carb. Corp.
248. Eversole W. G., Drost W. Synthetic monocristalline rutile. Pat. 2693421 [US]. Nov. 2, 1954, Union Carb. Corp.
249. Falckenberg R. Growth of Mg-Al spinel crystals of large diameter using modified flame fusion technique.—*J. of Crystal Growth*, 1975, v. 29, p. 195—202.
250. Falckenberg R. Flame fusion growth of spinel and sapphire crystals for ESEI SOS technology.—*J. Electrochem. Soc.*, 1976, v. 123, N 1, p. 63—65.
251. Flanigen E. M., Taylor A. M. A melt-flux process for growing large single crystals of beryls (emeralds). Pat. 3341302 [US]. Sept. 12, 1967, Union Carb. Corp.
252. Flanigen E. M., Breck D. W., Mumlach N. R., Taylor A. M. Characteristics of synthetic emeralds.—*American Mineralogist*, 1967, v. 52, N 5—6, p. 744—772.
253. Flanigen E. M. Hydrothermal process for growing crystals having the structure of beryl in an alkaline halide medium. Pat. 3567642 [US]. March 2, 1971, Union Carb. Corp.
254. Frank F. C. The Influence of Dislocations on Crystal Growth.—*Disc. Farad Soc.*, 1949, N 5, p. 48—54.
255. Franke E. I. Cristallisation du quartz dans les solutions de carbonate de soude.—*Bull. Soc. Frans. Miner. Crist.*, 1952, v. 75, N 10—12, p. 591—598.
256. Fryer C. W. New nonfluorescent high-property synthetic emeralds.—*Gems and Gemology*, Winter 1969—1970, p. 106—111.
257. Gaal R. A. P. Cathodoluminescence of Gem Materials.—*Gems and Gemology*, 1976—1977, v. 15, N 8, p. 235—244.
258. Gentile A. L., Cripe D. M., Andres F. H. The flame fusion synthesis of emerald.—*Amer. Miner.*, 1963, v. 48, N 7—8, p. 940—944.
259. «General Electric» announces first man-made gemquality diamonds.—*Lapidary Journal*, 1970, July, p. 540—548.
260. Grabmaier J. G. and Watson B. Ch. Czochralski Growth of Magnesium — Aluminium Spinel.—*Z. Am. Ceram. Soc.*, 1968, v. 51, N 6, p. 355—356.
261. Griffiths J. H. E., Owen J., Ward J. M. Paramagnetic resonance in neutron-irradiated diamond and smoky quartz.—*Nature*, 1954, 173, p. 439—440.
262. Growth and characterization of variable stoichiometry spinels / H. G. Lipson, A. Kahan, J. A. Adamski et al.—*J. Crystal Growth*, 1968, 3—4, p. 250—254.
263. Gubelin E. J. Inclusions as a means of gemstone identification.—*Los Angeles, GIA*, 1953.
264. Gubelin E. J. More light on beryls and rubies with synthetic overgrowth.—*Gems and Gemology*, 1960—1961, v. 10, N 4, p. 105—113.
265. Gubelin E. Hydrothermal rubies and emerald coated beryl.—*J. Gemmology*, 1961, 8, N 2, p. 49—63.
266. Gubelin E. J. Two new synthetic emeralds.—*Gems and gemology*, 2 spring 1964, v. 11, N 5, p. 139—148.
267. Gubelin E. J. Internal world of gemstones abc Edition. Zürich, 1973.
268. Gubelin E. J. Alexandrite from Jake Manyara, Tanzania.—*Gems and Gemology*, 1976, v. 15, N 7, p. 203—209.
269. Gubelin E. Djevalith — eine neue Diamant Imitation.—*Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 1976, v. 25, N 4, p. 204—210.
270. Hanneman W. W. Identification of gemstones by relative reflective reflectance measurements coupled with a scala calibrated in gem names. Pat. 4012141 [US]; publ. 15 march, 1977.
271. Hanneman W. W. L₁₁ — A new gemological property.—*Gems and Gemology*, 1977, v. 15, N 10, p. 302—305.
272. Hautefeuille P., Parrey A. Sur la reproduction de la phénacite et de l'émeraude.—*Compt. Rend. Acad. Sci., Paris*, 1888, c. VI, 106, p. 1800—1803.
273. Hemrich G. J. Sealing porous turquoise.—*Lapidary J.*, 1973, v. 27, № 7, p. 1136—37.
274. Hemrich G. J. Turquoise substitutes.—*Gems and Minerals*, 1976, N 12, p. 16—22.

