

Синтетические аналоги природных драгоценных камней

ВВЕДЕНИЕ

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 (Балицкий, Лисицина, 1981).

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 радиотехники, электроники, оптики и металлообработки. Поэтому неудивительно, 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. В последнее время в мировой науке и технике большое внимание уделяется развитию технологий выращивания новых монокристалльных материалов – полных и структурных аналогов природных минералов, обладающих ценными физическими (оптическими, пьезо- и пироэлектрическими, полупроводниковыми и др.) свойствами. Интерес к искусственному получению минералов обусловлен прежде всего, истощением их природных месторождений, увеличением затрат на разведочно-добычные работы, возрастанием объемов потребления минерального сырья. Важным аспектом также является необходимость использования в промышленности высококачественного материала, не имеющего дефектов, что достаточно трудно реализуется для природного материала.

На сегодняшний день существуют крупномасштабные производства кристаллов кварца и корунда как в России (Гусь-Хрустальный, Южноуральск, Москва и др.), так и за рубежом (Япония, Китай, Бразилия, Венесуэла, Южная Корея и Болгария), которые удовлетворяют потребности современной техники и ювелирной промышленности. Однако остается проблема получения новых перспективных материалов. Такими материалами могут стать топаз и турмалин. Синтетический топаз, легированный указанными элементами может оказаться пригодным для создания нового класса рабочих тел квантовых генераторов. Турмалин является пьезо- и пироэлектриком. В первой половине прошлого столетия природный турмалин использовался в различных радио- и акустоэлектронных устройствах. Пьезоэлектрические константы турмалина заметно выше, чем у кварца, поэтому использование турмалина в пьезотехнике позволяет существенно повысить чувствительность аппаратуры. Помимо этого, синтетические турмалины и топазы могут явиться перспективным заменителем природных для использования в ювелирной

промышленности подобно другим синтетическим аналогам драгоценных камней. Для получения кристаллов топаза и турмалина используется главным образом гидротермальный метод температурного перепада.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ МЕТОД

Метод основан на способности воды и водных растворов растворять при высоких температуре (до 700°C) и давлении (10–300 МПа) вещества, практически нерастворимые в обычных условиях. С теплотехнической и гидродинамической точек зрения процесс гидротермального синтеза является свободной конвекцией жидкости в замкнутом объеме. Для организации этой конвекции в нижней части рабочей полости создается температура более высокая, чем в верхней. Как правило, используемые технологические среды имеют в рабочих условиях положительные температурные коэффициенты растворимости (т.к.р.) выращиваемого минерала. 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 случае если выращиваемый минерал обладает ретроградной растворимостью (отрицательный т.к.р.), то наблюдается обратная ситуация. Зоной растворения является менее горячая зона рабочей полости, и перенос вещества осуществляется в более горячую зону автоклава.

Разность между температурами в зонах растворения и роста, получившая название температурного перепада, является очень важным технологическим параметром. Этот перепад, с одной стороны, обеспечивает необходимую интенсивность массообмена между зонами, являясь «движущей силой» свободной конвекции, с другой – создает определенный уровень пересыщения растворенного минерала в зоне роста. Тем самым температурный перепад является одним из основных регуляторов скоростей роста монокристаллов. Другим фактором, влияющим на интенсивность процесса кристаллообразования, является величина пропускного сечения рабочей полости между зонами растворения и роста. Для фиксации нужного уровня массообмена между зонами устанавливают специальную перегородку (диафрагму), имеющую отверстия или струенаправляющие устройства с заданной величиной суммарной площади пропускного сечения (Смирнова, 1998). Кристаллы выращивают на затравочных пластинках необходимой кристаллографической ориентации, обеспечивающей максимальные скорости роста и вхождения

(или наоборот, исключая вхождение) в кристаллы тех или иных примесей (Балицкий, Лисицина, 1981). Таким образом, параметрами гидротермального процесса, определяющими как кинетику протекающих процессов, так и свойства образующихся кристаллов, являются состав раствора, продолжительность и температура роста, величина давления в системе, температурный градиент, диафрагма и ориентация затравочных пластин.

