

**ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
СУЛЬФИДНЫХ
И СИЛИКАТНЫХ
СИСТЕМ**

НОВОСИБИРСК 1984

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

**ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
СУЛЬФИДНЫХ И СИЛИКАТНЫХ
СИСТЕМ**

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

НОВОСИБИРСК 1984

УДК 549.07+549.02

Физико-химические исследования сульфидных и силикатных систем.: Сб. науч. тр./АН СССР, Сиб. отд-ние, Ин-т геологии и геофизики. Редкол.: Г.Р.Колония (отв.ред.) и др. Новосибирск: Изд. ИГиГ. 1984. 168 с.

В сборнике представлены статьи, в которых изложены результаты исследования условий образования минералов и синтетических фаз в сухих системах и гидротермальных растворах, особенностей равновесия твердых фаз с расплавами. Статьи сгруппированы в разделы: два из них посвящены изучению сульфидных и оксидно-силикатных систем, в отдельный раздел объединены работы, рассматривающие физические свойства синтетических минералов. Завершает сборник раздел, содержащий работы по методикам химического анализа.

Издание представляет интерес для широкого круга специалистов, работающих в области экспериментальной и технической минералогии.

Р е д к о л л е г и я:

д-р геол.-мин.наук Г.Р.Колония (отв.редактор),
канд.геол.-мин.наук Б.А.Фурсенко, канд.хим.наук Г.Г.Лохова

Рецензенты:

д-р геол.-мин.наук В.В.Золотухин (ИГиГ СО АН СССР),
канд.физ.-мат.наук В.А.Винокуров (СКТБ МК СО АН СССР)

І. СУЛЬФИДНЫЕ СИСТЕМЫ

С.Н.Ненашева, Е.Ф.Синякова

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Ag-Ga-S

Система Ag-Ga-S привлекла наше внимание в связи с большим интересом к принадлежащему к ней соединению AgGaS_2 , по которому в литературе последних лет приводится много противоречивых данных. Например, для него указываются различные температуры плавления:

нограммы, значительно отличающиеся друг от друга.

Нами дополнительно исследовалась часть системы Ag-Ga-S, прилегающая к соединению AgGaS_2 , а также разрез $\text{Ag}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$. Синтез проводился из элементов в эвакуированных кварцевых ампулах. Использовалось серебро марки СВЧ-000, дополнительно прокаленное в вакууме, галлий марки ГЛ-ВЧ и сера марки ОСЧ-І6-5, дополнительно обезвоженная переплавлением в вакууме. Синтезированные образцы изучались микроскопически (микроскопы: Полам Р-3І2, Nu фирмы "Карл Цейс", ГДР), рентгенографически (камера РКД-57,3; фильтрованное кобальтовое излучение), с помощью производного (ПТА) и дифференциального (ДТА) термического и химического анализов.

Область системы Ag-Ga-S,

По данным Г.Брандта (Brandt) и В.Крамера (Kramer) /І/, максимум плавления AgGaS_2 смещен к составу 5І мол.% Ga_2S_3 , однако растворимости в AgGaS_2 элементов системы Ag-Ga-S ими не обнаружено. В.В.Бадиков и О.В.Скребнева /5/ отмечают, что максимум плавления AgGaS_2 сдвинут к составу 50,4 мол.% Ga_2S_3 .

Нами было синтезировано 27 образцов, которые лежат в области, прилегающей к AgGaS_2 , и отличаются от AgGaS_2 не более чем на 4 мол.%. Исходные составы образцов представлены на рис.І и в табл.І. Синтез проводился в эвакуированных до 10^{-3} мм рт.ст. кварцевых ампулах при температуре $1050^{\pm}10^{\circ}\text{C}$, охлаждение - с

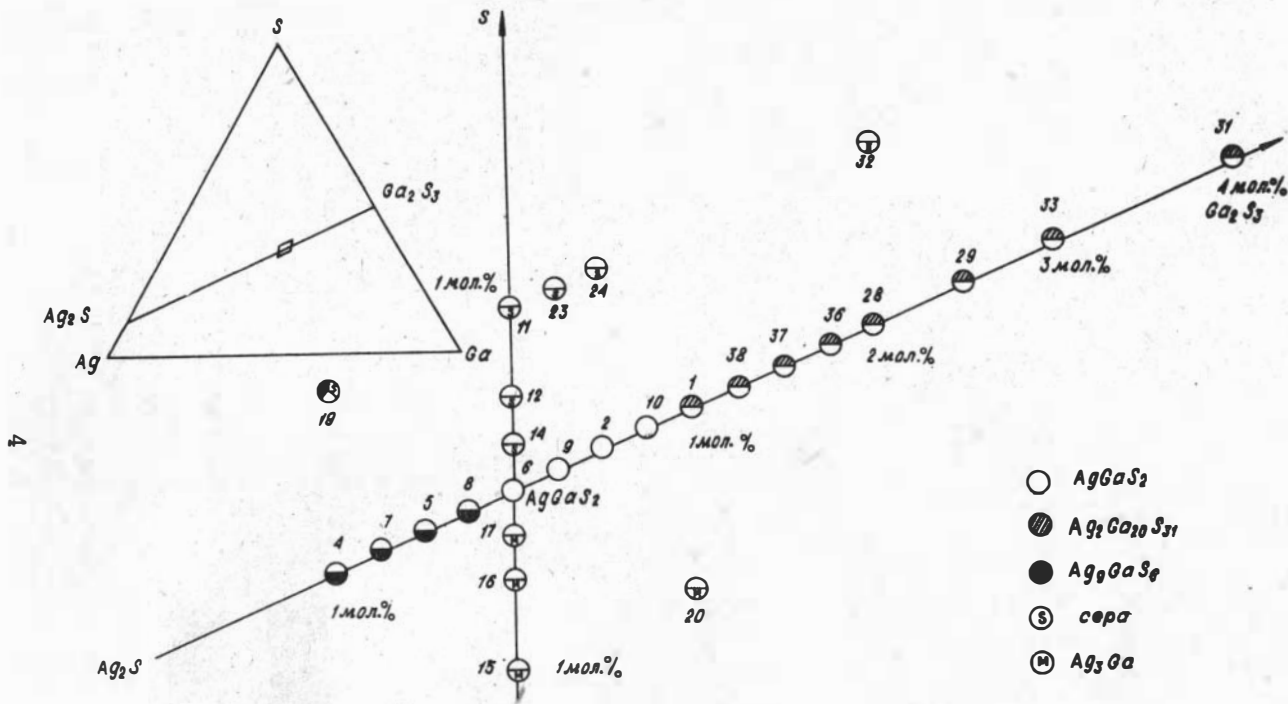


Рис. I. Схема расположения образцов, синтезированных в области системы Ag-Ga-S, прилегающей к соединению $AgGaS_2$.

Фазовый состав и температура термических эффектов образцов системы Ag-Ga-S

№ образца	Состав образцов мол. %			Состав образца		Температуры термических эффектов, °С		
	Ag	Ga	S	выраженный формулой	фазовый			
6	25	25	50	AgGaS ₂	A	995	1000	
9	24,92	25,05	50,03	AgGa _{1,005} S _{2,0075}	A	995	1000	
2	24,84	25,09	50,06	AgGa _{1,01} S _{2,015}	A	995	1000	
10	24,77	25,14	50,09	AgGa _{1,015} S _{2,0225}	A	996	1006	
1	24,69	25,18	50,12	AgGa _{1,02} S _{2,03}	A+C	910	996	1009
38	24,62	25,23	50,15	AgGa _{1,02}	A+C	910	995	1000
37	24,54	25,28	50,18	AgGa _{1,03} S _{2,045}	A+C	910	991	998
36	24,46	25,32	50,21	AgGa _{1,035} S _{2,0525}	A+C	910	995	1000
28	24,39	25,36	50,24	AgGa _{1,04} S _{2,06}	A+C	910	995	1007
29	24,24	25,45	50,30	AgGa _{1,05} S _{2,075}	A+C	902	994	998
33	24,10	25,54	50,36	AgGa _{1,06} S _{2,09}	A+C	890	990	1002
31	23,81	25,71	50,48	AgGa _{1,08} S _{2,12}	A+C	893	988	1001
14	24,98	24,98	50,04	AgGaS _{2,0025}	A+S	994	1000	
12	24,97	24,97	50,06	AgGaS _{2,005}	A+S	996	1000	
11	24,94	24,94	50,12	AgGaS _{2,01}	A+S	995	1000	
23	24,84	24,97	50,19	Ag _{0,995} GaS _{2,01}	A+S	995	999	
24	24,78	25,03	50,19	Ag _{0,99} GaS _{2,005}	A+S	994	1000	
32	24,24	25,25	50,50	Ag _{0,96} GaS ₂	A+S	995	1000	
8	25,08	24,95	49,97	Ag _{1,005} GaS _{2,0025}	A+B	757	994	999
5	25,16	24,91	49,94	Ag _{1,01} GaS _{2,005}	A+B	757	995	1000
7	25,23	24,86	49,91	Ag _{1,015} GaS _{2,0075}	A+B	758	995	1000
4	25,31	24,81	49,88	Ag _{1,02} GaS _{2,01}	A+B	757	995	999
19	25,19	24,69	50,12	Ag _{1,01} Ga _{0,99} S _{2,01}	A+B+S	757	993	996
17	25,02	25,02	49,97	AgGaS _{1,9975}	A+D	967	989	996
16	25,03	25,03	49,94	AgGaS _{1,995}	A+D	967	990	996
15	25,06	25,06	49,87	AgGaS _{1,99}	A+D	967	989	996
20	24,81	25,31	49,87	Ag _{0,99} Ga _{1,01} S _{1,99}	A+D	966	985	996

Примечание: A - тригаллат серебра AgGaS₂ желтого цвета; B - фаза Ag₉GaS₆; C - фаза Ag₂Ga₂₀S₃₁; D - фаза Ag₃Ga; S - элементарная сера.

печью или на воздухе. Как видно из рис. I, 16 образцов из 27 лежат на разрезе Ag₂S-Ga₂S₃, остальные обогащены либо обеднены серой по сравнению с AgGaS₂.

В результате микроскопического исследования в синтезированных образцах обнаружено четыре фазы: AgGaS₂, Ag₉GaS₆, Ag₂Ga₂₀S₃₁ и Ag₃Ga.

I. Фаза AgGaS₂ - серовато-голубоватая с ярко-желтыми внутренними рефлексамии, которые не позволяют наблюдать эффекты анизотропии. Некоторые зерна AgGaS₂ переполнены "включениями", дру-

гие совершенно чистые. Подробнее это явление будет описано ниже.

2. Фаза Ag_9GaS_6 установлена ранее авторами работы /1/. Под микроскопом она темнее, чем Ag_2S и в сравнении с ней имеет коричневатый оттенок. Эффектов двуотражения и анизотропии либо нет, либо слабые. Для этой фазы фиксируется полиморфный переход при температуре $35^\circ C$. По литературным данным /1/, низкотемпературная модификация ромбическая объемно центрированная, высокотемпературная – кубическая.

3. Фаза $Ag_2Ga_{20}S_{31}$ немного темнее $AgGaS_2$, с зеленоватым оттенком, с желтыми внутренними рефлексами, она очень хорошо полируется, но хрупкая, поэтому зерна разбиты множеством трещин.

4. Фаза Ag_3Ga белая, выделяется в виде капель. Состав определен по химическому и рентгенофазовому анализам, о чем позже будет сказано (табл.2).

Все синтезированные образцы, лежащие на разрезе $Ag_2S-Ga_2S_3$ в сторону увеличения содержания Ga_2S_3 по отношению к $AgGaS_2$ (6, 9, 2, 10, 1, 38, 37, 36, 28, 29, 33, 31), макроскопически – желтого цвета. Микроскопическое изучение показало, что однородными были четыре образца (6, 9, 2, 10 табл. I) состава от $AgGaS_2$ (6 табл. I) до содержания 0,75 мол. % Ga_2S_3 . С увеличением содержания Ga_2S_3 в образцах появляется фаза $Ag_2Ga_{20}S_{31}$. Макроскопически образцы I4, I2, II, 23, 24 и 32 (табл. I, рис. I) желтого цвета, а в ампулах после синтеза присутствует сера. Из опыта 32 с соотношением $Ag/Ga = 0,96$ количество непрореагировавшей серы было проконтролировано ее взвешиванием. Если исключить непрореагировавшую серу из валового состава навески, то состав получившегося в этом опыте тиогаллата серебра будет выражаться формулой $Ag_{0,96}GaS_{1,975}$, т.е. он попадает на разрез $Ag_2S-Ga_2S_3$. Образцы, состав которых смещается в сторону увеличения Ag_2S относительно $AgGaS_2$ (8, 5, 7, 4, 19), макроскопически сильно отличаются от обогащенных Ga_2S_3 . По мере увеличения содержания Ag_2S они меняют цвет от желто-зеленого, с присутствием черных вкраплений, до зелено-черного. Под микроскопом образцы состоят в основном из тиогаллата серебра $AgGaS_2$, между изометричными зернами которого находится Ag_9GaS_6 с мелкими вкраплениями $AgGaS_2$. Это эвтектика. Количество последней возрастает с увеличением в образцах Ag_2S . Поскольку макроскопически Ag_9GaS_6 черного цвета, то образцы, богатые Ag_9GaS_6 , при-

Таблица 2
Дебаеграмма фазы Ag_3Ga

$d / n, \text{ \AA}$	J/J_0
2,60	5
2,36	10
2,25	0,5
2,17	0,5
2,04	7
1,596	0,5
1,445	8
1,360	1
1,233	8
1,179	3

обретают темную окраску. Тиогаллат серебра $AgGaS_2$ макроскопически бывает желтого и зеленоватого цвета. Микроскопически и рентгенографически они не различаются. В образце 19 осталась после синтеза избыточная сера.

Образцы 17, 16, 15 и 20 макроскопически состояли в основном из тиогаллата серебра $AgGaS_2$ желтого цвета, в значительно меньших количествах присутствовал $AgGaS_2$ зеленого цвета и металлическая фаза. Для некоторых образцов нами был проведен высокотемпературный изотермический отжиг при температурах 950, 900, 850 и 800 ± 10 $^{\circ}C$ длительностью от двух до четырех недель. Охлаждение проводилось различными путями: с печью, на воздухе и в воде со льдом. Фазовый состав образцов после отжига такой же, как и после синтеза (табл.3).

Для металлической фазы был выполнен химический анализ, установивший состав: Ag - 81,7 %, Ga - 18,1 %, Σ - 99,80 %. Кроме того, было обнаружено присутствие серы в количествах, меньших чем $6 \cdot 10^{-3}$ %. Пересчет химического анализа дает формулу $Ag_{2,92}Ga$, т.е. Ag_3Ga . Дебаеграмма интерметаллида Ag_3Ga приведена в табл.2. Термограмма Ag_3Ga имеет два эндотермических эффекта при температурах 417 и 604 ± 2 $^{\circ}C$.