275. Hemrich G. J. Treating chalk turquoise.— *Gems and Minerals*, 1977, N 11, p. 38—42.
276. Hoffmann M. K. Synthetischer Türkis.— *Cbl. Min.*, 1927, № 1, Abt. 1, S. 429.
277. Hoffmann M. K. Synthetischer Türkis.— *Z. Mineral., Kristallogr. und Petrogr.*, 1927, B. 12, H. 45, S. 133.
278. Hutton D. D. Paramagnetic resonance Fe³⁺ in amethyst and citrine quartz.— *«Phys. letters»*, 1964, p. 310—311.
279. Industrial minerals and rocks.— *American Inst of Minerals and metals. N—Y*, 1975, XI.
280. Jaeger M., Espig H. Der synthetische smaragd.— *Dtsch. Goldschmiede Ztg.*, 1935, B. 38, S. 347.
281. Jobbins E. A., Statham P. M., Scarratt K. Internal structures and identification of Gilson synthetic opals.— *J. of Gemmology*, 1976, B. 15, N 2, p. 66—75.
282. Jones J. B., Sanders J. V., Segnit E. R. Structure of opal.— *Nature*, 1964, B. 204, p. 990—991.
283. Jones J. B., Segnit E. R. The nature of opal.— I. Nomenclature and constituent phases.— *J. of the geological society of Australia*, 1971, v. 18 (1), p. 57—68.
284. Kats A. Hydrogen in α -quartz.— *Philips. Res., Repts*, 1962, v. 17, N 1—2, p. 133—168.
285. Kennedy G. C. A portion of the system silicawater.— *Econ. Geol.*, 1950, v. 45, N 7, p. 629—653.
286. Khadzhi V. E., Reshetova G. V. Verfahren zur Herstellung von Zittrinkristallen. Pat. 109318 [DDR]; 1974, (05.11.74).
287. Khiroshi M. Synthetic gems the output of which will grow.— *«Ceramics Jap.»*, 1975, v. 10, № 3, p. 143—144.
288. Khorassani A., Abedini M. A new study of turquoise from Iran.— *«Miner. Mag.»*, June 1976, v. 40, p. 640—642.
289. Kossel W. Zur Theorie des Kristallwachstums.— *Nachr. Gessell. Wiss. Göttingen, Math-Phys. Kl.*, 1927, S. 135—143.
290. Kunitomi M., Kunugi T., Jamada K. Synthesis of colored quartz.— *Kodio Kagaku zasshi*, 1965, 68 (10), p. 1862—1865 (Japan).
291. Kyropoulos S. Dielektrizitätskonstanten regulärer Kristalle.— *«Zs. Phys.»*, 1930, Bd. 63, S. 849—854.
292. Laudise R. A. Kinetics of hydrothermal quartz crystallisation.— *«J. Amer. Chem. Soc.»*, v. 81, N 3, 1959, p. 562—566.
293. Laudise R. A. Progress in Inorganic Chemistry. 1960. 3 Bull. Sci. Publ., London.
294. Laudise R. A. and Ballman A. A. The solubility of quartz under hydrothermal conditions.— *J. Phys. Chem.*, 1961, v. 65, N 8, p. 1396—1400.
295. Laudise R. A., Nielsen J. W. Hydrothermal crystal growth.— *Solid state physics, New-York* — London, 1961, v. 12, p. 149—222.
296. Lefeyer B. A., Chase A. B., Sobon L. E. Synthetic emerald. — *American Mineralogist*, 1962, 47, N 11—12, p. 1450—53.
297. Lepare D. A. a. o. Simulated emerald gemstone. United States Patent Office, 1973, N 3, 761, 292.
298. Liddicoat R. T. Handbook of Gem Identification.— *GJA, Los Angeles*, 1948, 286 p.
299. Liddicoat R. T. Developments in the synthetic emerald field.— *Gems and gemology*, Spring 1964, v. 11, N 5, p. 131—138.