Процесс гидротермального синтеза осуществляется в автоклавах (Рис. 1), представляющих собой герметичные стальные цилиндры из жаропрочных сталей или сплавов, способные выдерживать высокие температуры и давление в течение длительного времени.

Перед началом процесса рабочая полость автоклава частично заполняется рабочим раствором в соответствии с заданным коэффициентом заполнения (см. рис.1), который определяется с использованием P-V-T- диаграммам для исходных близких по составу растворов (Самойлович, 1969), а в случае отсутствия таковых по P-V-T- зависимостям для чистой воды (Наумов, 1971). При нагреве раствора начинается рост давления, и при достижении технологически заданного температурного режима в рабочей полости устанавливается требуемый уровень давления.

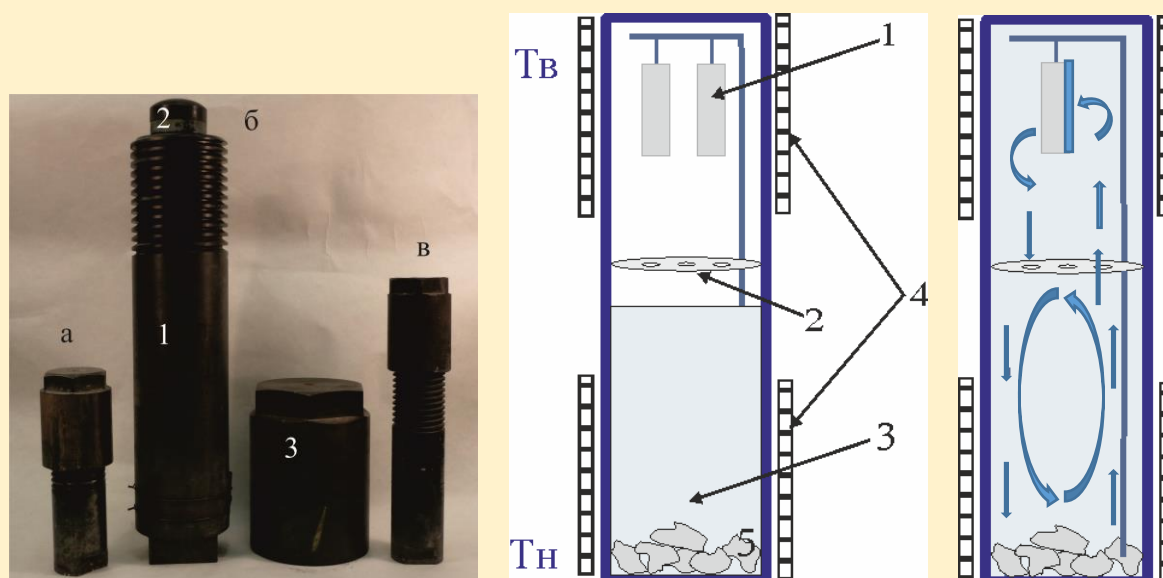


Рис. 1. Слева автоклавы для гидротермального синтеза: а – сплав ВТ8 (Ti), внутренний объем 20 мл; б – сплав ВТ8 (Ti), внутренний объем 300 мл, в - сплав ЭИ-437 (Cr-Ni), внутренний объем 30 мл. 1 – рабочий сосуд, 2 – уплотнительная линза, 3 – гайка; в середине схема заполнения автоклава: 1 – затравочные кристаллы, 2 – диафрагма металлическая рамка, 3 – раствор, 4 – верхний и нижний нагреватели, 5 – шихта; справа схема процесса гидротермального синтеза.