Для всех образцов были сняты кривые ПТА. Тиогаллат серебра $AgGaS_2$ желтого и зеленого цвета имеет двойной эффект плавления при температурах 995 и 1000 ± 2 $^{\circ}C$. Все однородные образцы, близкие по составу к $AgGaS_2$ (9,2, 10 табл.1), также имеют двойные эффекты плавления. Максимум эффекта плавления зафиксирован для состава 50,75 мол.% Ga_2S_3 (10, табл.1). При кристаллизации отмечено сильное переохлаждение. Образцы, в которых кроме $AgGaS_2$ присутствовала фаза $Ag_2Ga_{20}S_{31}$, на кривых ПТА имеют дополнительный эффект при температуре 910 ± 2 $^{\circ}C$. Термический анализ образцов с присутствием фазы Ag_9Ga_5 фиксирует еще эффект при температуре 752 ± 2 $^{\circ}C$. Термограммы образцов 17, 16, 15 и 20 имеют эндотерми-

Таблица 3

Фазовый состав образцов разреза $Ag_2S-Ga_2S_3$

Состав в мол.% Ga_2S_3	Температура отжига, °C						
	Закален- ные	400	500	600	720	820	920
Ag_2S	A						
3	A+B	A+B	A+B	A+B	A+B		
5	A+B	A+B	A+B	A+B	A+B		
8	B+A	B+A	B+A	B+A	B+A		
10	B+D	B	B	B	B		
12,4	B+D	B+D	B+D	B+D	B+D		
15	B+D+C	B+D	B+D	B+D	B+D		
16,7	B+D+C	B+D	B+D	B+D	B+D		
20	B+D+C	B+D	B+D	B+D	B+D	B+D	
25	D+B+C	D+B	D+B	D+B	D+B	D+B	
30	D+B+C	D+B	D+B	D+B	D+B	D+B	
40	D+B+C	D+B	D+B	D+B	D+B	D+B	D+B
50	D	D	D	D	D	D	D
50,25	D						
50,5	D						
50,75	D						
51,00	D+E						
60	D+E	D+E	D+E	D+E	D+E	D+E	D+E
65	D+E	D+E	D+E	D+E	D+E	D+E	
70	D+E	D+E	D+E	D+E	D+E	D+E	
71	D+E	D+E	D+E	D+E	D+E	D+E	
75	E+D	E+D	E+D	E+D	E+D	E+D	
80	E+D	E+D	E+D	E+D	E+D	E+D	E+D
85	E+D	E+D	E+D	E+D	E+D	E+D	E+D
90	E+D	E+D	E+D	E+D	E+D	E+D	E+D
91	E	E	E	E	E	E	E
95	E+K	E+K	E+K	E+K	E+K	E+K	E+K
100	K						

Примечание. Ag_2S - A; Ag_9GaS_6 - B; Ag_5GaS_4 - C; $AgGaS_2$ - D;
 $Ag_2Ga_{20}S_{31}$ - E; Ga_2S_3 - K.

ческий пик при температуре 967 ± 2 °С и двойной эффект плавления при 989 и 996 ± 2 °С. Температуры термических эффектов образцов приведены в табл. I.

Еще раз хочется вернуться к микроскопическому описанию тиогаллата серебра — AgGaS_2 . Остался неотраженным следующий факт. Под микроскопом мы всегда отмечаем выделения AgGaS_2 двух видов. Одни зерна переполнены как бы "включениями". Это очень мелкие, чуть-чуть более яркие, чем AgGaS_2 , точки. Они очень быстро покрываются радужной окисной пленкой, поэтому на старом шлифе видны лучше. Создается впечатление картины светотравления. Другие зерна абсолютно лишены таких "включений". Сопоставление зерен с "включениями" и без "включений" с макроскопически желтым и зеленоватым тиогаллатом серебра показало, что зерна с "включениями" и без них есть как в том, так и в другом и в одинаковых соотношениях, т.е. связи здесь нет. Не удалось нам также связать это явление ни с температурой отжига образцов, ни с их составом. Интересно, что в некоторых зернах AgGaS_2 половина зерна переполнена "включениями", половина чистая, иногда граница бывает просто по прямой линии, как будто зерно сдвойничено.

Рентгенограммы зерен тиогаллата, переполненных "включениями", ничем не отличаются от рентгенограмм зерен без "включений". Рентгенограммы были получены с образцов, приготовленных под микроскопом. Это заставляет предположить, что "включения" есть во всех зернах тиогаллата серебра — AgGaS_2 , но располагаются они по каким-то определенным плоскостям. Если такая плоскость попадает в плоскость шлифа, мы наблюдаем переполненное "включениями" зерно, не попадает — чистое зерно. Сами "включения" настолько малы, что приготовить из них образец для рентгена невозможно. Впрочем, невозможно даже с уверенностью утверждать, что это какая-то фаза. Возможно, что это результат светотравления, которому одни плоскости AgGaS_2 подвержены, а другие нет.

Особенности микроскопического изучения

разреза $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$

Для изучения разреза $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ синтезировано еще 25 образцов, для которых был проведен изотермический отжиг при шести различных температурах в течение 30 - 80 суток.

Изучение шлифов под микроскопом показало, что в разрезе, кроме крайних членов, существуют еще соединения, имеющие состав: 90 мол.% Ag_2S , 83,3 мол.% Ag_2S , 50 мол.% Ag_2S и 9 мол.% Ag_2S , т.е. Ag_9GaS_6 , Ag_5GaS_4 , AgGaS_2 и $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$. Фазы Ag_9GaS_6 , AgGaS_2 и $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ описаны выше. Фаза Ag_5GaS_4 очень похожа по своим оптическим характеристикам на фазу Ag_9GaS_6 . Результаты фазового анализа представлены в табл.3.

Образцы, имеющие состав от Ag_2S до 8 мол.% Ga_2S_3 , закаленные из расплава и отожженные при температурах 400, 500, 600 и 720 °C были двухфазные. В образцах, содержащих 3 и 5 мол.% Ga_2S_3 и закаленных, первичным выделяется Ag_2S , в промежутках между зернами очень мелкие ксеноморфные зерна Ag_2S и Ag_9GaS_6 . В образце 8 мол.% Ga_2S_3 первичной является фаза Ag_9GaS_6 , а в промежутках - эвтектика Ag_2S и Ag_9GaS_6 . Образцы описываемых составов и отожженные при отмеченных выше температурах уже микроскопически были неоднородными. На дне ампулы выделялась блестящая составляющая, по данным рентгенофазового и термического, а также микроскопического анализов, из Ag_2S , на которой располагается матовое более темное, очень хрупкое образование, пронизанное каналами и рассыпающееся в порошок при дотрагивании иглой. Под микроскопом это ксеноморфные выделения Ag_9GaS_6 такие же, как в эвтектике с Ag_2S . Вероятно, диффузией в газовой фазе Ag_2S вынесен на дно ампулы, где и образовал таблетку.

Образец состава 10 мол.% Ga_2S_3 после синтеза и быстрого охлаждения был почти однороден, состоял из Ag_9GaS_6 и небольшого количества $\sim 1\%$ AgGaS_2 . После отжига при вышеотмеченных температурах образец был однороден.

Микроскопически наиболее интересны образцы из области от Ag_9GaS_6 до AgGaS_2 . Образец состава 87,6 мол.% Ag_2S -двухфазный. Основную массу составляет фаза Ag_9GaS_6 . В промежутках между крупными зернами Ag_9GaS_6 выделяются мелкие овальные AgGaS_2 с

мелкими же зернами Ag_9GaS_6 (рис.2). Это доэвтектический образец.

Характер образцов, имеющих состав от 85 мол.% Ag_2S до 51 мол.%, одинаков. В образцах быстро охлажденных или даже закаленных наблюдаются первичные выделения AgGaS_2 , часто в виде скелетных кристаллов, вокруг них образуется кайма, которая под микроскопом выглядит более светлой фазой (рис.3). При дальнейшем отжиге она распадается на фазы Ag_9GaS_6 и AgGaS_2 (рис.4). В промежутках между первичными выделениями - эвтектика (рис.3). Такой характер образцов области разреза от Ag_9GaS_6 до AgGaS_2 говорит о существовании еще одной фазы - Ag_5GaS_4 , о том, что она инконгруэнтно образуется за счет взаимодействия кристаллов AgGaS_2 с жидкостью. Поскольку в образцах, отожженных при температуре 720°C , фаза, окаймляющая кристаллы AgGaS_2 (рис.4), уже распалась, следует вывод, что область ее устойчивости очень узкая. С увеличением в составе образцов количества Ga_2S_3 структура укрупняется, хотя характер взаимоотношений фаз не меняется. На рисунке 5 видны первичные выделения AgGaS_2 , а в промежутках - эвтектика. При отжиге происходит еще большее укрупнение структуры. Образцы, отожженные при 820°C , не имеют кайм вокруг зерен AgGaS_2 .

Образцы состава 50; 49, 75; 49,5; 49,25 мол.% Ag_2S однородны, как правило, они крупнозернистые, желтые, пластинчатые, очень рыхлые, легко рассыпаются на отдельные пластинки.

Начиная с состава 49 мол.% Ag_2S и до состава 10 мол.% Ag_2S , образцы двухфазные пластинчатые, крупнозернистые. С уменьшением в составе Ag_2S , увеличивается количество фазы $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$, образцы становятся крепче, вероятно, за счет цементации пластин эвтектикой. Начиная с состава 25 мол.% Ag_2S , появляется четкая заэвтектическая структура, а именно хорошо образованные пластины фазы $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ сцементированы более мелкими пластинчатыми сращениями фаз $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ и AgGaS_2 .

Образец, отвечающий составу $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$, однороден. Область составов от $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ до Ga_2S_3 - двухфазная, состоит из вышеупомянутых фаз.



Рис.2. Характер эвтектики, образующейся между фазами Ag_9GaS_6 и $AgGaS_2$.
Образец состава 87,6 мол.% Ag_2S . Увеличение 180.

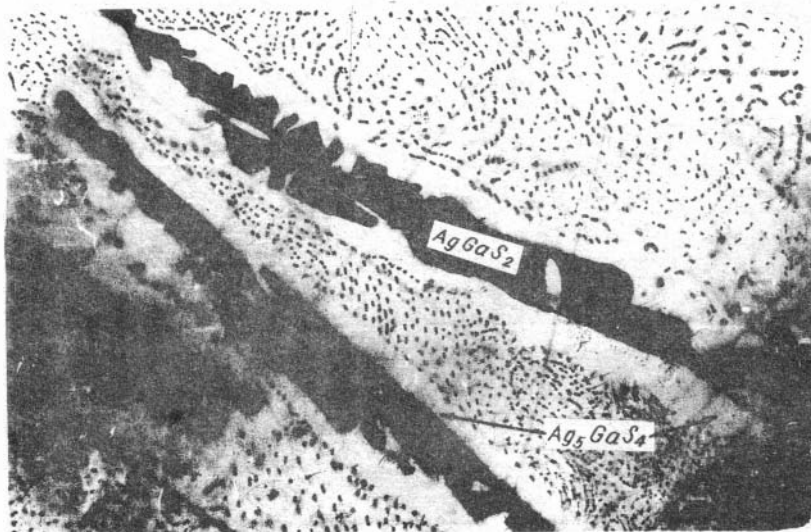


Рис.3. Кайма инконгруэнтно образующейся фазы Ag_5GaS_4 вокруг кристаллов $AgGaS_2$. Образец состава 83,3 мол.% Ag_2S , быстро охлажденный. Увеличение 360.

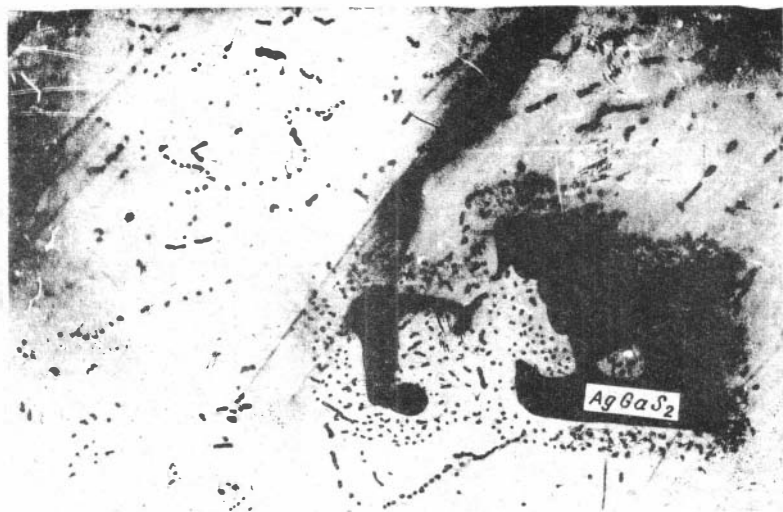


Рис.4. Кайма инконгруэнтной фазы Ag_5GaS_4 , образующейся вокруг кристаллов фазы $AgGaS_2$ и распавшаяся на Ag_9GaS_6 и $AgGaS_2$. Образец состава 70 мол. % Ag_2S , быстро охлажденный. Увеличение 180.

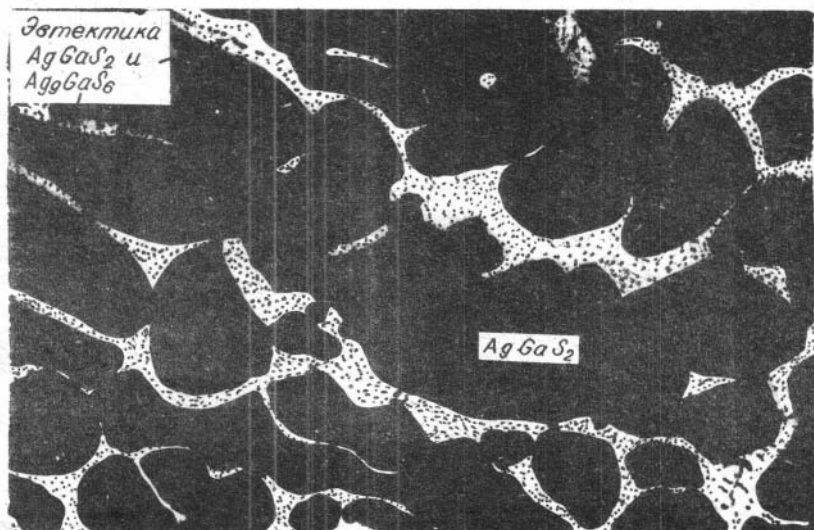


Рис.5. Первичные выделения фазы $AgGaS_2$ в образце состава 60 мол. % Ag_2S , быстро охлажденном. Увеличение 180.

Выводы

Результаты изучения области системы Ag-Ga-S, непосредственно прилегающей к фазе AgGaS_2 , показали, что в AgGaS_2 растворяется 0,75 мол. % Ga_2S_3 , т.е. узкая область твердых растворов лежит в разрезе $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$. Максимум температуры плавления сдвинут к составу 50,75 мол. % Ga_2S_3 .

По результатам микроскопического исследования образцов разреза $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ удалось выделить четыре промежуточные фазы, две из которых плавятся конгруэнтно, две инконгруэнтно. Фаза Ag_5GaS_4 имеет узкий температурный интервал устойчивости. Эта фаза была выделена ранее в работе /6/ при изучении системы Ag-Ga-S-NaCl.

Авторы признательны А.А.Годовикову за обсуждение работы и полезные советы.

Литература

1. Brandt G., Krämer V. Phase investigations in the silver-gallium-sulfur system. - Mat.Res.Bull. 1976, v.11, p.1381-1388.

2. Hahn H., Frank G., Klinger W. Über einige ternäre chalcogenide mit Chalkopyrit-Struktur. - Z.Anorg.Chemic. 1953, Bd. 271, s.153-170.

3. Cound V.M., Davies P.M., Hulme K.T., Robertson D. The electrooptic coefficients of silver thiogallate (AgGaS_2) - J. Phys.Chem., 1970, v.3, p.83-84.

4. Felgeson P.S. The growth of ternary semiconductor crystals suitable for device applications. J.de Phys., 1975, t.36, N 9, p.5-14.

5. Бадиков В.В., Скребнева О.В. Получение монокристаллов тиогаллата серебра. - В кн.: Материалы для оптоэлектроники. Тез. докл. Всесоюз.конф. Ужгород, 1980. 23 с.

6. Ненашева С.Н., Синякова Е.Ф. Ag_5GaS_4 - новая система Ag-Ga-S.- Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1978; т.14, № 5. 846 с.