300. Liddicoat R. T. Developments and Highlights at GIA's Lab in Los Angeles.— *Gems and Gemology*, 1972—1973, v. 14, № 4, p. 102—104.
301. Liddicoat R. T. Developments and highlights at CLA's Lab. in Los Angeles.— *Gems and Gemology*, 1972—1973, v. 14, № 5, p. 144—146.
302. Liddicoat R. T. Developments and highlights at GIA's Lab. in Los Angeles.— *Gems and Gemology*, Winter 1973—1974, v. 14, N 8, p. 248—249.
303. Liddicoat R. T. Synthetic Opal.— *Gems and Gemology*, 1974, v. 14, N 11, p. 343.
304. Liddicoat R. T. Developments and Highlights at GIA's Lab in Los Angeles.— *Gems and Gemology*, 1974—1975, v. 14, N 12, p. 367—368.
305. Liddicoat R. T., Fryer W. Three new materials.— *Z. Dtsch. Gem. Gez.*, 1974, B. 23, N 2, S. 125—127.
306. Liddicoat R. T. Handbook of Gem identification, Gemmological Ints. of America, USA. 10 ed, 1977, 440 p.
307. Linares R. C. Growth of Refractory Oxide Single Crystals.— *Journal of applied physics*, 1962, v. 33, N 5, p. 1747—1749.
308. Linares R. C. Growth of Yttrium-Iron. Garnet from Molten Barium Borate.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1962, v. 45, N 7, p. 307—310.
309. Linares R. C. Growth of beryl from molten salt solutions.— *Amer. Miner.*, 1967, v. 52, N 9—10, p. 1554—1559.
310. Lindsten D. E. The emerald.— *Lapidary Journ.*, 1975, v. 28, N 11, p. 1694—1700.
311. MacInnes D. Synthetic Gem and Allied Crystal Manufacture.— *Noyes Data Corp.*, Park Ridge, New Jersey, 1973, 225 p.
312. Manly R. The differential thermal analysis of certain phosphates.— *Amer. Miner.*, v. 35, N 1, 1950, p. 108—115.
313. Man-made diamonds / F. P. Bundy, H. T. Hall, R. H. Wentorf, H. M. Strong.— *Nature*, 1955, v. 176, N 4471, p. 51—55.
314. Mayer F. K. Röntgenographische Untersuchungen an Türkisen.— *Chem. der Erde.*, 1935, v. 9, № 3, S. 311—317.
315. Menzer G. Die Kristallstruktur der Granate.— *Z. für Kristallographie*, 1928, Bd. 69, H. 3/4, S. 300—396.
316. Merker L. Optically glass-like material US Pat. National Lead Co, N 2628156, 10 febr, 1953.
317. Merker L. Refractive composition and method for producing the same. Pat. 2685524 [US]. Aug 3, 1954, National Lead Co.
318. Merker L. Monocrystalline refractive material and method for making the same. Pat. 2685525 [US], Aug. 3, 1954, National Lead Co.
319. Merker L. Coloured rutile boules and a method for making the same.— Pat. 2715071 [US], Aug. 9, 1955, Nat. Lead Co.
320. Merker L. Monocrystalline refractive composition and its method of preparation. Pat. 2723915 [US]. Nov. 15, 1955, National Lead Co.
321. Merker L. Monocrystalline rutile and a method for preparing the same. Pat. 2760874. [US], Aug. 28, 1956; National Lead Co.
322. Merker L. Synthetic rutils and its preparation. Pat. 2763558 [US], Sept. 18, 1956, Nat. Lead. Co.
323. Merker L. Apparatus for preparing strontium