ТОПАЗ

Топаз в искусственных условиях до сих пор не производится, в отличие от многих других драгоценных камней. Между тем, помимо его использования в ювелирной промышленности, его синтетические аналоги, содержащие до нескольких процентов хрома, могли бы найти применение в новых лазерных устройствах. До настоящего времени не существует промышленной технологии выращивания подобных кристаллов. В связи с этим, проблема разработки воспроизводимого метода выращивания монокристаллов топаза на затравку остается актуальной.

Физико-химические предпосылки выбора термодинамических параметров условий кристаллизации топаза в закрытой системе выбирались на основе экспериментального изучения минеральных равновесий в модельной системе $(\text{LiO})\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$, (Sharovalov, Setkova, 2012). Данная система изучалась с целью получения количественных оценок температур, давлений, состава раствора для решения вопросов генезиса грейзеновых месторождений в целом, и топаза, в частности. Опыт этих исследований подсказал, что для стабильности топаза в реакциях с различными минералами (кварц, каолин, пирофиллит, андалузит, мусковит) и химическими реактивами (AlF_3 и K_2SiF_6) растворы должны иметь высокую концентрацию HF ($3 \cdot 10^{-3}$ - $8 \cdot 10^{-1}$ м) и низкую концентрацию щелочей. В частности, значения максимальной концентрации KF лежат вблизи $\lg(m\text{KF}) = -2,0$ (m – мольная концентрация).

Выращивание топаза на затравку производилось по разработанному методу (Балицкий В.С., 2004а, Balitsky V.S., 2001б, 2002; Балицкий С.Д., 2008), в основу которого были положены экспериментальные данные о переносе кремнезема и глинозема – основных минералообразующих компонентов – топаза в гидротермальных растворах различного состава и кислотности-щелочности. Эти данные однозначно доказали, что кремнезем и глинозем в условиях прямого температурного перепада обладают одновременно высокой подвижностью только при растворении топаза и кварца (и, вероятно, других алюмосиликатов) в кислых водно-фторидных флюидах. При этом, глинозем в таких растворах, независимо от их плотности, всегда переносится из менее горячей (верхней) зоны в более горячую (нижнюю) зону, а направление переноса кремнезема в растворах того же состава определяется их плотностью. В низкоплотных растворах перенос обоих компонентов совпадает и направлен из менее высокотемпературной зоны в более высокотемпературную зону, а при повышении плотности раствора ($\rho > 0.33$ - 0.37 г/см³ при температуре 650-780°C) направление переноса кремнезема претерпевает инверсию, в то время как перенос глинозема остается неизменным. Причиной одновременного пространственно разобщенного и пространственно совмещенного растворения и роста кристаллов кварца и топаза является различие или совпадение знаков их температурного коэффициента растворимости (т.к.р.) в кислых фторидных растворах.

Выяснилось, что наиболее благоприятными для выращивания монокристаллов топаза являются кислые фторидные растворы, образующиеся при гидролизе фторида алюминия в интервале температур 500-750°C и давлений 30-180 МПа при обязательном избытке в растворе кремнезема. Наиболее оптимальным представляется рост топаза в зоне с относительно более высокой температурой, т.е. затравки в этом случае размещаются в нижней части автоклава, а кварц-топазовая шихта – в верхней.

В результате были впервые выращены на затравку монокристаллы топаза весом до 20 г с толщиной нароста до 5 мм (Рис. 2а). Размеры кристаллов 20,1-40,8 мм в длину и 8,0-15,0 мм в ширину (Балицкий С.Д., 2008). Структурно-морфологические характеристики и основные свойства выращенного и природного топаза, включая типы радиационных окрасок, оказались практически не различимы.