Н.А.Ильяшева, Б.Г.Ненашев, И.В.Синяков,
Е.Ф.Синякова

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3$
МЕТОДОМ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Мы уже сообщали /1/, что, в отличие от данных В.В.Бадикова и др. /2,3/, тиогаллат ртути (HgGa_2S_4) плавится инконгруэнтно по реакции тройного трехфазного равновесия, разлагаясь в интервале температур $882-896^\circ$ на расплав, обогащенный HgS и фазу, структурную кубической модификации Ga_2S_3 , условно названную "фазой А". Было показано также, что разрез $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3$ не псевдобинарный: состав конденсированных фаз обогащен серой, а паровой фазы - ртутью. В разрезе $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3$ поле первичной кристаллизации тиогаллата ртути из расплава лежит в области составов, содержащих $\text{Ga}_2\text{S}_3 < 45$ мол.%. Отмечалось также, что тиогаллат, полученный при температурах выше 850° , имеет оранжевый цвет, а ниже 850° - оранжевый только в ассоциации с фазой А; в ассоциации же с расплавом, богатым HgS , тиогаллат ртути окрашен в желтый цвет. Разницу в составе между желтым и оранжевым тиогаллатом авторам работы /1/ установить не удалось, поскольку значительное количество конденсата HgS и S на поверхности образца и стенках ампул, образовавшегося благодаря высокой упругости пара в системе, не позволяло установить состав тиогаллата по составу навески с точностью выше 1 мол.%.

С целью изучения условий выращивания кристаллов тиогаллата ртути было синтезировано несколько образцов системы $\text{HgS-Ga}_2\text{S}_3$ по описанной методике /1/, содержащих в исходной шихте 40, 43, 45 и 47 мол.% Ga_2S_3 . После синтеза образцы были перекристаллизованы по методу Бриджмена-Стокбаргера в вертикальной печи. Режим направленной кристаллизации и последующего охлаждения представлен в табл. I. Полученные образцы были изучены в шлифах с помощью оптического и электронного микроскопов, а также методами рентгенографии и рентгеноспектрального анализа. В работе использованы: оптический микроскоп Nu фирмы "Карл Цейс", микроанализатор JXA-5A , сканирующий электронный микроскоп JSM-35 . Идентификация фаз в шлифах произведена рентгенографически методом Дебая по пробе, взятой иглой под микроскопом при увеличении 100 крат. Параметры кристаллической решетки HgGa_2S_4 рассчитаны по пятнадца-

Режимы направленной кристаллизации образцов разреза $HgS-Ga_2S_3$

№ п/п	Состав шихты Ga_2S_3 , мол. %	Температура на нижнем конце ампулы, °С		Температура печи у верхнего торца образца, °С		Скорость опускания ампулы, мм/сутки	Режим охлаждения после окончания протравливания ампулы
		до начала опускания	в конце опускания	до начала опускания	в конце опускания		
1	40	872	825	898	850	6	5°/час
2	43	880	846	908	863	8	4°/час до 810° далее по 60°/час до комнатной температуры
3	45	875	835	908	860	10	60°/час
4	47	883	835	922	875	10	60°/час

ти рефлексам на дифрактограммах, полученных на аппарате TUR-M62 с использованием Cu -излучения с Ni -фильтром. Для синтеза использованы следующие исходные материалы: ртуть марки Р-1 после дополнительной вакуумной дистилляции при температуре 100-120°С, галлий марки Гл-000, сера марки ОСЧ 16-5, после дополнительной вакуумной перегонки. Синтез и направленная кристаллизация выполнены в ампулах из оптического кварца, вакуумированных до 10^{-1} Па.

Все полученные образцы были в основной массе крупноблочные, блоки вытянуты в направлении роста. Жидкость, захваченная между блоками, кристаллизуясь образует структуру распада, состоящую из тонких пластин тригаллата в матрице твердого раствора на основе β - HgS . Внутри зерен встречаются газовые пузыри, вытянутые в направлении роста и декорированные пленкой β - HgS , конденсировавшейся из газового пузыря при охлаждении. Во всех случаях в нижней части ампул при-

существовало небольшое количество свободной ртути, оцененное путем отгонки и взвешивания в 0,1–0,2 вес.% от исходной навески.

В образце с исходным составом 40 мол.% Ga_2S_3 по направлению снизу вверх прозрачные оранжевые блоки практически свободного от газовых пузырей и посторонних включений титогаллата HgGa_2S_4 сменяются зоной желтых или буровато-желтых блоков прозрачного титогаллата HgGa_2S_4 . Верхняя часть образца темная, непрозрачная, состоит из дендритов HgGa_2S_4 в матрице, представляющей собой описанную выше структуру распада из твердого раствора на основе $\beta\text{-HgS}$ и пластин HgGa_2S_4 .

Образец состава 43 мол.% Ga_2S_3 отличается от предыдущего только большей долей оранжевой прозрачной части по сравнению с желтой или золотисто-желтой. Фазовый состав этого образца схематично представлен на рисунке 1а. Этот образец был исследован методом рентгеноспектрального анализа*. На рис. 2а цифрами указано расположение точек на осевом сечении образца, в которых произведен анализ, а на рис. 2б показано распределение отношения содержания галлия и ртути в весовых процентах по поперечному сечению образца. Хотя разница в значении этой величины для боковой и центральной зон лишь немного больше точности определения, явно прослеживается тенденция к возрастанию этого отношения по направлению от боковой поверхности к вертикальной оси. Данные по изменению состава подтверждаются изменением параметров кристаллической решетки**, которые для боковой и центральной частей равны соответственно: $a = 5,506 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 10,240 \pm 0,006 \text{ \AA}$ и $a = 5,500 \pm 0,003 \text{ \AA}$ и $c = 10,248 \pm 0,006 \text{ \AA}$ (согласно /4/ HgGa_2S_4 имеет тетрагональную структуру с пространственной группой S_4^2).

В образцах с исходным составом 45 и 47 мол.% Ga_2S_3 присутствует более высокотемпературная, первичная по отношению к HgGa_2S_4 кубическая "фаза А". Она встречается как в виде зерен с ровными границами, так и в виде остатков дендритов или зерен с изрезанными границами, свидетельствующими об их вторичном растворении в процессе опускания образца. Часть зерен "фазы А", расположенных вблизи верхней границы ее распространения в образце,

* Рентгеноспектральный анализ выполнен в лаборатории электронно-зондовых исследований ИГиЛ СО АН СССР.

** В определении параметров кристаллической решетки принимала участие В.С.Павлюченко.

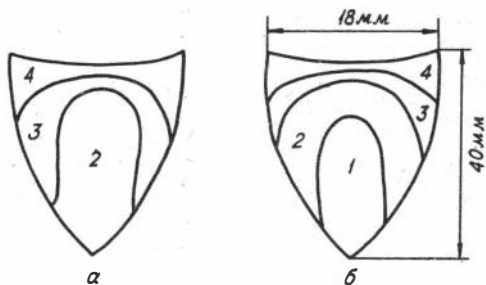


Рис.1. Схема распределения фаз в осевом сечении образцов после направленной кристаллизации:

- а - исходный состав 43 мол.% Ga_2S_3 ,
 б - исходный состав 45 мол.% Ga_2S_3 .
 1 - непрозрачная зона оранжевого цвета; 2 - зона прозрачных оранжевых блоков; 3 - зона желтых или буровато-желтых блоков; 4 - мелкокристаллическая темная зона.

пределению интенсивности характеристического излучения по линии, пересекающей область структуры распада, обогащены галлием по сравнению с $HgGa_2S_4$. Рентгенографически выпавшую фазу идентифицировать не удалось. Непрозрачная оранжевая зона последовательно сменяется прозрачной, оранжевой, а затем буровато-желтой. Во всех случаях в последнюю очередь затвердевает уже описанный темный слой (рис.1б).

Обращает на себя внимание выпуклая резко вверх граница смены фазовых ассоциаций, что создает не только продольную, но и поперечную зональность образцов. Появление мелких неидентифицированных выделений в оранжевом титгаллате ртути и зерен "фазы А", содержащих пластинчатые включения $HgGa_2S_4$ могут быть объяснены, если предположить, что перитектическое образование $HgGa_2S_4$ происходит в соответствии со схемой на рис.3. По-видимому, вблизи температуры перитектической реакции состав фазы $HgGa_2S_4$ обогащается составляющей Ga_2S_3 , что приводит к выпадению при охлаждении обогащенной галлием фазы. Выделение пластин $HgGa_2S_4$ внутри неко-

содержит пластинчатые включения $HgGa_2S_4$. Для образцов, содержащих эту фазу, характерно появление зоны мутного, непрозрачного оранжевого $HgGa_2S_4$. Непрозрачный титгаллат содержит включения второй фазы в виде очень тонких пластинок порядка десятых долей микрона. Эти включения близки по отражательной способности к $HgGa_2S_4$, поэтому их трудно наблюдать в оптический микроскоп. Однако они хорошо видны на фотографиях, полученных на электронном микроскопе, и, судя по рас-

торых зерен кубической "фазы А" может быть объяснено расширением области гомогенности "фазы А" вблизи температуры перитектической реакции. Отсутствие таких структур в образцах, полученных в работе /1/ путем спонтанной кристаллизации из расплава, можно объяснить тем, что, согласно данным термического анализа, перитектическая реакция образования HgGa_2S_4 при спонтанной кристаллизации происходит с переохлаждением $15-20^\circ$, когда образующаяся фаза не содержит избытка Ga_2S_3 по сравнению с низкотемпературным составом.

На рис.3 мы умышленно не ставим координаты состава, поскольку, во-первых, рентгеноспектральный анализ, выявляя вполне надежно сам факт изменения состава титогаллата, не позволяет достаточно точно определять абсолютный состав, во-вторых, составы титогаллата, "фазы А" и расплава в трехфазном равновесии могут не лежать в плоскости разреза $\text{HgS}-\text{Ga}_2\text{S}_3$.

Выпуклая резко вверх граница смены фазовых ассоциаций по длине образца и кристаллизация по центральной его части более богатых составляющей Ga_2S_3 фазовых ассоциаций указывает либо на существование горизонтальной составляющей градиента температур в образце в процессе направленной кристаллизации, направленной от периферии к центру, либо на существование градиента концентрации ртути в расплаве, направленного от центра к периферии, что ведет к понижению температуры кристаллизации боковой поверхности образца.

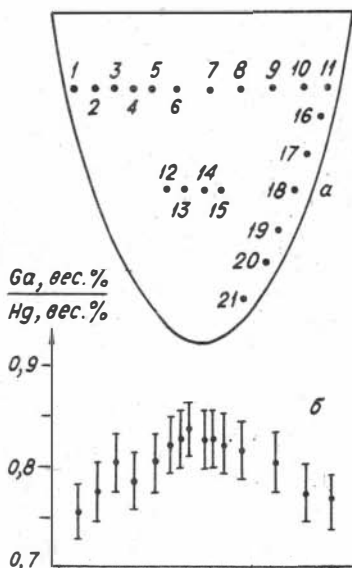


Рис.2. Расположение точек на осевом сечении образца исходного состава 43 мол.% Ga_2S_3 , в которых произведен микрорентгено-спектральный анализ (а) и распределение соотношения Ga/Hg вес.% в поперечном сечении (б).

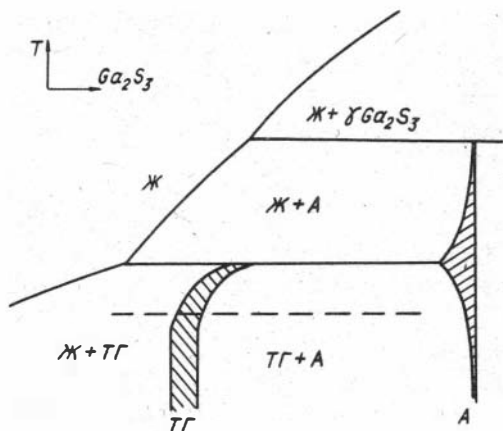


Рис.3. Схема фазовых соотношений в процессе перитектической реакции, фаза A + расплав \rightleftharpoons $HgGa_2S_4$.

Высокая упругость пара и относительное обогащение его ртутью при охлаждении в условиях градиента температур приводит к конденсации элементарной ртути в нижней части ампулы. Это приводит к дополнительному отклонению процесса кристаллизации образцов от диаграммы состояния разреза $HgS-Ga_2S_3$ и затрудняет интерпретацию результатов.

В итоге установлено изменение состава титгаллата ртути и первичной кубической фазы непосредственно вблизи температуры перитектического разложения титгаллата, не обнаруженного при изучении образцов, полученных путем спонтанной кристаллизации в безградиентных условиях. Выпадение второй фазы при охлаждении высокотемпературного титгаллата приводит к помутнению кристаллов.

Литература

1. Ильяшева Н.А., Ненашев Б.Г., Синяков И.В. Исследования в системе $Hg-Ga-S$. - В кн.: Физико-химические исследования минералообразующих систем. Новосибирск, 1982, с.23-29.
2. Бадиков В.В., Матвеев И.Н., Панютин В.Л. и др. Выращивание и оптические свойства титгаллата ртути. - Квантовая электроника, 1979, т.6, № 8, с.1807-1810.
3. Бадиков В.В., Портнов В.И., Рычик О.В., Тюлюпа А.Г. Исследование роста монокристаллов титгаллата ртути. - В кн.: Материалы для оптоэлектроники. Тез. докл. Всесоюз. конф. Ужгород, 1980, с.24-25.

4. Hahn H., Frank G., Klinger W. et al. Über ternäre chalcogenide des Aluminiums, Galliums und Indiums mit Zink, Cadmium, Quicksilber. - Anorg. Allg. Chem., 1955, Bd.279, s.241-270.

С.Н.Ненашева, Т.А.Калинина

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ РОДА СТАННИНА

Род станнина состоит, по крайней мере, из 16 представителей (табл.1) /1,2/. Десять из них имеют при обычной температуре тетрагональную структуру халькопирита, пространственная группа C_{4v} . В минералогической литературе /1,2,3/ обычно приводится для станнина формула Cu_2FeSnS_4 и отмечается, что природный станнин, как правило, содержит большое количество примесей: Zn до 11 %, In до 2,1 %, Cd до 1,5 %, Ag до 1 %, Sb до 3 %, Pb до 2 %. В то же время существуют родственные станнину минералы, в которые Zn, In, Cd, Ag, Ge входят в состав. Например, окартит - Ag_2FeSnS_4 , чернит - Cu_2CdSnS_4 , кестерит - Cu_2ZnSnS_4 (табл.1). Вероятно, примеси в станнине могут быть как за счёт механических примесей других родственных ему минералов, так и за счёт их изоморфного вхождения.