- titanate Gems. Pat. 2764490 [US]. Sept. 25, 1956; National Lead Co.
324. Merker L. Synthetic rutile composition. Pat. 2801182, [US]. July 30, 1957; National Lead Co.
325. Merker L. Photochromic titanate material and a method of making the same. Pat. 3558333 (US). National Lead Co.
326. Monchamp R. R., Puttbach R. C. Hydrothermal Growth of Lagre Ruby Crystals, ASD Project No 8-132, AF Contract 33(657) 10508, September, 1964.
327. Moore C. H. National Lead Company. Rutile boule and method of making the same. Pat. 2715070 [US]. August 9, 1955.
328. Murr L. E. Turquoise signatures.— Gems and minerals, 1977, N 11, pp. 17, 18, 75—79.
329. Nakamura Kazuo, Hirano Shin-ichi, Somiya Shigeyuki. Hydrothermal growth of Y_2O_3 — stabilized cubic ZrO_2 crystals.— Amer. Ceramic Soc. Bull., 1977, v. 56, No 5, p. 513—515.
330. Nassau K. Natural, Treated, Synthetic and Imitation Gems.— Gems and Gemology, 1974, v. 14, N 11, p. 322—326.
331. Nassau K. Gamma ray irradiation induced changes in the color of tourmalines.— Amer. Miner., 1975, 60, N 7—8, 710—713.
332. Nassau K. A new diamond imitation cubic zirconia.— Gems and Gemol., 1976, v. 15, N 5, p. 143—144.
333. Nassau K. How to define non-single crystal synthetics.— Gems and Gemology, v. 15, N 7, 1976, p. 194—198.
334. Nassau K. Synthetic Emerald: the confusing history and the current technologies.— J. of Crystal Growth, 1976, v. 35, p. 211—222.
335. Nassau K. The non-single-crystal synthetics: turquoise, Opal. etc. «Lapidary J.», apr. 1977, v. 31, N 1, p. 18—31.
336. Nassau K. Did profecor Nacken ever grow hydrothermal emerald? — J. Gemmol., 1978, v. 16, N 1, p. 36—49.
337. Nassau K., Nassau J. The history and present status of synthetic diamond.— Lapidary J., 1978, N 5, p. 490—508.
338. Nassau K., Schornhorn H. The contact angle of water on gems.— Gems and Gemology, v. 15, N 12, winter 1977—78, p. 354—360.
339. Neuchaus A., Nitchmann G. Zur Ausdeutung der Wachstumsergebnisse nach dem Nacken — Kyropoulos — Verfahren.— Z. Elektrochem., 1952, B 56, No 5, S. 483—490.
340. Nielsen J. W. Improved Method for the Growth of Yttrium-Iron and Yttrium-Gallium Garnets.— J. Appl. Phys., 1960, Supplement to v. 31, N 5, p. 51—52.
341. Nikolskaya L. V., Terekhova V. M., Samoilovich M. J. On the origin of natural sapphire color.— Phys. Chem. Minerals, 1978, N 3, p. 213—224.
342. Nye N. C. Turquoise — from the cutter's view.— Gems and Minerals, 1977, N 11, p. 20—26.
343. O'Brien M. C. The structure of the colour centres in smoky quartz.— Proc. Roy. Soc., 1955, v. A231, N 1186, p. 404—414.
344. O'Donoghue M. A. Synthetic quartz from United States.— The Journal of Gemology, 1973, v. 13, N 7, p. 263—264.
345. O'Donoghue M. A. Recent developments in the synthesis of possible gem materials.— J. Gemology, 1976, v. XV, N 3, p. 119—124.
346. Opaline Materials. CSIRO, 1968, Aust. Patent 418170 (filed 1964 October).
347. Pogue J. E. Turquoise.— The Rio Grande Press. Inc. Glorietta, New-Mexico, USA, 1975, 206 p.
348. Post G. Blue magic: Turquoise indian jewelry.— Lap. J., 1975, N 2, p. 1670—1676.
349. Pough F. H. Türkis und seine Ersatzsteine.— «Jeweler's Circular Keystone», 1964, Heft 1, S. 78.
350. Procédé de fabrication d'oxydes métalliques monocristallins tels que les pierres fins. Pat. France COlf N 1383316, 16 Nov. 1964, Termal syndicate Ltd.
351. Process for producing an amethyst crystal.— US Patent N 3936276. Auth: V. S. Balitsky, L. N. Thetchikov, V. P. Orlova et al.
352. Process for producing an amethyst crystal/ V. E. Khadzhi, E. M. Tzyganov, L. T. Tsinober, Z. V. Novoshilova et al.— Pat. [of Gr. Brit] 1408383. Oct. 1, 1975.
353. Reed T. B., Roddy J. T., Mariano A. N. Vapor growth of tin oxide crystals.— J. of Applied physics, Masch 1962, v. 33, N 3, p. 1014—1015.
354. Rogers R. F. and Sperisen F. J. American synthetic emerald.— Amer. Miner., 1942, v. 27, p. 762—768.
355. Ronzio A. R. and Salmon M. L. The correlation of chemical composition and colour of Turquoise.— Gems and Minerals, June 1963, p. 39, 54—55.
356. Russel A. On rashleighite a new mineral from Cornwall, intermediate between turquoise and chalcosiderite.— Miner. Mag., 1948, v. 28, N 202, p. 353—357.
357. Rykl D., Blaha K. Hydrotermalne syntéza kremené. III Barchné varianty kreme.— Sbornik Vysoké školy chemicko — technologické v Praze, 1973, G. 15, 13—30.
358. Rykl D., Bláha K. Zpusob pestování krystalu kremené modré barvy. 1974. Pat. 153359 [ČSSR].
359. Sanders J. V. Colour of precious opal.— Nature, 1964, v. 204, p. 1151—1153.
360. Sanders J. V. Diffraction of Light by Opals.— Acta Cryst., 1968, A 24, p. 427—434.
361. Sassen R. Dyeing and heat-treating agate and other stones.— Gems and Miner., 1977, N 477, 34—38.
362. Scarratt K. Notes on Gilson synthetic white opal.— J. Gemology, 1976, v. 15, N 2, p. 62—65.
363. Scarratt K. A study of present Chatham synthetic ruby and synthetic blue sapphire crystals with a view to the identification of possible faceted material.— J. Gemmol., 1977, XV, N 7, p. 347—353.
364. Schiffmann C. A. A new type of synthetic ruby.— J. of Gemology, 1976, v. XV, N 3, 105—111.
365. Schiffmann C. A. Comparative gemmological study of Lapis Lazuli and of its new substitute.— Journal of Gemology, 1976, v. 15, N 4, p. 172—179.
366. Schlossmacher K. Edelsteine und Perlen. Stuttgart. 1969, 387 S.
367. Schmid F., Viechnicki D. Growth of sapphire disks from the melt by a gradient furnace technique.— J. of the Amer. Ceram. Soc. Disc. and Notes, 1970, v. 53, No 9, p. 528—529.
368. Schubnel H. Contribution à l'étude des pierres précieuses et autres gemmes. Thèse doct. Univ. Paris, 1972, 184 p.