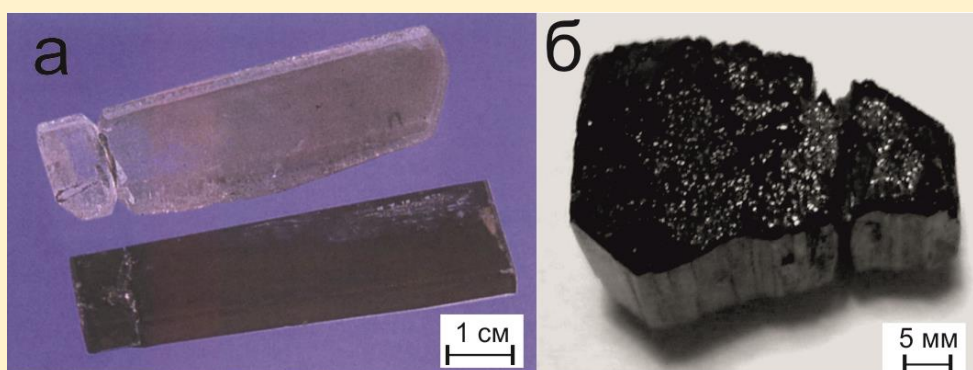


Рис. 2. *а* - кристаллы синтетического топаза выращенные в кислых водно-фторидных флюидах при температуре 780°C и давлении 150 МПа, сверху – бесцветный, выращен на затравке, вырезанной перпендикулярной направлению [010], внизу – окрашенный в красновато-коричневый цвет под воздействием γ -излучения (источник ^{60}Co , доза 5 Мрад). (Балицкий С.Д., 2008); *б* – наростший слой (Cr,Ni)-содержащего турмалина (черное) на природной эльбаитовой затравке (серое).

ТУРМАЛИН

Турмалин, являющийся одним из распространенных минералов в природе и одним из наиболее популярных драгоценных камней, до сих пор также, как и топаз не производится в искусственных условиях. Поэтому была предпринята попытка разработки методики выращивания монокристаллов турмалина на затравку. Прежде всего, были проведены эксперименты по изучению устойчивости и особенностей кристаллизации турмалина в водных растворах борной кислоты и ее смесей с фтористо-водородной и соляной кислотами, а также фторидами и хлоридами щелочных и тяжелых металлов в интервале температур 400-750°C и давлений 100-150 МПа. Полученные экспериментальные данные и термодинамические расчеты показали достаточно низкую растворимость турмалина в борных и бор-хлоридных гидротермальных растворах. В борщелочных, фторидных, бор-фторидных и бор-хлор-фторидных растворах интенсивность растворения турмалина заметно возрастает и сопровождается образованием алюмосиликатных и фторидных фаз (Шаповалов, 2008; Сеткова, 2009б). Отмечен затрудненный рост турмалина в

указанных гидротермальных растворах на затравку при его перекристаллизации, с одной стороны, и, с другой стороны, - интенсивное выпадение при тех же Т-Р параметрах и составах растворов многочисленных кристаллов спонтанного зарождения при использовании в качестве шихты кварца и корунда как отдельных турмалинообразующих компонентов. Спонтанная кристаллизация турмалина и рост его на затравку характерны для широкого диапазона кислотности-щелочности (рН 1-12). Плотность кристаллизации возрастает с увеличением содержания борной кислоты в растворе.

В результате (показана возможность выращивания монокристаллов Co-, Ni-, Fe-, (Ni, Fe)-, (Ni, Cr)- и (Co, Ni, Cr)- содержащих турмалинов (см. рис. 2б) при относительно невысоких термобарических параметрах (от 450°C и 100 МПа) (Сеткова, 2009а; Setkova, 2011). Рост на затравку Co-, Ni-, Fe-, (Fe,Ni)-содержащих турмалинов в многокомпонентных борных растворах осуществляется при температурах 400-750°C и давлениях 100-150 МПа со скоростью до 0.03 мм/сутки гранями тригональной пирамиды $\{10\bar{1}1\}$ в (+0001) направлении. (Ni,Cr)- содержащие и полихромные (Co,Ni,Cr)- содержащие турмалины растут как в (+0001) направлении со скоростью 0.05 мм/сутки, так и (-0001) со скоростью 0.01 мм/сутки гранями тригональных пирамид $\{10\bar{1}1\}$, $\{01\bar{1}1\}$, и гранями призмы $\{11\bar{2}0\}$.