В литературе известен ряд работ по синтезу станнинов. Авторы /4/ изучали пирсинтезом разрез $CuFeS_2-CuFeSnS_4$. По их данным, станнин конгруэнтно плавится при температуре 864 ± 3 °C и имеет полиморфное превращение при 706 ± 5 °C. Мор. Г.Н./5/ изучил фазовые ассоциации внутри пятикомпонентной системы Cu-Fe-Zn-Sn-S. Автор синтезировал станнин - Cu_2FeSnS_4 , кестерит - Cu_2ZnSnS_4 , бриартит - Cu_2FeGeS_4 , установил непрерывный ряд твердых растворов между станнином и кестеритом и между бриартитом и станнином. В работе /6/ изучались станнины в гидротермальных условиях, а вопросы влияния примесей на температуры плавления или полиморфные превращения автором не рассматривались. Полученные И.Я.Некрасовым /6/ станнины, по приведенным химическим анализам, трудно отнести к какой-либо определенной разновидности. Вопрос о природе примесей в станнине, об их влиянии на его структуру не-

Минералы рода станнина

Название минерала	Формула	Структура	Литературный источник
Станнин	Cu_2FeSnS_4	тетрагонально-скаленоэдрический $T4_2m$	/I/
Гексастаннин	Cu_3FeSnS_6	дигексагонально-пирамидальный $R6_3mc$	/I/
Родостаннин	$Cu_2FeSn_3S_8$	—	/I/
Моусонит	$Cu_3(Fe, Sn)S_4$	псевдокубический	/I/
Моусонит	$Cu_6Fe_2SnS_8$	—	/6/
Станноидит	$Cu_5Fe_2SnS_8$	ромбический	/I/
Станноидит	$Cu_8Fe^{2+}Fe^{3+}SnS_{12}$	тетрагональный — $R4_2m2$	/2/
Кэстерит	Cu_2ZnSnS_4	тетрагональный — $T4_2m$	/I, 2/
Сакураит	$(Cu, Zn, Fe)_3(In, Sn)S_4$	—	/I, 2/
Окартит	Ag_2FeSnS_4	—	/I, 2/
Бриартит	$Cu_2(Fe, Zn)GeS_4$	—	/I, 2/
Чернит	Cu_2CdSnS_4	—	/I, 2/
Великиит	Cu_2HgSnS_4	—	/I/
Талкусит	$Cu_2Tl_2FeS_4$	—	/I/
Курамит	$Cu_2^{+}Cu^{2+}SnS_4$	—	/I/
Идаит	Cu_3FeS_4	гексагональный	/I/
Идаит	Cu_5FeS_6	гексагональный $R6_3/mmc$	/2/
Германит	$Cu_3(Ge, Fe)S_4$	кубический	/I/
Реньярит	$Cu_3(Fe, Ge)S_4$	тетрагональный — $R4_2m$	/I/

достаточно изучен, что и побудило нас начать изучение станнинов.

Прежде всего было решено начать синтез и исследование станнинов, в которые входят только катионы Cu, Fe, Sn. Для синтеза использовались: олово марки ОВЧ-000, с содержанием олова 99,9995 %, медь особой чистоты класса ВЗ, где сумма примесей $41 \cdot 10^{-4}$ %, железо карбонильное особо чистое класса А-2 с содержа-

Результаты экспериментального изучения синтезированных образцов

Состав образцов	После синтеза	Фазовый состав				
		Температура отжига, °С*				
		820	750	400	350	290
Cu_3Fe_2Sn	Ст+Хп		Ст+Хп	Ст+Хп	Ст+Хп	Ст+Хп
Cu_2FeSnS_4	95% Ст+Гц+Хп	Ст	Ст	Ст	98% Ст+Гц+Хп	99% Ст+Гц
$Cu_2FeSn_3S_8$	Рс+Гц+сл.Д		Рс	Рц+сл.Гц	99% Рс+сл.Д	Рс+сл.Гц
Cu_5FeSnS_8	Ст+Б+Хп		Ст+Б+Хп	Ст+Б+Хп	Сд+Б+Хп	Ст+Б+Хп
$Cu_6Fe_2SnS_8$	М+Б+Хп		М+Б+Хп	М+Б+Хп	М+Б+Хп	М+Б+Хп
Cu_2FeSnS_4 + I мол.% S	95% Ст+Гц+Хп	Ст				
Cu_2FeSnS_4 + I,4 мол.% S	Ст+Гц+Хп	Ст				
Cu_2FeSnS_4 + I,8 мол.% S	Ст+Гц+Хп	Ст				
Cu_2FeSnS_4 + 2 мол.% S	99% Ст+Гц	Ст				
Cu_2FeSnS_4 + 4 мол.% S	Ст+Гц+Хп	Ст+Гц+Хп				
Cu_2FeSnS_4 + 10 мол.% S	Ст+Гц+Хп	Ст+сл.Гц				
Cu_2FeSnS_4 + 0,5 мол.% Cu_2S	Ст					
Cu_2FeSnS_4 + I мол.% Cu_2S	Ст					
Cu_2FeSnS_4 + I,5 мол.% Cu_2S	Ст+Гц+Хп	Ст				
Cu_2FeSnS_4 + 2 мол.% Cu_2S	Ст+Гц	Ст				
Cu_2FeSnS_4 + 3 мол.% Cu_2S	Ст+Гц	Ст				
Cu_2FeSnS_4 + 0,3 мол.% Fe	Ст					
Cu_2FeSnS_4 + 0,5 мол.% Fe	Ст					
Cu_2FeSnS_4 + I	Ст+Гц	Ст+сл.Гц				
Cu_2FeSnS_4 + 0,5 мол.% SnS	Ст+сл.Гц	Ст				
Cu_2FeSnS_4 + I мол.% SnS	Ст+Гц+Хп	Ст+Гц+Хп				

Примечание: Ст - станий, Гц - герценбергит - SnS , Хп - халькопирит - $CuFeS_2$, Рс - родостаннин - $Cu_2FeSn_3S_8$, Б - борнит - Cu_5FeS_4 , Сд - станноидит - Cu_5FeSnS_8 , М - моусонит - $Cu_6Fe_2SnS_8$, Д - неидентифицированная фаза.
* Время отжига: 820° - 30-80 суток, 750° и 290° - 42 суток, 350° и 400° - 108 суток.

нием в качестве примесей только $C = 0,00016 \%$, сера ОСЧ-16-5, дополнительно обезвоженная переплавлением в вакууме.

Первоначально синтезировались Cu_2S -халькозин и герценбергит- SnS . Состав полученного халькозина контролировался термическим анализом. Обогащенный серой халькозин имеет более низкую, чем $435^\circ C$ температуру полиморфного превращения. Однородность полученного герценбергита контролировалась микроскопически. Станнин, гексастаннин, родостаннин, моусонит и станноидит синтезировались из халькозина, герценбергита, железа и серы, взятых в соответствующих соотношениях. Все образцы синтезировались при температуре около $900^\circ C$, так как температура их плавления близка к $850-870^\circ C$, затем медленно охлаждались (10° в час) с четырехсуточной выдержкой при $820^\circ C$, в дальнейшем отжигались при различных температурах.

Исследовались полученные образцы микроскопически, рентгенографически, с помощью термического анализа. Состав образцов, их фазовый состав после синтеза и после отжига при различных температурах по результатам микроскопического изучения представлены в таблице 2. Из нее видно, что однородными удалось получить собственно станнин, образцы, близкие к нему по составу, и родостаннин. Кроме того, синтезированы станноидит и моусонит, хотя и в ассоциациях с борнитом и халькопиритом. Не удалось синтезировать только гексастаннин - $Cu_3Fe_2SnS_6$.

Образцы для рентгеновской диагностики полученных фаз готовились под микроскопом. Съемку проводили в камере РКД-57,3 мм на фильтрованном Co -излучении. В табл. 3, 4 дано сравнение рентгенограмм синтезированных нами фаз с соответствующими рентгенограммами /7/ и /8/.

Обсуждение результатов

Как видно из таблицы 2, на основе станнина существует область твердых растворов. Станнин способен растворять в себе дополнительно серу (до 2 мол.%), Cu_2S (до 3 мол.%), железо (до 0,5 мол.%), SnS (до 0,5 мол.%).

Образец состава станноидита (Cu_5FeSnS_8) после синтеза состоял из станнина, борнита и γ -халькопирита. В результате отжи-

Таблица 3.

Сравнение рентгенограмм синтезированных фаз с приведенными к λ в $\lambda/7$ и $\lambda/8$

Родо- станции	Родостан- ция $\lambda/7$	Моусонит	Моусонит $\lambda/8$	Моусонит $\lambda/7$	Станноцит	Станноцит $\lambda/7$
λ d/n	λ d/n	λ d/n	λ d/n	λ d/n	λ d/n	λ d/n
4 5,90	60 5,965		20 5,37 20 4,37 10 3,80	15 5,372 15 4,379 5 3,799 10 3,504		
4 3,63 2 3,27 10 3,13	35 3,655	I 3,81 I 3,53 I 3,35 10 3,09	10 3,34 100 3,09	100 3,101 15 2,8699 20 2,6869	10 3,12	100 3,112 3 2,984 3 2,8043
1 2,98 8 2,56 2 2,36 I 2,186 2 2,099	100 3,117 20 2,9844 80 2,5850 15 2,3719	4 2,69 I 2,41	50 2,680 10 2,395 10 2,287	5 2,4019 5 2,2891 I/2 2,1082	5 2,72 3 2,48	10 2,7076 10 2,4638 3 2,4180 4 2,4088 3 2,3827
8 1,983 9 1,821 3 1,747 I 1,685 I 1,635 4 1,569 4 1,488 2 1,442 I 1,383 5 1,342 4 1,287 I 1,257 I 1,223 4 1,189 5 1,151 2 1,132 2 1,100 4 1,078 5 1,051 I 1,036 I 1,011	55 1,9896 100 1,8272 25 1,7477 7 1,6345 35 1,5766 35 1,4924 15 1,4477 8 1,3814 40 1,3460 40 1,2922 2 1,2628 3 1,2181 30 1,1935 40 1,1554 10 1,1343	6 1,623 2 1,554 2 1,345 4 1,235 2 1,205 3 1,097 3 1,035 3 0,950 2 0,910 2 0,907	1 1,790 6 1,618 10 1,547 20 1,343 30 1,232 5 1,201 20 1,034 20 0,950 20 0,908	5 1,7885 30 1,6199 8 1,5490 15 1,341 15 1,2312 4 1,201	3 2,337 I 2,191 2 2,088 3 1,985 10 1,913 3 1,848 2 1,795 I 1,769 2 1,732 3 1,665 9 1,634 3 1,562 I 1,522 2 1,487 2 1,453 2 1,413 I 1,393 4 1,377 I 1,374 4 1,342 2 1,307 2 1,282 8 1,240 I 1,210 I 1,128 6 1,106 2 1,099	I/2 2,1996 I/2 2,1218 2 2,0056 I 1,9982 70 1,9085 40 1,9022 I/2 1,863 2 1,7989 I 1,7692 I 1,7405 I/2 1,6656 25 1,6314 7 1,5566 I 1,5116 2 1,5062 3 1,4816 2 1,4547 I/2 1,4202 2 1,3878 2 1,3806 I 1,3690 10 1,3449 I/2 1,3066 I/2 1,297 20 1,2382 2 1,2095 4 1,2048 I 1,1210 15 1,1031 25 1,0995
4 0,996 2 0,962 2 0,931 4 0,912 2 0,909						

Таблица 4

Сравнение рентгенограмм синтезированного нами станнина
с приведёнными в /7/ и /8/

Станнин синтетический			Станнин природный						Станнин, синтезированный авторами Ст-2-750				
кубический /7/			тетрагональный /7/			Из San Jose Mine /7/			Из San Jose Mine /8/				
∇	d/n	hkl	∇	d/n	hkl	∇	d/n	hkl	∇	d/n	hkl	∇	d/n
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
20	5,416	0,02	6	5,370	002	3	5,365		5	5,37	002	I	5,33
			4	5,29	-				5	4,85	011	2	4,90
10	3,833	022	6	3,859	110	3	3,848					2	3,81
												I	3,44
100	3,128	222	100	3,132	112	100	3,131		100	3,12	112	10	3,128
			15	2,7269	020	8	2,7251		30	2,71	020 004		
35	2,7104	004	6	2,6860	004	5	2,6856					4	2,72
			6	2,4323	022	3	2,4281		5	2,46	022	3	2,42
			2	2,3054					5	2,38	121	3	2,37
6	2,1973	224											
			3	2,2036	114	2	2,2029		5	2,21	114	2	2,209
			35	1,9287	220	25	1,9266						

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	I2	I3	I4
95	I,9I50	044	55	I,9I32	024	30	I,9I35		70	I,922	024	10	I,9I0
												I	I,840
			2	I,8I3I	222	I	I,8I24					2	I,784
3	I,7I43	026	I	I,7257	I30	I	I,724I						
75	I,6347	226	35	I,6426	I32	20	I,64II		40	I,642	I32	7	I,638
			15	I,6235	II6	10	I,6236		30	I,626	033,II6	6	I,6I8
10	I,5647	444	7	I,5664	224	3	I,5653		10	I,570	224	4	I,562
2	I,5033	046										1	I,495
3	I,449I	246	2	I,4509	I34	I	I,4480						
												2	I,384
			7	I,3639	040	3	I,36I7		20	I,368	040	4	I,360
20	I,3552	008	3	I,34I5	008	2	I,3422		20	I,347	008	4	I,335
			I	I,32I0	042								
3	I,3I39	028	I	I,3II9	226							I	I,308
2	I,2769	228											
		066	10	I,250I	332	5	I,2490					2	I,263
40	I,2429	266	15	I,24I9	I36	7	I,24I7		30	I,245	I43,I36	4	I,246
			2	I,2208	240	I	I,2I8I					6	I,238
10	I,2II7	048	2	I,2I56	044							2	I,2I4
			2	I,2039	028	I	I,2065					2	I,199
2	I,1823	248										I	I,182
I	I,1554	466	I/2	I,1588	334							I	I,154
												I	I,140

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
												I	I, I2I
			I5	I, I00	244	7	I, I096		30	I, I14	244		
45	I, I058	448	8	I, I0I4	228	3	I, I0I4		10	I, I05	228	6	I, I07
												5	I, 098
												I	I, 082
												I	I, 073
												I	I, 06I
									20	I, 048	343, 053	3	I, 047
									10	I, 037	I. I. I0	3	I, 040
												4	I, 032
									5	0, 967	440	2	0, 969
												2	0, 963
									10	0, 958	048, 442	3	0, 955
												I	0, 952
									20	0, 92I	I56, 255	3	0, 920
									20	0, 9I4	I. 3. I0	3	0, 9I68
											060	I	0, 9I45
									30	0, 863	064		
									30	0, 852	446		
											0. 2. I2		
									20	0, 83I	453, 356		

га при 400 °С в образце появилась новая фаза, рентгенограмма которой соответствует станноидиту. Эта фаза появилась там, где в образце после синтеза была эвтектикоподобная структура станнина и γ -халькопирита, причем количество станнина и γ -халькопирита заметно уменьшилось, тогда как количество борнита не изменилось, т.е., вероятно, станноидит образовался в результате взаимодействия станнина с γ -халькопиритом. В образцах этого же состава, отжигавшихся при 290 и 350 °С, отмечен тот же процесс, но станноидита значительно меньше, при 750 °С его нет. В работе /7/ говорится о разложении станноидита при температуре выше 400 °С. Наши исследования подтверждают это положение.

Образец состава моусонита ($\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{SnS}_8$) в шлифе имеет очень тонкую структуру прорастания и состоит из моусонита, борнита и γ -халькопирита. Отжиг не изменил количества фаз, но структура образцов, отожженных при 400, 750 °С, значительно мельче, чем отожженных при 350 и 290°, это указывает, что более оптимальная температура отжига 350°. Поскольку процесс гомогенизации идет в твердом состоянии, т.е. только за счет диффузии в твердой фазе, время отжига должно быть большим, мы предполагаем, что отжиг в течение 108 суток недостаточен. В дальнейшем будет проведен дополнительный отжиг.

Образец состава гексстаннина абсолютно не изменился при термической обработке. Вероятно, нужно искать какие-то другие пути его синтеза.

Литература

1. Strunz H. Mineralogischen Tabellen. Leipzig, 1970, s.116-118.
2. Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра, 1983, с.106-108.
3. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: ИЛ, 1962, с.531-543.
4. Bernhard H.J. Untersuchungen in pseudobinaren System Stannin-Kupfer-Kies. Neues Jahrb. Miner. Monatch, 1972, N 12, s.553-556.
5. Moh G.H. Tin-Containing mineral Systems. Chem. Erde, 1975, Bd.34, s.1-61.

6. Некрасов И.Я. Фазовые соотношения в олово-содержащих системах. М.: Наука, 1976, с.145-179.