369. Spezie G. La pressione è chimicamente inattiva nella solubilità e recostituzione del quarzo.— *Atti accad. sci. Torino*, 1905, N 40, S. 254—258.
370. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range.— *J. of colloid and interface science*, 1968, N 26, p. 62—69.
371. Stranski I. N. Zur Theorie des Kristallwachstums.— *Z. phys. Chem.*, 1928, N 136, S. 259—278.
372. Strong G. Making diamond in the laboratory.— *Phys. Teacher*, 1975, v. 13, N 1, p. 7—13.
373. Strong H. M. Manufacture of diamond products. General Electric Co. Pat. 4082785 [USA]. 4.04.78.
374. Strong H. M., Chrenko R. M. Further Studies on Diamond Growth Rates and Physical Properties of Laboratory — Made Diamond.— *The Journal of Phys. Chem.*, 1971, v. 75, № 12, p. 1838—1843.
375. Strübel G. Neue Methoden der Hydrothermal synthese.— *Z. dtsh. gemmol. Ges.*, 1975, 24, N 3, 138—147.
376. Strunz H. Dichroskop, Polariskop, Kristall-Refraktometer — Drei vereinfachte bzw. verbesserte Hilfsmittel für Edelsteinbestimmung.— *Z. Dtsch. Gemmol. Ges.*, 1326, № 3, 1977, S. 111—117.
377. Takubo H., Kume S., Koisumi M. Growth texture of the silicate crystals cultivated in the powder matrix.— *J. Crystal Growth*, 1974, v. 24/25, p. 555—558.
378. Taylor A. M. Synthetic vanadium emerald.— *J. of Gemology*, 1967, v. 10, N 7, p. 211—217.
379. Taylor A. M. Emeralds and emeralds.— *J. of Gemmol.*, 1977, v. 15, N 7, p. 372—376.
380. Thomas L. A., Wooster N., Wooster W. A. The hydrothermal synthesis of quartz. — *Farad. Soc. Discuss.*, 1949, N 5, p. 341—345.
381. Timofeeva V. A. Isomorphous impurity distribution in garnets as a function of the solubility of the tri-valent oxides in molten salts and of the method of crystal growth.— *J. Cryst. Growth*, 1968, v. 3—4, Spl., p. 496—499.
382. Tisdall F. S. H. Gilson synthetic turquoise. More notes.— *J. of Gemology*, 1973, v. 13, N 8, p. 312—313.
383. Tjwan A. T. H. The water-drop test in gemology.— *J. Gemology*, 1969, v. 11, N 6, p. 205—210.
384. Tjwan A. T. H. Der Wasserpropfentest als neue Untersuchungsmethode.— *Z. Dtsch. Gemmol. Ges.*, v. 21, N 3, 1972, S. 157—158.
385. Ushio Masumi. V₂O₅ flux-growth of emerald single crystal.— *J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem.*, 1976, N 5, p. 748—751.
386. Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. Dresden — Leipzig, 1939, 220 S.
387. Wade F. B., Geisler W. C. The cause of colour in turquoise.— *J. Chem. Educ.*, 1949, N 8, p. 436—437.
388. Walker A. C., Ballman A. A. Synthesis of quartz crystal.— 1-st Interim. Report. U. S. Army SCEL, 1954, N DA-36-039-SC-64493. Bell Telephone Laboratories.
389. Walker A. C., Buchler E. Growing large quartz crystals.— *Lnd. Eng. Chem.*, 1950, v. 42, N 7, p. 1369—1375.
390. Wang C. C. Growth and characterization of Spinel single crystals for substrate use in Integrated Electronics.— *Journ. of Applied physics*. August, 1969, vol. 40, N 9, pp. 3433—3444.
391. Wang C. C., McFarlane S. H. Growth and characterization of large stoichiometric magnesium aluminate spinel single crystals.— *J. Crystal Growth*, 1968, N 3—4, p. 485—489.
392. Webster R. Synthesis of Emerald.— *Gemologist*, 1958, v. 27, N 328, p. 203—206.
393. Webster R. Modern synthetic gemstones.— *J. of Gemology*, 1970, v. 12, N 4, p. 101—148.