Пьезоэлектрические и пироэлектрические константы выращенных кристаллов пока не изучены, однако полученные результаты позволяют осуществить работы по выращиванию более крупных кристаллов, которые могут быть использованы в пьезотехнике и в ювелирной промышленности.

Лекция подготовлена с использованием работ Т.В. Сетковой, В.С. Балицкого, Ю.Б. Шаповалова, Л.В. Балицкой, С.Д. Балицкого, Д.В. Балицкого.

Поддержка: гранты РФФИ №06-05-64900-а, 09-05-01185-а 12-05-31030-мол_а, Министерства образования и науки РФ (соглашения 8612 и 8372).

Литература:

Балицкий В.С., Лисицына Е.Е. Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней//Москва. "Недра". 1981. С. 160.

Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Бубликова Т.М., Марьина Е.А. Особенности переноса кремнезема и роста кристаллов альфа - кварца в сверхкритических водных флюидах. В кн. "Экспериментальное и теоретическое моделирование процессов минералообразования". М.: Наука, 1998а, С.492-497.

Балицкий В.С. Экспериментальное изучение процессов растворения и роста кристаллов минералов в связи с выяснением условий образования их в природе и созданием новых материалов с заданными свойствами. Экспериментальная минералогия 2004а. Т. 2. С. 280-312.

Балицкий С.Д. Выращивание, структурно-морфологические характеристики и основные свойства монокристаллов топаза и ассоциирующих с ним слюд. Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук, 2008. С. 157.

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат. 1971. 240 с.

Самойлович Л.А. Зависимость между давлением, температурой и плотностью водных солевых растворов. М.: ВНИИСИМС, 1969. 48 с.

Сеткова Т.В., Ю.Б. Шаповалов, В.С. Балицкий. Выращивание и структурно-морфологические характеристики Со-турмалина. ДАН. 2009. 424, №1. С. 94-97.

Сеткова Т.В., Ю.Б. Шаповалов, А.А. Маракушев, В.С. Балицкий. Экспериментальное изучение устойчивости и особенностей кристаллизации турмалина в гидротермальных растворах. ДАН. 2009. Т. 425, № 6. С. 800 – 804.

Смирнова С. А. Синтез минералов. Александров ВНИИСИМС, 1998, 3т., 453с.

Шаповалов Ю.Б., Сеткова Т.В., Балицкий В.С. Минеральные равновесия, устойчивость и условия синтеза турмалина в гидротермальных растворах. Сборник трудов "Экспериментальные исследования эндогенных процессов". Черногловка, 2008. С. 217-229.

Balitsky V.S., Kurashige M., Balitskaya L.V., Iwasaki H. Kinetics of dissolution and state of silica in hydrothermal solutions of NaOH and Na₂CO₃ and accelerated method for the quartz crystal characterization against growth rate. J. Crystal Growth. 2001a. Vol. 237/239. P. 828-832.

Balitsky V.S., Balitskaya L.V. Experimental study of coincident- and opposite-directed simultaneous transfer of silica and alumina in supercritical aqueous-fluoride fluids. High Pressure Res. 2001b. Vol. 20. P. 325-331.

Balitsky V.S., Balitskaya L.V., Lu Taijin, Shigley J. Experimental study of the simultaneous processes of dissolution and growth of crystal of quartz and topaz. J. Crystal Growth. 2002. Vol. 237/239. P. 833-836.

Setkova T., Yury Shapovalov, Vladimir Balitsky. Growth of tourmaline single crystals containing transition metal elements in hydrothermal solutions // Journal of Crystal Growth. 2011. V.318, P. 904–907.

Shapovalov Yu.B. and Setkova T.V. Experimental study of mineral equilibria in the system K₂O(Li₂O)-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-HF at 300 to 600 °C and 100 MPa with application to natural greisen systems // American Mineralogist. 2012. V. 97. p. 1452-1459.