7. Ohtsuki T., Kitakaze A., Sugaki A. Synthetic minerals with quaternary components in the system Cu-Fe-Sn-S. - In: The Science Reportes of the Tohoku University, 1980, Ser.III,v.XIV, N 3, p.269-282.

8. ASTM Powder Diffraction File, nogarnic materials, 18-445; 11-62; Philadelphia 1946-1969.

А.А.Годовиков, Р.Г.Куряева

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Al И Ga
СО СТЕКЛООБРАЗНЫМ As_2S_3

Исследование вхождения Al и Ga в стеклообразный As_2S_3 /1/ показало, что их предельное содержание не соответствует ряду растворимости, построенному на основании величин приведенных силовых характеристик связей. Такое отклонение легко понять, если предположить, что в стекле образуются не только связи Al-S и Ga-S, но и Al-As и Ga-As. Для проверки этого предположения был проведен термический, рентгенографический и микроскопический анализ образцов стекол с добавками Al и Ga и измерена их плотность.

Для синтеза стекол использовали Al марки ЧДА (99,99 %), Ga марки ГЛ-0 (99,999 %) и синтетический As_2S_3 . Ga перед синтезом промывали спиртом и высушивали; Al на несколько секунд опускали в разбавленную азотную кислоту (1:1), чтобы удалить окисную пленку, промывали дистиллированной водой, затем спиртом, высушивали и, по возможности, быстрее взвешивали.

Учитывая способность металлического Al вступать в реакцию с кварцем, стекла с Al синтезировали в течение длительного времени при температуре $450^{\circ}C^*$, затем температуру повышали до $850^{\circ}C$ для

* Заметный рост количества кремния, выделившегося по реакции $4Al + 3SiO_2 = 2Al_2O_3 + 3Si$, наблюдался при температуре выше $525^{\circ}C$ /2/.

лучшей гомогенизации расплава. В конце синтеза расплав выдерживали при температуре 600 °С в течение суток, чтобы обеспечить всем образцам одинаковую термическую историю, и ампулу охлаждали зажимкой на воздухе. При таком режиме синтеза стекло не прилипло к кварцу, хотя ампула в средней и верхней части была покрыта желтоватым налетом. Подобный режим синтеза использовался и для стекол, легированных Ga.

Термический анализ проводили методом ПТА /3/, в качестве реперных веществ использовали олово (точка плавления 231,9 °С) и висмут (точка плавления 271,1 °С). Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания в толуоле и спирте. Для микроскопического изучения стекол использовали микроскопы ПОЛАМ-Р-3И2 и универсальный микроскоп "MeF" фирмы Reichert. Образцы исследовали при увеличении 300-600 крат. Для диагностического травления использовали стандартный набор минеральных кислот, H₂O и травитель 1ч H₂O₂, 3ч H₂SO₄ и 1ч H₂O.

Из литературных данных /4/ и на основании наших исследований /5/ можно заключить, что для сохранения непрерывной и гомогенной структуры стекла число связей As-As, вызванных уменьшением содержания серы в стекле, должно быть ограниченным. Повышенная концентрация связей As-As выше, чем в стекле состава As₂S₂,67, приводит к фазовому разделению стекол и выделению кристаллической фазы, близкой по составу к As₄S₄. Аналогичное явление наблюдалось для стекол со Sb /5/, состава As₂S₃Sb_{0,25} = 0,125Sb₂S₃·As₂S_{2,625} и с большим содержанием Sb.

Если считать, что Al при растворении в стекле образует только структурные единицы на основе Al₂S₃, то по аналогии со сказанным выше, по крайней мере для состава As₂S₃Al_{0,25}, следовало бы ожидать выделения кристаллической сульфидно-мышьяковой фазы. Однако на термограммах стекол, вплоть до состава As₂S₃Al_{0,33}, не появляется группа эффектов в области 300 °С, свидетельствующая о выделении такой фазы (рис.1).

Все стекла, содержащие Al, начиная с малых концентраций, по-видимому, микронеоднородны, поскольку термограмма показывает наличие по крайней мере двух эндотермических эффектов, обусловленных размягчением стекла. Для многих образцов стекол характерно наличие экзотермического эффекта в области 460-470°, очевидно, свидетельствующего о кристаллизации стекла.

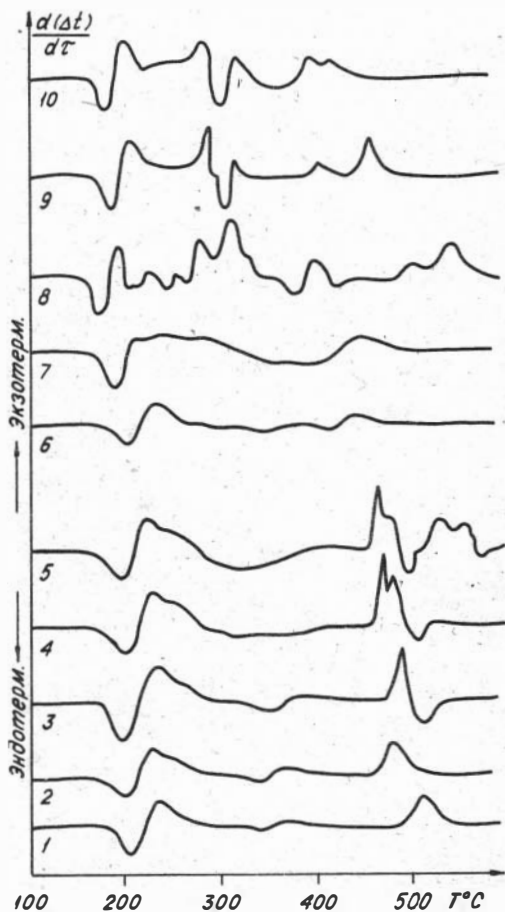


Рис. 1. Термограммы образцов стекол состава: 1) $As_2S_3Al_{0,1}$; 2) $As_2S_3Al_{0,11}$; 3) $Al_2S_3Al_{0,14}$; 4) $As_2S_3Al_{0,166}$; 5) $As_2S_3Al_{0,25}$; 6) $As_2S_3Ga_{0,1}$; 7) $As_2S_3Ga_{0,11}$; 8) $As_2S_3Ga_{0,14}$; 9) $As_2S_3Ga_{0,166}$; 10) $As_2S_3Ga_{0,2}$.

На дебаэграммах образцов всех составов не обнаружено линий, характерных для соединений системы As-S. Следует также отметить, что при содержании Al больше 3 ат. % стекла становятся непрозрачными и более светлыми. Вероятно, помутнение связано с выделением мелкодисперсной фазы, хотя ни рентгеновский, ни термический анализ не показывает таковой.

Микроскопические исследования шлифов свежеприготовленных сплавов, содержащих 3,2 и 4,8 ат. % Al, даже при увеличении 600 крат не показали присутствия второй фазы. Травление разбавленной и концентрированной HCl и HNO_3 , а также 40 %-ным раствором NaOH не выявило включений. Однако, на протравленном щелочью образце, содержащем 6 ат. % Al,

при том же увеличении можно было увидеть и вторую фазу в виде очень мелких зерен с более высокой отражательной способностью. Размытые линии появля-

ются на дебаеграмме образцов, также содержащих 6 ат.% Al, которые к тому же гидролизуются влагой воздуха, что свидетельствует о присутствии Al_2S_3 . Все сказанное говорит в пользу того, что в стекле нет сульфидно-мышьяковой фазы, содержащей связи As-As, а избыточный As взаимодействует с Al с образованием связей Al-As.

Концентрационные зависимости плотности подтверждают высказанное предположение. Как видно из рис.2, аддитивные значения плотностей, рассчитанные с участием структурных единиц на основе AlAs, ближе к экспериментальным. Заметные различия в значениях экспериментальной и аддитивной плотности стекол, начиная с 3 ат.% Al, вероятно, объясняются выделением мелкодисперсной фазы Al_2S_3 , возможно, аморфной, и разрыхлением стекла за счет фазовых границ.

Стекла, содержащие Ga, имеют несколько эффектов размягчения, свидетельствующих о их неоднородности. Такое поведение связано с различием характера вновь образующихся связей и связи As-S. Для образца, содержащего 3 ат.% Ga, появляется экзотермический эффект в области 276-285 °C, который сохраняется и при большем содержании Ga. Эффект был отнесен к кристаллизации стекла. Начиная с концентрации ~ 2 ат.% Ga, рентгенофазовый и

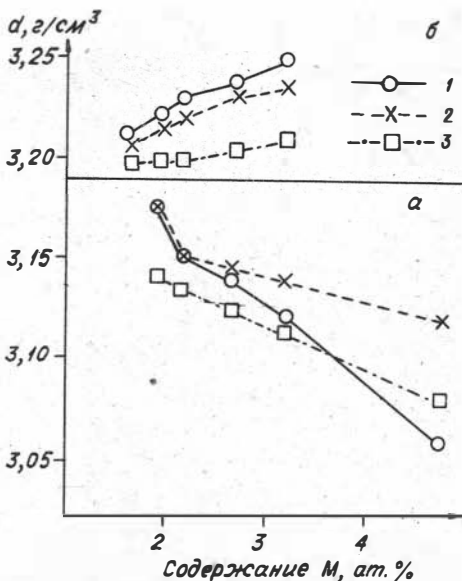


Рис.2. Изменение плотности стекол состава $As_2S_3M_x$ в зависимости от содержания металла в стекле: а) $As_2S_3Al_x$; б) $As_2S_3Ga_x$. 1 - экспериментальные значения, 2 - аддитивные значения, рассчитанные с учетом присутствия MAS, 3 - аддитивные значения, не учитывающие присутствия MAS.

микроскопический анализы образцов стекол показывают присутствие кристаллической фазы Ga_2S_3 .

Для стекла, содержащего 3 ат. % Ga, на термограмме наблюдается эндотермический эффект $293^\circ C$, который можно отнести за счет появления сульфидно-мышьяковой фазы /6/. Появление этого эффекта свидетельствует о том, что Ga ведет себя при растворении в As_2S_3 несколько иначе, чем Al. Энергетическая выгода образования связей Ga-As ($E_{Ga-As} = 36-51$ ккал/моль) и As-As ($E_{As-As} = 46$ ккал/моль) приблизительно одинакова и поэтому в стекле могут существовать и те и другие связи.

В отличие от стекол с Al экспериментальная кривая зависимости плотности от содержания Ga в стекле с учетом структурных единиц на основе GaAs идет параллельно аддитивной, так как возможное расхождение кривых для составов, содержащих более 2 ат. % Ga, из-за образования фазовых границ, вероятно, компенсируется увеличением плотности по мере образования кристаллического Ga_2S_3 .

Таким образом, на основании результатов термического, рентгенографического и микроскопического анализов, подтвержденных данными измерения плотности, установлена возможность существования в стеклах, содержащих Al и Ga, не только связей Al-S и Ga-S, но и связей Al-As и Ga-As.

Литература

1. Годовиков А.А., Куряева Р.Г. Особенности расчета приведенных силовых характеристик для сульфидов р-элементов III группы. - В кн.: Физико-химические исследования минералообразующих систем. Новосибирск, 1982, с.12-14.

2. Гершинский А.Е., Хороменко А.А., Чернов Е.И. Исследование кинетики взаимодействия пленок Al и SiO_2 . - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1976, т.12, № 4, с.627-629.

3: Алабужев Б.А. Установка дифференциального и производного термического анализа. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969 гг.). Новосибирск, 1969, с.168-171.

4. Maruno S., Noda M. Microstructure of glasses in the system As_2S_x with $x < 3$. - J.Non-Cryst. Solids, 1972, v.7, N 1, p.1-11.

5. Годовиков А.А., Куряева Р.Г. Свойства и структура сульфидно-мышьяковых стекол.

фидно-мышьяковых стекол на основе As_2S_3 с добавками различных элементов. - Физика и химия стекла, 1983, т.9, № 4, с.502-509.

6. Федорова Ж.Н., Эпова Е.И. Термографическое исследование системы $As-S$. - В кн.: Исследование по экспериментальной минералогии. Новосибирск, 1978, с.12-18.

Р.Г.Курьева

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТЕКЛООБРАЗНОГО As_2S_3 С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Ранее нами /1,2/ было показано, что способность р-элементов к взаимодействию со стеклообразным As_2S_3 в значительной степени определяется характером химической связи во вновь образующихся соединениях. При этом степень вхождения элементарных веществ в As_2S_3 тем больше, чем ближе связь во вновь образующихся соединениях по степени ионности (ковалентности) и "металличности" к связи $As-S$. С целью проведения такого же исследования для d-элементов были синтезированы стекла и стеклокристаллические сплавы, содержащие металлы дополнительных подгрупп I-VIII групп периодической системы.

Для синтеза использовались синтетический As_2S_3 и металлы марки ОСЧ, содержащие не менее 99,99 % основного вещества, иногда 99,999 %. Поскольку большинство металлов бывает покрыто окисной пленкой, то перед взвешиванием их поверхность протравливалась кислотой (HCl или HNO_3 , в зависимости от индивидуальных свойств металла), затем последовательно промывалась водой, спиртом и высушивалась.

Синтез проводился при температуре 850-950 °С в печах с качающимися контейнерами и с последующей закалкой на воздухе.

После синтеза образцы исследовались на гомогенность, для чего проводили микроскопический, рентгеновский и термический анализ полученных стекол, и таким образом ориентировочно было определено предельное содержание металлов в As_2S_3 без нарушения гомогенности.

Предельное содержание металлов в As_2S_3
и приведенные силовые характеристики связей ($\gamma_{орб}$)

Металл (М)	$\gamma_{орб}$ элемента	Соединение, образующееся в результате взаимодействия М с As_2S_3	Структурный тип полученных соединений	Координационное число М в стекле /2/	Число "посеторонних" электронов, удерживаемых М	Образованная связь	$\gamma_{орб}$ связи	Предельное содержание М в As_2S_3 , ат. %
As	1,06	As_2S_3	As_2S_3	3	3	As-S	0,28	
Ag	1,01	As_3AgS_3 $AgAsS_2$		Ag 2-2,2 Ag 3'	3-3,5 3	Ag-S	0,30-0,34 0,28	~20 /4/
Cu	1,03	Cu_3AsS_4	ZnS	Cu 4 As 4	7 3	Cu-S As-S	0,47	~1,5
V	0,46	Смесь сульфидов			3-5	V-S	0,48-0,54	~2,0
Cr	0,67	Cr_2S_3		4	5	Cr-S	0,50	~1,3
Mo	0,78	MoS_2	MoS_2	4(6)	4(8)	Mo-S	0,44(0,54)	<1,5
W	0,57	WS_2	MoS_2	4(6)	4(8)	W-S	0,49(0,56)	<1,2
Zr	0,29	ZrS_2	CdI_2	4(6)	4(8)	Zr-S	0,56(0,60)	<1,3
Nb	0,71	Смесь сульфидов						~1,0
Ti	0,26	TiS_2	CdI_2	4(6)	4(8)	Ti-S	0,57(0,60)	<0,8
Ta	0,10	Смесь сульфидов		4(6)	4(8)	Ta-S	0,61(0,62)	
Zn	0,09	ZnS	ZnS	4	6	Zn-S	0,62	~1,5
Hg	-0,17	HgS	ZnS NaCl	4 6(3)	6 4	Hg-S	0,667	
Cd	-0,23	CdS	ZnS	4	6	Cd-S	0,67	~5 /3/
Hf	-0,43	HfS_2	CdI_2	4(6)	4(8)	Hf-S	0,74(0,69)	<0,8
Mn	-0,76	MnS	NaCl	6(3)	4	Mn-S	0,82	~2
Pt	1,75	$PtAs_2$	ZnS	4	6	Mn-S	0,76	
		PtS_2	FeS_2 CdI_2	4(6)	4(8)	Pt-S	0,41(0,19)	<0,9
Ni	1,12	NiS NiS_2 NiAs $NiAs_2$	NiAs FeS_2 NiAs					<0,8
Fe	0,47	FeS FeS_2	FeS_2 NiAs FeS_2					<0,6

В случае превышения предельной концентрации вводимого металла и нарушения гомогенности стекла, которое проявлялось в форме выделения кристаллической фазы или в образовании двух стеклообразных фаз - ликвиции, фазы исследовались рентгенографически, причем образец брался непосредственно из шлифа. Соединения, образующиеся при взаимодействии As_2S_3 с металлами, по данным рентгенофазового анализа, представлены в табл. I.