394. Webster R. Some interesting aspects of gem testing.— *Gems and gemology*, 1973, v. 14, N 7, p. 194—199.
395. Webster R. More notes on Gilson synthetic turquoise.— *J. of Gemology*, 1973, v. 13, N 5, p. 157—160.
396. Webster R. GGG — a new man-made stone with a garnet-type structure.— *J. of Gemology*, 1974, v. 14, 3, p. 115—117.
397. Webster R. Turquoise-matural, treated, synthetic and simulated.— *Lapidary J.*, 1975, N 2, p. 1750—1771.
398. Webster R. *Gems, their sources, descriptions and identification*, Third Edition, Archon Books, England, 1977, 938 p.
399. Wentorf R. H. Same studies of diamond growth rates — *The Journal of Physical Chemistry*, 1971, v. 75, N 12, p. 1833—1837.
400. Williams J. D., Nassau K. A crytical examination of synthetic turquoise.— *Gems and gemology*, 1976—1977, v. 15, N 8, p. 226—232.
401. Wilson W. Synthesis of beryl under high pressure and temperature.— *J. of Applied Phys.*, 1965, v. 36, N 1, p. 268—270.
402. Wilson W. E., White J. S., Jr. An experiment in specimen appraisal.— *Miner. Rec.*, 1977, 8, N 1, p. 38—40, p. 47—48.
403. Wood D. L., Ballman A. A. Blue synthetic quartz.— *The Amer. Mineralogist*, 1966, v. 51, p. 216—220.
404. Wood D. L., Nassau K. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy.— *Amer. Miner.*, 1968, v. 53, N 5—6, p. 777.
405. Wood V. D. C. and White A. D. Growth stoichiometric magnesium aluminate spinel crystals by flux evaporation.— *Journal of Crystal Growth*, 1968, v. 3, N 4, p. 480—484.
406. Wysr J., Scavnicar S. Synthèse hydrothermale du beryl.— *Bull. Soc. Franc. mineral cristallogr.*, 1957, v. 80, p. 395.
407. Yancey P. J. Hydrothermal process for growing crystals having the structure of beryl in highly acid chloride medium. Pat. 3723337 [US]. March 27, 1973.
408. Zeitner J. C. The turquoise blues. — *Lapidary J.*, 1977, № 2, p. 2460—2472.
409. Zook T. F. Improved UV Technique for determination of «suspect» stones.— *J. of Gemology*, v. 15, N 2, 1976, p. 83—85.
410. Spusob pestování krystalu kremene zelene a/ nebo hnede barvy/ L. Solc, K. Ruzicka, J. Varcl, F. Nozicka, M. Liska, 1974.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
1	
Синтетические ювелирно-ограночные материалы и их место в мире драгоценных камней	5
2	
Общие представления о процессах кристаллизации и методах выращивания кристаллов	10
Физико-химические основы процессов кристаллизации	10
Механизм роста кристаллов	13
Методы выращивания кристаллов	15
3	
Некоторые приемы диагностики драгоценных и ювелирно-поделочных камней в ограниченном виде	27
Измерение твердости	27
Измерение плотности	28
Определение камней по форме капли воды Блеск камней и его измерения	31
32	
Применение микроскопа для изучения включений и оптических характеристик камней	34
Определение показателей преломления на рефрактометре	37
Визуальная оценка оптических характеристик камней	40
Определение цветовых характеристик драгоценных камней	41
Применение люминесценции в диагностике камней	43
Определение камней с помощью электронного микроанализатора	46
4	
Рубин и другие окрашенные разновидности корунда	48
Общие сведения	48
Выращивание и характерные особенности синтетических кристаллов рубина и сапфира	49
Физико-химические свойства синтетических рубинов и сапфиров и их отличительные особенности	57
5	
Изумруд	63
Общие сведения	63
Выращивание кристаллов изумруда	64

Физические свойства и отличительные особенности синтетических изумрудов	70
6	
Кварц и его окрашенные разновидности	77
Общие сведения	77
Бесцветный и дымчатый кварц	80
Аметист	87
Цитрин	94
Зеленый, коричневый и бурый кварц	98
Голубой и синий кварц	100
7	
Шпинель	103
Общие сведения	103
Выращивание кристаллов	104
Физические свойства и отличительные особенности синтетической шпинели	106
8	
Рутиль	108
9	
Благородный опал	111
10	
Бирюза	116
Общие сведения	116
Обработанная бирюза, ее имитации, подмены и синтез	117
11	
Иттрий-алюминиевые и другие синтетические гранаты	122
12	
Фаниты	130
13	
Титанат стронция [фабулит]	135
14	
Некоторые другие синтетические монокристаллы и перспективы использования их в ювелирном деле	137
Алмаз	137
Другие перспективные ограночные синтетические материалы	144
Список литературы	148

**Владимир Сергеевич Балицкий
Елена Евгеньевна Лисицына**

**СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ
И ИМИТАЦИИ
ПРИРОДНЫХ
ДРАГОЦЕННЫХ
КАМНЕЙ**

**Редактор издательства А. М. Поспелова
Оформление художника А. В. Алексева
Художественный редактор Е. Л. Юрковская
График-иллюстратор В. Н. Литвишко
Технический редактор Е. С. Сычёва
Корректор К. И. Савенкова**

ИБ № 2078

Сдано в набор 07.03.80

Подписано в печать 19.11.80 Т-20146

Формат 70×100¹/₁₆

Бумага офсетная № 1

Гарнитура журнально-рубленая

Печать офсетная.

Усл.-печ. л. 12,9

Уч.-изд. л. 16,79

Тираж 36 000 экз.

Заказ 643/6836—14

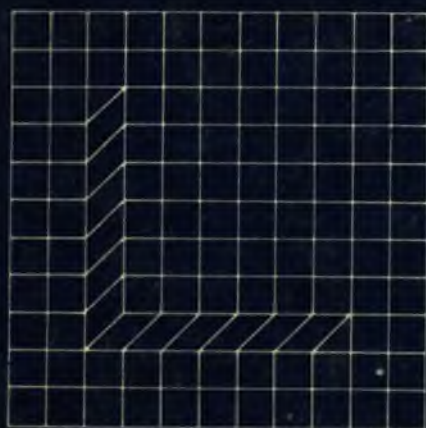
Цена 1 р. 20 к.

Издательство «Недра»,

103633, Москва, К-12,

Третьяковский проезд, 1/19

Чеховский полиграфический комбинат
Союзполиграфпрома Государственного
комитета СССР по делам
издательств, полиграфии
и книжной торговли
г. Чехов Московской области



НЕДРА