Однако структурные единицы в стекле могут не соответствовать соединениям, приведенным в таблице. Для выяснения этого вопроса были привлечены другие силовые характеристики, так называемые силовые усилия "катионов" ($\gamma_{r^{n+} орб} / КЧ$). $\gamma_{r^{n+} орб} = I_n / r^{n+} орб$, где I_n - потенциал ионизации n-го электрона, $r^{n+} орб$ - орбитальный радиус иона с зарядом $n^+ / 5,6/$.

Поскольку связи в сульфиде преимущественно ковалентного характера, то понятие "катион" в данном случае условное. Величина $\chi_{\text{г}^{\text{n}+}}^{\text{орб}}/\text{КЧ}$ характеризует акцепторные свойства вещества. "Катион", $\chi_{\text{г}^{\text{n}+}}^{\text{орб}}/\text{КЧ}$ имеющий большее значение, проявляет акцепторные свойства, меньшее - играет роль донора электронов.

Сопоставляя значения $\chi_{\text{г}^{\text{n}+}}^{\text{орб}}/\text{КЧ}$ (табл.2) с экспериментальными результатами, полученными ранее [1,2], можно сказать следующее.

"Катионы", силовые усилия которых меньше, чем у мышьяка, образуют при взаимодействии с As_2S_3 тройные соединения (Pb^{2+} , Tl^{1+} , Cu^{1+} , Ag^{1+} , Sn^{2+}). Это типичные "катионы" мышьяковых сульфоселей.

Далее идут "катионы", имеющие близкие, но несколько меньшие значения величин $\chi_{\text{г}^{\text{n}+}}^{\text{орб}}/\text{КЧ}$ (Sb^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+}). Энергетическая выгода образования тиосолей с участием этих "катионов" невелика и близка к образованию смеси простых сульфидов. Это может приводить в определенных условиях к образованию тройных соединений, а при других - к распаду их на простые сульфиды.

Затем по соотношению величин силовых усилий "катионов" идут Zn^{2+} и Sn^{4+} , имеющие $\chi_{\text{г}^{\text{n}+}}^{\text{орб}}/\text{КЧ}$ несколько больше, чем As^{3+} и образующие простые сульфиды. И наконец Ga^{3+} , Al^{3+} , Ge^{4+} и Si^{4+} , имеющие $\chi_{\text{г}^{\text{n}+}}^{\text{орб}}/\text{КЧ}$ значительно больше, чем у As^{3+} . Такое соотношение, очевидно, может приводить к тому, что эти "катионы" уже

Таблица 2
Величины силовых усилий
полновалентных
и неполновалентных
катионов ($\chi_{\text{г}^{\text{n}+}}^{\text{орб}}$)

Катионы	$\chi_{\text{г}^{\text{n}+}}^{\text{орб}}$	КЧ	$\chi_{\text{г}^{\text{n}+}}^{\text{орб}}/\text{КЧ}$
Tl ¹⁺	5,8	2	2,9
Sn ²⁺	14,6	6(3)	2,4(4,8)
Pb ²⁺	15,2	6(3)	2,5(5,0)
Cu ¹⁺	24,8	4(2)	6,2(12,4)
Ag ¹⁺	14,1	2	7,05
Hg ²⁺	31,0	4(6)	7,7(5,2)
Cd ²⁺	33,3	4	8,3
Sb ³⁺	25,6	3	8,9
Bi ³⁺	27,4	3	9,1
Mn ²⁺	40,3	4	10,1
As ³⁺	34,3	3	11,4
In ³⁺	58,2	4(6)	14,5(9,7)
Zn ²⁺	61,3	4	15,3
Sn ⁴⁺	101,3	4(6)	25,3(16,9)
Ga ³⁺	111,2	4	27,8
Al ³⁺	128,7	4	32,2
Ge ⁴⁺	175,1	4	43,8
Si ⁴⁺	225,6	4	56,4

сами могут притягивать электроны As , что приводит к образованию структурных единиц на основе $AlAs$, $GaAs$, $GeAs_2$, $SiAs$ и т.д. Из всех приведенных в таблице 2 катионов исключение составляет In^{3+} . Полученное соединение $InAs_2S_4$, очевидно, можно представить как сложный сульфид $InS \cdot As_2S_3$. Соединение InS кристаллизуется в гексагональной слоистой структуре, где каждый атом In окружен тетраэдром из одного атома In и трех атомов серы, т.е. InS характеризуется кластерной связью между атомами металла /7/. Появлением металлической компоненты связи, вероятно, можно объяснить малое вхождение In в As_2S_3 , несмотря на образование тройного соединения, как и соединений типа FeS_2 и $NiAs$, полученных при взаимодействии Fe , Ni и Pt с As_2S_3 .

Как видно из табл. I, именно эти элементы меньше всех остальных входят в As_2S_3 . Причем, скорее всего названные сульфиды не входят органически в сетку стекла, а находятся в мелкодисперсном кристаллическом состоянии.

Для остальных сульфидов d -элементов были рассчитаны приведенные силовые характеристики связей $M-S$ /I-2/ и построен ряд в порядке удаления их от As_2S_3 , который должен был характеризовать степень вхождения соответствующих d -элементов в стеклообразный As_2S_3 , табл. I.

Однако экспериментальная проверка этого ряда показала, что вхождение Cd , Hg и Mn не соответствует приведенным силовым характеристикам связей $M-S$, табл. I. На основании величин силовых усилий "катионов" это объясняется образованием промежуточных тройных соединений. Одно из таких соединений с участием марганца обнаружено в халькогенидной системе Sb_2Te_3-MnTe ($MnSb_2Te_4$) /8/. На существенную роль образования метастабильных соединений с участием всех трех компонентов при синтезе гомогенного стекла указывалось и ранее /9,10/.

Таким образом, на основании величин силовых усилий "катионов" можно сказать, в каком виде данные элементы будут находиться в стекле; а о том, будут ли вновь образовавшиеся структурные единицы входить органически в сетку стекла и в каком количестве, можно судить по приведенным силовым характеристикам $\bar{y}_{орг}$, которые характеризуют степень ионности (ковалентности) связей, образовавшихся структурных группировок.

Литература

1. Годовиков А.А., Куряева Р.Г. Влияние добавок р-элементов на свойства стеклообразного As_2S_3 . - В кн.: Исследование физических свойств и состава синтетических минералов и монокристаллов. Новосибирск, 1981, с.4-13.

2. Годовиков А.А., Куряева Р.Г. Свойства и структура сульфидно-мышьяковых стекол на основе As_2S_3 с добавками различных элементов. - Физика и химия стекла, 1983, т.9, № 4, с.502-509.

3. Полтавцев Ю.Г., Захаров В.П., Герасименко В.С. и др. Структура стекол на основе As_2S_3 . Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1975, т.11, № 7, с.1188-1191.

4. Maruno S., Noda M., Kondo Y., Yamada T. Electrical properties of As_2S_3 -Ag glasses. - Jap.J.Appl.Phys., 1972, v.11, N 1, p.116-117.

5. Годовиков А.А. Химические основы систематики минералов. М.: Недра, 1979. 300 с.

6. Годовиков А.А. Кристаллохимия простых веществ. Новосибирск: Наука, 1979. 178 с.

7. Shubert K., Dörre E., Günzel E. Crystalle - Chemisch Ergebnisse an Phasen aus B-Elementen. - Naturwissenschaften, 1954, Jg.41, s.448.

8. Аджирова Р.С., Рустамов П.Т., Алиев И.И., Сафаров М.Т. Система Sb_2Te_3 - $MnTe$. - Ж. неорганической химии, 1982, т.27, № 6, с.1608-1610.

9. Моллер Р.Л. Химия твердого тела и стеклообразное состояние. - В кн.: Химия твердого тела. Л.: ЛГУ, 1965, с.1-63.

10. Борисова З.У. О взаимодействии металлов с халькогенидными стеклами. - В кн.: Структура, физико-химические свойства и применение некристаллических полупроводников. Кишинев, 1980, с.159-160.

В.В.Гуров, Ж.Н.Фёдорова
ОПТИКО-ТЕНЗОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРА
НАД As_2S_3 И As_4S_4

Сульфиды мышьяка представляют интерес как материалы для ИК-оптики. Они обладают высокой летучестью, поэтому для синтеза, отжига и других технологических операций необходимы сведения о давлении и молекулярном составе насыщенных паров. В литературе /1-3/ имеются противоречивые сведения о молекулярном составе пара над As_2S_3 . Для выяснения характера испарения As_2S_3 нами были измерены оптические свойства паров на высокотемпературной двухлучевой спектрофотометрической установке, схема которой приведена в работе /4/. Были измерены зависимости оптической плотности пара от длины волны (в интервале 390-750 нм) и температуры (553-983 К). Так как данных по коэффициентам светопоглощения молекул, составляющих пар над As_2S_3 , в литературе нет, для проведения сравнительного анализа были измерены в аналогичных условиях характеристики пара над As_4S_4 .

Спектры паров над As_2S_3 и As_4S_4 весьма похожи и представляют собой широкие полосы поглощения с максимумами, находящимися за пределами рабочего интервала, в ультрафиолетовой области. При минимальных температурах эксперимента спектр паров над As_2S_3 осложнен слабозапрещенными полосами поглощения в области 470-500 нм. Зависимости оптических плотностей ($D_{\text{опт}}$) от температуры (Т) при двух длинах волн приведены на рис.1. На основании данных по давлению пара As_2S_3 и As_4S_4 /5,6/ и полученных зависимостей $D_{\text{опт}}$ от Т были рассчитаны их суммарные коэффициенты светопоглощения. Для пара As_4S_4 они соответственно равны $K_{410} = 4,083 \pm 0,095$ (640-709К), $K_{430} = 2,478 \pm 0,115$ (640-751 К). Слабая зависимость суммарного коэффициента светопоглощения As_4S_4 от температуры в интервале 640-751 К (рис.2) служит подтверждением отсутствия заметных процессов диссоциации и полимеризации в газовой фазе. Суммарный коэффициент поглощения пара над As_2S_3 напротив, является функцией температуры, причем линейная зависимость сохраняется лишь до 643 К. Изменение характера зависимости указывает на то, что в системе при повышении Т, очевидно, существенно изменяется молекулярный состав пара, поэтому экстраполировать данные (в частности, масс-спектрометрические), полученные для пара над твердым As_2S_3 , в область более высоких температур нельзя.

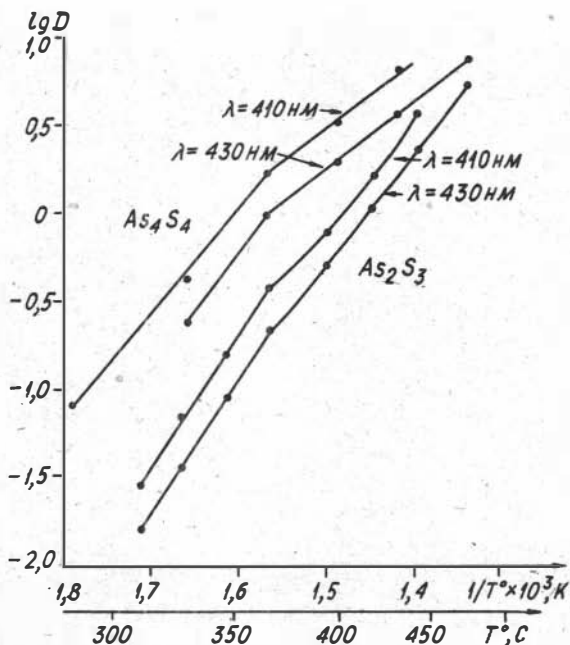


Рис. I. Зависимость логарифма оптической плотности (приведённой к 100 мм оптического пути) от температуры для паров над As_2S_3 и As_4S_4 при длинах волн 410 и 430 нм.

Для его оценки были определены средние молекулярные веса насыщенного пара, которые при температурах 684 и 740 К оказались равными 395 и 298 соответственно. Средний молекулярный вес, рассчитанный для пара, состоящего из молекул As_4S_4 и серы (с учётом полимеризации), при температуре 740 К равен 289, что близко к полученной экспериментальной величине. Однако при температуре 684 К указанную плотность пара нельзя объяснить только наличием полимеров серы и As_nS_n ($n = 1, 2, 3, 4$), как предполагается в работе /7/. Возможным объяснением могло бы быть наличие в паре более тяжёлых молекул.

В литературе /8/ имеются сведения о наличии в паре As_2S_3 молекул As_4S_6 . В дальнейших работах /1-3/, посвящённых масс-

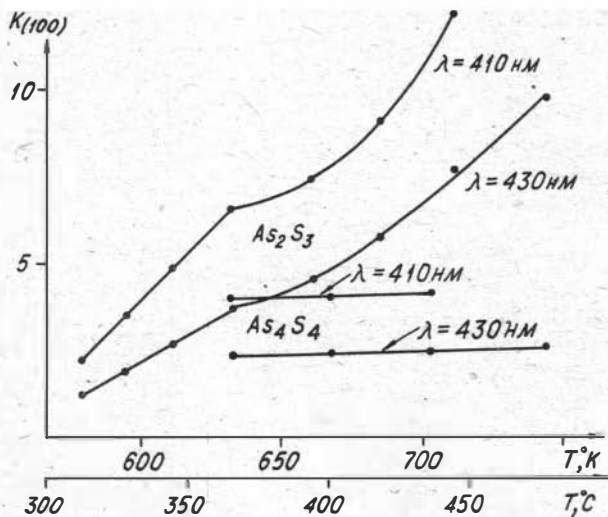


Рис. 2. Зависимость суммарных коэффициентов поглощения паров над As_2S_3 и As_4S_4 при длинах волн 410 и 430 нм.

спектрометрическим исследованиям пара над As_2S_3 , эти полимеры не были обнаружены. К сожалению, авторы не приводят в статьях анализа возможности диссоциаций молекул As_4S_6 под действием ионизирующего напряжения.

Данные по плотностям пара As_2S_3 , приведенные в работе /9/, также указывают на отсутствие в паре заметных количеств тяжелых молекул. Однако эти измерения были проведены для ненасыщенного пара и, кроме того, при более высоких температурах (937–1073 К). На этом основании их нельзя рассматривать как убедительное доказательство отсутствия тяжелых молекул. Поэтому, учитывая величину среднего молекулярного веса, полученного для 684 К, мы допускаем наличие в паре над As_2S_3 в интервале температур 580–640 К молекул As_4S_6 .

Итак, в данной работе получены следующие результаты:

I. Определены значения коэффициентов поглощения пара над As_4S_4 при длинах волн 410 и 430 нм в интервале 640–751 К: $K_{410} = 4,083 \pm 0,095$ (640–709 К), $K_{430} = 2,478 \pm 0,115$ (640–751 К).

Зависимостью K от температуры в этом интервале можно пренебречь.

2. Установлено, что коэффициенты поглощения пара над As_2S_3 для $\lambda = 410$ и 430 нм в интервале $583-753$ К являются функцией температуры. При $T = 643$ К изменяется характер их температурной зависимости $K(\lambda) = f(T)$, поэтому данные, полученные для низких температур, нельзя экстраполировать в область высоких.

3. Измерения величин среднего молекулярного веса пара указывают на возможность нахождения в паре низких T молекул As_4S_6 .

Литература

1. Пашинкин А.С., Малкова А.С., Червонный А.Д. Термодинамика испарения As_2S_3 . Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1976, т.12, № 5. 814 с.

2. Пашинкин А.С., Молодых А.Д., Белоусов В.И. и др. Состав пара As_2S_3 . - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1974, т.10, № 9. 1600 с.

3. Faure F.M., Mitchell M.G., Bartlett R.M. Vapor Pressure Study of Arsenic Trisulfide. - In.: High. Temperature Sci., 1972, v.5, N 2, p.128.

4. Годовиков А.А., Фёдорова Ж.Н., Гуров В.В. Исследование летучих компонентов в системах, содержащих серу и мышьяк. - В кн.: Экспериментальные исследования сульфидных и силикатных систем. Новосибирск, 1981, с.26-32.

5. Устюгов Г.П., Кудрявцев А.А., Куадже Б.М. Давление насыщенного пара сульфидов мышьяка. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1968, т.4, № 8. 1338 с.

6. Strathdee V.A., Pidgeon L.M. Thermal decomposition and Vapor Pressure measurements on Arsenopyrite and Arsenical Ore. - Canad. Min. Metal. Bull., 1961, v.54, N 596. 883 p.

7. Новосёлова А.В., Пашинкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. М.: Наука, 1978. 79 с.

8. Lu C.S., Donohue G. An Electron Diffraction Investigation of Sulfure Nitride, Arsenic Disulfide (Realgar), Arsenic Trisulfide (Orpiment) and Sulfur. - Am. Chem. Soc., 1944, N 5, с.66. p.818.

9. Куадже Б.М., Устюгов Г.П., Кудрявцев А.А. Определение давления пара над As_2S_3 . Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, вып. 59, 1968. 29 с.

Г.Р. Колонин

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ГИДРОСУЛЬФИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУДООБРАЗУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ

К настоящему времени концепция переноса рудообразующих металлов растворами в форме комплексных соединений приобрела достаточно серьёзное экспериментальное и теоретическое обоснование. Однако большинство данных относится к гидроксо- и хлорокомплексам, а широко обсуждавшиеся в геохимической литературе шестидесятых годов гидросульфидные комплексы остались почти на том же уровне изученности. Вместе с тем для получения представительной совокупности всех форм данного элемента, находящихся в растворе в равновесии с рудными минералами, и оценки их относительной роли в рудообразовании необходимо знать константы устойчивости всех потенциально важных типов комплексов.

При отсутствии прямых экспериментальных данных в термодинамике часто прибегают к различным оценочным, расчётным методам. В своё время этому вопросу были посвящены монография М.Х. Карапетянца /1/, значительная часть книги Р.П. Рафальского /2/, а конкретными примерами подобного подхода при изучении комплексобразования могут служить работы /3-7/. В настоящей статье делается попытка использовать некоторые соображения теоретического характера для оценки относительной устойчивости гидросульфидных комплексов различных металлов и влияния на них температуры.

В качестве фактической основы нами были использованы экспериментальные по своей сущности величины произведений активности сульфидов рудообразующих металлов, взятые из справочника /3/, а также константы ряда гидросульфидных комплексов, имеющиеся в нём, в работе /8/ и в некоторых других. В качестве первой предпосылки было принято, что у сульфидов, аналогично другим соеди-

нениям, должна существовать определенная последовательность изменения их химических свойств, которая хорошо подтверждается, например, результатами работы /9/. Во-вторых, предполагалось наличие корреляции между прочностью связи Me-S в кристаллической фазе и в существующем в растворе комплексе.

Если за меру растворимости сульфида принять его произведение растворимости (активности), то для сравнения между собой сульфидов разной стехиометрии они должны быть, очевидно, приведены к эквивалентным величинам с учётом валентности металла, а точнее - количества связей Me-S, приходящихся на формульную единицу. В табл. I представлены результаты такого приведения путём деления обратных логарифмов произведений растворимости сульфидов с общей формулой Me_aS_b на сумму их стехиометрических коэффициентов $a+b$. Подобный подход в целом аналогичен использованному в работе /10/. По нашему мнению, цифры этой таблицы отражают не только относительную растворимость сульфидов, но и направление изменения прочности единичной химической связи.

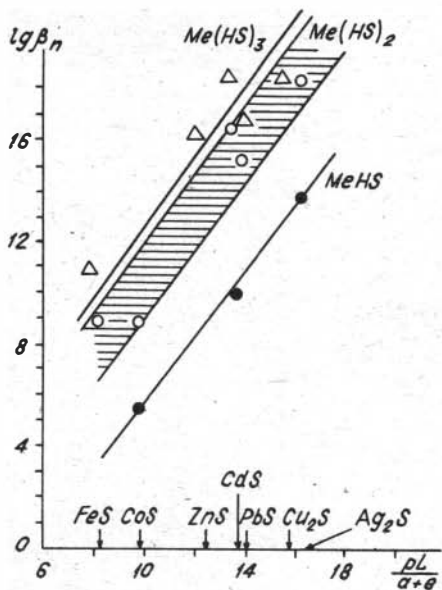
Таблица I

"Приведённые" произведения активности сульфидов
рудобразующих металлов при 25 и 200°C на основе данных справочника /4/

t, °C	HgS	Bi_2S_3	CuS	Ag_2S	Cu_2S	PbS	SnS	CdS	ZnS	NiS	CoS	FeS	MnS
25	26,3	20,8	18	16,4	15,9	14	13,8	13,6	12,5	11,5	9,9	8,2	6,5
200	19	16,8	14,1	11	11	11,1	11,4	11,2	10,7	9,7	9	8	6,8

Как и можно было ожидать, полученная последовательность хорошо соответствует тем рядам, которые неоднократно обсуждались в геохимической литературе и с точки зрения наблюдаемой зональности рудных месторождений, и в отношении изменения прочности комплексных соединений /11, 12/. Очевидно, это лишний раз подтверждает справедливость первой из принятых предпосылок.

Для проверки второй предпосылки на основании данных табл. I и 2 был построен рисунок, показывающий характер зависимости известных констант устойчивости гидросульфидных комплексов от "приведённых" произведений активности сульфидов. Несмотря на невысокую точность констант и их разброс для отдельных комплексов, достаточно уверенно можно говорить о наличии линейной зависимос-



Взаимоотношения между константами устойчивости гидросульфидных комплексов и "приведенными" произведениями активности их сульфидов
 ● - $MeHS$, ○ - $Me(HS)_2$, △ - $Me(HS)_3$.
 Заштрихована зона, в которую попадают точки для комплекса $Me(HS)_2$

гидросульфидные комплексы Ni , Co , Fe , но особенно Mn . Результаты полуколичественных оценок для этих металлов, сделанных на основе рисунка, представлены в табл.3.

Как из литературы, так и из представленных здесь данных, определено вытекает еще одна важная закономерность. Мы имеем в виду отрицательный характер влияния повышения температуры на устойчивость гидросульфидных комплексов. Действительно, авторы работ /15-17/ приходят к выводу о явном возрастании вклада гидросульфидных комплексов в общую растворимость самых разных сульфидов именно при понижении температуры. Это полностью соответствует уменьшению "приведенных" произведений активности всех сульфи-

ти между использованными величинами, по крайней мере для комплексов $MeHS$ и $Me(HS)_2$. Таким образом, имеются основания не только для качественного прогноза относительной прочности еще не изученных гидросульфидных комплексов, но и для количественной оценки возможных значений их констант. В частности, следует ожидать достаточно прочных гидросульфидных комплексов для Bi , а также для его близких химических аналогов из VB подгруппы Периодической системы, образующих устойчивые сульфиды (Sb , As). В то же время гидросульфидные комплексы $Sn(II)$ должны обладать средней прочностью, близкой к таковой для Pb . В соответствии с выводом работы /8/ наиболее слабыми будут

Таблица 2

Константы устойчивости гидросульфидных комплексов
рудобразующих металлов по данным справочника /4/
и других источников

Комплекс	$\lg \beta_n$		Комплекс	$\lg \beta_n$	
	25 °C	200 °C		25 °C	200 °C
Ag(HS) ^o	14,0	-	Zn(HS) ^o	14,9	-
	13,3*	9,0*	Zn(HS) ₃ ⁻	16,1	-
Ag(HS) ₂ ⁻	18,4	-		15,7*	14,2*
	17,2	12,2*	Co(HS) ⁺	5,7	-
Pb(HS) ₂ ^o	15,3	-	Co(HS) ₂ ^o	8,8	-
Pb(HS) ₃ ⁻	16,5	-	Fe(HS) ⁺	-	4**
Cd(HS) ⁺	10,2	-	Fe(HS) ₂ ^o	8,9	-
Cd(HS) ₂ ^o	16,6	-	Fe(HS) ₃ ⁻	11	-
Cd(HS) ₃ ⁻	18,5	-	Cu(HS) ₃ ²⁻	18,6***	16***

* По данным /2/; ** По данным /8/ для 150 °C; *** Рассчитано на основании данных /14/ для 21 и 75 °C; константы гидросульфидных комплексов меди (II), имеющиеся в /2,4,8,13/, здесь не приводятся, поскольку нуждаются в ревизии из-за малой вероятности присутствия меди в этом состоянии окисления в сульфидных растворах.

Таблица 3

Результаты оценки констант устойчивости
некоторых гидросульфидных комплексов ($\lg \beta_n$)

t, °C	Fe(HS) ⁺	Co(HS) ⁺	Co(HS) ₂ ^o	Ni(HS) ⁺	Ni(HS) ₂ ^o	Cu(HS) ₂ ⁻
25	4±2	-	-	7±2	11±2	18±2
200	4±2	5±2	8±2	6±2	9,5±2	12±2

дов в интервале от 25 до 200°C (см. табл.1) и уменьшению констант комплексов, изученных при разных температурах (см. табл.2). Другие соображения также подтверждают принципиальный характер подобной закономерности. В свое время /18/ мы уже подчеркивали, что ослабление связи Me-S с температурой следует из таких экспериментальных данных для сухих систем, как повышение упругости пара S₂ и уменьшение полей устойчивости сульфидов по отношению к оксидам и самородным металлам. Наконец, обладая относительно высокими константами (по сравнению, например, с хлоро- и гидроксо-комплексами), гидросульфидные комплексы попадают в верхнюю часть теоретических диаграмм зависимости их устойчивости от температуры /19/, т.е. для них должно быть характерно именно ослабление в высокотемпературных условиях.

Выводы

1. Рассчитаны "приведенные" произведения активности ряда рудообразующих сульфидов, показывающие направление уменьшения не только их растворимости, но и прочности химической связи металл-сера.

2. Обнаружена линейная корреляция известных констант устойчивости гидросульфидных комплексов с "приведенными" произведениями активности соответствующих сульфидов.

3. Высказаны соображения о степени прочности пока не изученных гидросульфидных комплексов и проведена оценка констант устойчивости некоторых из них.

4. Обоснован закономерный характер уменьшения устойчивости гидросульфидных комплексов при повышении температуры.

Литература

1. Карапетянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 404 с.

2. Рафальский Р.П. Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. М.: Атомиздат, 1973. 288 с.

3. Helgeson H.C. Thermodynamics of hydrothermal systems at

elevated temperatures and pressures. - Am. J. Sci., 1969, v.267, N 7, p.729-804.

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

5. Рыженко Б.Н. Физико-химические основы определения форм переноса химических элементов в минералообразующих водных растворах. - Геохимия, 1975, № II, с.1635-1644.

6. Колонин Г.Р., Белеванцев В.И. Способы расчета констант устойчивости комплексов со смешанными лигандами на примере гидроксофторокомплексов бериллия. - Геохимия, 1980, № 8, с.1130-1137.

7. Белеванцев В.И., Колонин Г.Р., Васильева Н.Г. и др. Возможные формы нахождения и растворимость золота в рудообразующих растворах. - В кн.: Гидротермальное низкотемпературное рудообразование и метасоматоз. Новосибирск: Наука, 1982, с.83-117.

8. Ходаковский И.Л. О гидросульфидной форме переноса тяжелых металлов в гидротермальных растворах. - Геохимия, 1966, № 8, с.960-971.

9. Clifford A.F. The prediction of solubility product constants. - J. Am. Chem. Soc., 1957, v.79, N 20, p.5404-5407.

10. Clifford A.F. The electronegativity of groups. - J. Phys. Chem., 1959, v.63, N 8, p.1227-1231.

11. Barnes H.L. Mechanisms of mineral zoning. Econ. Geol., 1962, v.57, N 1, p.30-37.

12. Смит Ф.Г. Физическая геохимия. М.: Недра, 1968. 476 с.

13. Romberger S.B., Barnes H.L. Ore solution chemistry. III. Solubility of CuS in sulfide solutions. - Econ. Geol., 1970, v.65, N 8, p.901-919.

14. Барнс Х.Л. Растворимость рудных минералов. - В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1982, с.328-369.

15. Crerar D.A., Barnes H.L. Ore solution chemistry. V. Solubilities of chalcopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solution at 200 to 350°C. - Econ. Geol., 1976, v.71, N 4, p.772-794.

16. Белеванцев В.И., Гущина Л.В., Оболенский А.А. Гидротермальные растворы и миграция ртути. - В кн.: Гидротермальное низкотемпературное рудообразование и метасоматоз. Новосибирск: Наука, 1982, с.5-42.

17. Рафальский Р.П. Растворимость сульфидов цинка, свинца и серебра в гидротермальных растворах. - Геохимия, 1982, № 12, с.1780-1797.

18. Колонин Г.Р. Кислотность-щелочность рудообразующих растворов и возможные формы переноса металлов. - В кн.: Термобаро-геохимия земной коры и рудообразование. М.: Наука, 1978, с.27-34.

19. Рыженко Б.Н. Основные закономерности термодинамики процесса электролитической диссоциации в высокотемпературных водных растворах. - Геохимия, 1974, № 8, с.1123-1131.

В.Г.Кулебакин, Ю.В.Лаптев

О ПРИВНОСЕ ЖЕЛЕЗА В СУЛЬФИДЫ И АРСЕНИДЫ ПРИ ИХ ОБРАБОТКЕ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

В обзоре /1/ показано, что при активировании минерального сырья в мельницах планетарного типа наблюдается заражение исходных веществ железом за счет износа стальных мелющих тел. Из результатов нашей работы /2/ очевидно, что обработка мономинеральных фракций сульфидов также приводит к загрязнению их этим элементом. Как предыдущие, так и настоящие исследования проведены с безжелезистыми минералами, поскольку железосодержащие сульфиды, и в частности пирротин, склонны к легкому окислению, в связи с чем относительное процентное содержание железа становится меньше и оценить на этом фоне количество внесенного элемента затруднительно. Ограниченность количества минералов и режимов активации в опытах, описанных в статье /2/, не позволила выйти за рамки констатации факта привноса железа. Между тем выяснение условий, способствующих этому эффекту, имеет большое значение и в первую очередь в чисто практическом плане поиска оптимальных режимов активирования сульфидов как в лабораторных опытах, так и на промышленных установках.

Целью настоящей работы являлась попытка установить зависимость количества натираемого железа при механохимической обработке минералов от режима активации, их твердости (по шкале Моо-

Таблица I

Сульфиды и арсениды, подвергнутые механохимической обработке и их структурные* и физические характеристики

М и н е р а л	Структура	Сингония решетки	Твердость (по шкале Мооса)
Полиимит Ni_3S_4	Координационная	Кубическая	4,5-5,5
Хизлевудит Ni_3S_2		Тригональная	4
Клейофан ZnS		Кубическая	3-4
Галенит PbS		"	2-3
Халькозин Cu_2S		Ромбическая	2,5-3,0
Висмутин Bi_2S_3	Цепочечная	Ромбическая	2,0-2,5
Антимонит Sb_2S_3		"	2,0-2,5
Галеновисмутит $PbBi_2S_4$		"	2,5-3,5
Козалит $Pb_2Bi_3S_5$		"	2,5-3,5
Киноварь HgS		Тригональная	2,0-2,5
Кобальтин $CoAsS$	Островная	Кубическая	5-6
Хлоантит-шмальтин $(Co,Ni)As_{3-x}$		Ромбическая	5,5-6,0
Молибденит MoS_2	Слоистая	Гексагональная	I

* Классификация сульфидов по типу структур в соответствии с /3/ является в значительной мере условной, поскольку более позднее рассмотрение этой классификации /4/ несколько отличается от использованной нами. Однако для выявления особенностей привноса железа в активированные сульфиды это может не иметь принципиального значения.

са) и структурных особенностей. Объектами исследования служили в основном сульфиды, обладающие координационной и цепочечной структурами, а также островные и слоистые минералы (табл. I).

Выделенные из рудных образцов фракции минералов, а также

Таблица 2

Содержание железа в активированных минералах, вес. %

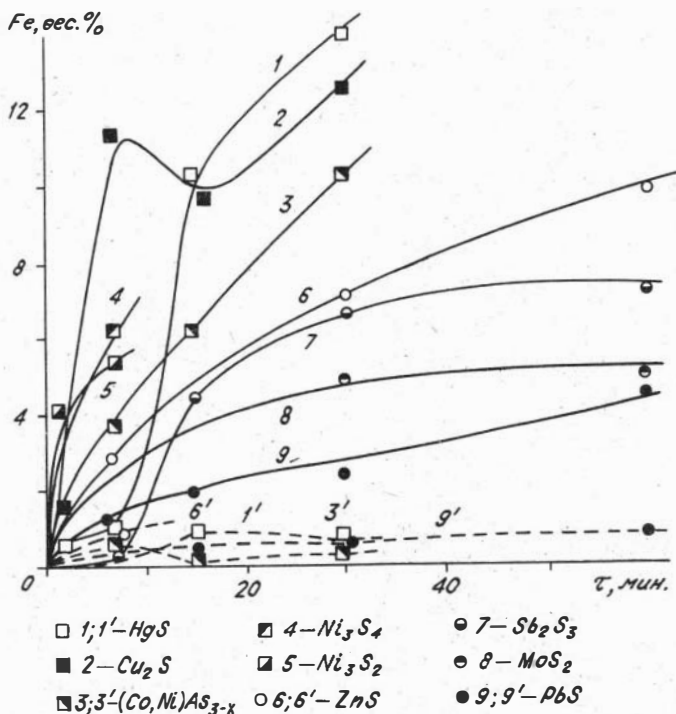
Минерал	Режим активирования	Длительность обработки, мин.						
		В исх. продукте	$\frac{I}{I2} + \frac{I}{2}$	I-2	7	I4-I5	30	60
Полидимит	водн.	2,9	4,00		9,3			
Хизлевудит		4,7	9,2		10,2			
Клейофан	водн.	0,8	2,2		2,7			
	возд.	0,8			1,3			
	водн.	1,0	1,7		3,9		8,3	II
	возд.	1,0			2,4			
	комб.					5,9		
Галенит	водн.	0,14	0,5		1,2	2,1	2,6	4,9
	возд.	0,14				0,5	0,8	1,2
	комб.	0,14				1,2		4,8
Галенит синтез.	водн.	0				0,7		
Халькозин	водн.	0,7	1,4	2,3	12	10,5	13,5	
	возд.	0,7			2,2	13,0	12,1	
	комб.	0,7				3,6		
Бисмутин	водн.	0,01			0,9			
	возд.	0,01			1,3			
	комб.	0,01				1,7		
Антимонит	водн.	0,17	0,1		0,1	4,7	7,1	7,2
	возд.	0,17				0,8	1,0	
	комб.	0,17						12,4
	комб.	0,17						
Галенобисмутит	водн.	0,01	0,4		2,2			
	возд.	0,01			0,8			
Козалит	водн.	0,21	1,1		1,4			7,1
	возд.	0,21			1,4			
	комб.	0,21				2,1		
Киноварь	водн.	0,23	0,3	1,0	1,3	10,6	15,2	
	возд.	0,23			0,4	1,2	1,2	
	комб.	0,23				11,8		

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Кобальтин	водн.	1,11	3,5	4,6	8,1			
	возд.	1,11			3,5			
Хлоантит- шмальтин	водн.	3,05			9,9	15,9	18,8	
	водн.	2,01	2,8	4,0	5,8	8,3	12,4	
	возд.	2,01			2,8	2,3	2,5	
	комб.	2,01				7,2	12,5	
Молибденит	водн.	2,6	3,3	3,7			7,6	7,7
	возд.	2,6	2,6					
	комб.	2,6				4,0		

синтезированные гидротермальным способом галенит[‡] и висмутин[‡] активировали в центробежной планетарной мельнице М-3 конструкции С.И.Голосова в Институте геологии и геофизики СО АН СССР. Навески минералов составляли от 2 до 5 г, масса стальных мелющих тел - от 40 до 100 г, объем дистиллированной воды, заливаемой в барабаны мельницы при активации в водном и комбинированном режимах - от 10 до 25 мл. Особенность комбинированного режима активации состояла в том, что минералы вначале подвергали механическому воздействию в воздушной среде, после чего в барабаны мельницы заливали такой же объем дистиллированной воды, что и при обработке в водной среде, и продолжали активирование. После активирования в сухом режиме проводили дезагрегацию тонкодисперсных частиц путем последующей их обработки в водной среде в течение 5 с. Длительность механического воздействия менялась от 5 с до 60 мин, диаметр стальных мелющих тел - 3 мм, размер частиц исходного материала для активации - 0,1+0,071 мм. Содержание железа определяли комплексонометрическим методом с применением сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора^{‡‡}. Продукты ак-

[‡] Эти минералы были синтезированы и любезно предоставлены старшим научным сотрудником ИГиГ СО АН СССР к.г.-м.н. А.Б.Птицыным.

^{‡‡} Аналитик - руководитель группы ЦНИОЛОВА МДМ СССР В.С.Мешкова.



Зависимость количества привнесенного железа в сульфиды и хлорантит-шмальтин от времени их механохимической обработки в водном (сплошные кривые) и сухом (штрих-пунктирные кривые) режимах.

тивирования изучали также рентгенографически с помощью дифрактометра ДРОН-1,5.

Результаты по содержанию железа в активированных минералах приведены в табл.2. Для фракций, имеющих наиболее полные данные по зависимости степени привноса от времени, дополнительно построены кинетические кривые (за вычетом исходного содержания железа), показанные на рисунке.

Общим выводом, следующим из полученных результатов, является факт наибольшего привноса железа в сульфиды при их активировании в водной среде. Так, например, установленное для опытов

с киноварью максимальное количество привнесенного железа достигает в водной среде 14 %, а в сухом режиме только 1%. Для остальных сульфидов при активировании в воздушной среде количество железа также невелико и не превышает 2 %. Исключение составляет лишь халькозин, для которого и в воздушном режиме содержание железа через 15–30 мин достигает величин, близких к таковым для опытов в водных условиях (~10–12 %). Его аномальное поведение по отношению к остальным минералам требует дополнительной проверки. Количество натираемого железа в комбинированном режиме для большинства сульфидов (сфалерита, галенита, висмутита, козалинта и киновари) мало отличается от арифметической суммы, слагаемыми которой являются содержания этого элемента во фракциях, полученных при активации в воздушной и водной средах. Однако для хлоантит-шмальтина этот показатель заметно меньше суммы указанных слагаемых, а для халькозина при небольшом времени обработки (до 30 мин) это несоответствие еще более очевидно. Действительно, в процессе активации Cu_2S в воздушной среде в течение 7 мин содержание железа достигает 2,21 %, в водной за это же время – 11,95 %, а за 14 мин в комбинированном режиме составляет всего 3,55 %.

Различную степень привноса железа при активировании сульфидов в водном режиме (от 2 до 14 %) можно попытаться объяснить твердостью минералов. Имеется определенная закономерность по влиянию этого фактора. Так, для минералов с координационной и островной структурами (полидимит, хизлеудит, кобальтин, хлоантит - шмальтин), обладающих наибольшей твердостью (3–6), показатель по максимальному внесению железа также довольно высок (6–10 % за время, не превышающее 30 мин). Для цепочечных и слоистых сульфидов с твердостью 1–3 этот показатель даже за 60 мин не превышает 7 % (антимонит, молибденит). Однако и тут имеется явное нарушение этой закономерности по отношению к киновари и халькозину, для которых заражение железом максимально при минимальной твердости (2–3).

Довольно сложным образом на степень привноса железа влияет и продолжительность обработки сульфидов (см. рисунок). Наряду с полого возрастающими зависимостями для большинства минералов отдельные сульфиды (киноварь, антимонит, халькозин) обладают кинетическими кривыми сложной формы с изломом при времени семь минут.

Рентгенограммы активированных фракций в большинстве случаев отличаются от исходных. С одной стороны, это обусловлено образованием (в водном режиме активирования) окисленных сульфатных фаз, с которыми связано появление дополнительных рефлексов. Полидимит окисляется частично до $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кобальтин — до $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в хлоантит-шмальтине обнаружен As_2O_3 . Предполагается образование $\text{Pb}_8\text{Bi}_2\text{S}_{17}$ и Bi_2S_3 за счет разложения галенобисмутита PbBi_2S_4 , а также некоторые изменения в составе халькозина Cu_xS с варьированием величин x от 1,97 до 1,80 /5/.

С другой стороны, на дифрактограммах зарегистрировано расширение и уменьшение интенсивности пиков, обусловленное аморфизацией минералов (висмутин, козалит, антимонит). Для остальных сульфидов (хизлеводит, клейофан, киноварь, молибденит) каких-либо отличий в рентгенографических данных установить не удалось. Корреляции между количеством обнаруженного железа и степенью структурных изменений минералов не наблюдается.

Таким образом, механизм заражения сульфидов железом из стальных мелющих тел представляется очень сложным и объяснить его интенсивность, исходя только лишь из возможности физического натирания элемента из материала шаров (когда твердость и особенности структуры могут иметь решающее значение) довольно затруднительно.

В то же время факт усиленного привноса железа в водном режиме, происходящий, судя по рентгенографическим исследованиям, одновременно с окислением исходных продуктов, наводит на мысль о большой роли в этих условиях взаимодействий химического характера. Действительно, известна и широко используется в промышленности /6/ реакция цементации никеля из его растворов на металлическом железе:



Можно предположить, что и при активировании никелевых сульфидов в мельнице с помощью стальных шаров эта реакция проявляется в значительной мере, поскольку в системах имеется сульфат никеля. Его образование связывается нами с происходящим на первом этапе процесса окислением сульфидов за счет кислорода воздуха в барабанах мельницы. В последующем, обезвоживание пульпы приводило к накоплению в активированных фракциях растворимых сульфатов нике-

ля и железа. Кроме того, попадание в исходные фракции железа в окисленной форме, могло происходить и за счет прямого окисления самих металлических шаров.

Степень зараженности сульфидов железом можно попытаться связать с положением их металлов в электрохимическом ряду напряженности. Из справочника /7/ способность катионов к восстановлению уменьшается в направлении $Hg \rightarrow Cu \rightarrow (Sb) \rightarrow (Pb) \rightarrow Co \rightarrow Ni \rightarrow Fe \rightarrow Zn$. Из этого ряда следует, что замещать железо должны катионы практически всех приведенных металлов, кроме цинка, а в первую очередь ртуть и медь. Небольшое содержание железа в активированном антимоните может быть объяснено большим гидролизом сурьмы, что сдвигает её положение в рассмотренном ряду вправо.

Предложенный механизм, вероятно, не является единственным, поскольку лишь в какой-то мере объясняет указанные ранее противоречия. В частности, большой привнос железа в халькозин может быть связан со склонностью этого сульфида к образованию сложных железо-медьсодержащих минералов (халькопирит, кубанит и т.д.). Кроме того, для этого минерала, судя по данным /8/, весьма характерны твердофазные процессы, обусловленные высокой подвижностью меди в кристаллической решетке.

При обработке сульфидов в сухих условиях возможность реализации рассмотренных химических процессов или затрудняется (например, окисление), или вообще идти не может (например, цементация), что и обуславливает меньшую степень привноса железа в продукты активирования.

Выводы

1. Механохимическое активирование сульфидов и арсенидов в мельницах планетарного типа со стальными мельничными телами приводит к более значительному привносу железа при проведении процесса в водной среде (до 14 %), и в меньшей мере - в безводных условиях (до 2 %).

2. Содержание железа в минералах возрастает со временем активации, наиболее четко прослеживаясь для водного режима и в значительно меньшей степени - для сухого.

3. Повышение степени привноса железа при обработке сульфи-

дов и арсенидов в водном режиме зависит от твердости минералов, а также может определяться дополнительными химическими взаимодействиями исходных продуктов с железом мельших тел.

Литература

1. Болдырев В.В., Молчанов В.И., Аввакумов Е.Г. Реферативный обзор работ СО АН СССР в области механохимии. - В кн.: Механохимические явления при сверхтонком измельчении. Новосибирск: Наука, 1971, с.5-22.

2. Кулебакин В.Г., Мешкова В.С. О химическом составе механически активированных сульфидов. - В кн.: Материалы по петрологии и минералогии ультраосновных и основных пород. Новосибирск: Наука, 1978, с.157-164.

3. Лазаренко В.К. Курс минералогии. М.: Выс. школа, 1963. 560 с.

4. Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра, 1975. 520 с.

5. Кулебакин В.Г. Характер превращений халькозина в процессе механического активирования. - В кн.: Тез. докл. УП Всесоюз. симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Ташкент, 1979. 134 с.

6. Борбат В.Ф., Лещ И.Ю. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта. М.: Металлургия, 1976. 360 с.

7. Справочник по электрохимии. Л.: Химия, 1981. 488 с.

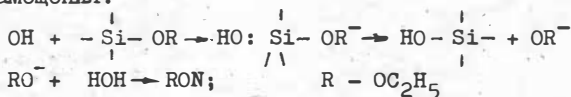
8. Ольшанский Я.И., Иваненко В.В. Механизм переноса веществ при образовании гидротермальных месторождений сульфидов. - Тр./ИГЕМ АН СССР, вып.16, 1958. 80 с.

II. ОКСИДНЫЕ И СИЛИКАТНЫЕ СИСТЕМЫ

Л.К.Казанцева, Д.В.Калинин, Н.Д.Денискина

КИНЕТИКА РОСТА МОНОДИСПЕРСНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА ПРИ СИНТЕЗЕ БЛАГОРОДНОГО ОПАЛА

Монодисперсные сферические частицы кремнезема с диаметром в пределах 150–350 нм являются основой редкого в природе минерала – благородного опала. В связи с этим первостепенное значение при его синтезе имеет получение сферических частиц кремнезема строго одинакового размера. Методы выращивания таких частиц описаны в работах /1,2/. Монодисперсные сферические частицы кремнезема требуемого размера нами получены гидролизом этилового эфира ортокремневой кислоты (тетра-этоксисилан (ТЭОС) – $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) в водно-спиртовом растворе с аммиаком в качестве катализатора. реакции. ТЭОС в щелочной среде гидролизует по механизму нуклеофильного замещения:



В работе /2/ приводятся результаты изучения кинетики роста монодисперсных сферических частиц в системе $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ при содержании в реакционной системе в моль/л: 0,11 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 2,4 NH_3 , 7,2 H_2O . Попытка получить монодисперсные сферические частицы при данных соотношениях компонентов, так же как и предложенных ранее в /1/ не дала положительных результатов. Использование нами системы с другими соотношениями компонентов вызвало необходимость проведения самостоятельных исследований в этой области, результаты которых приведены в данной статье.

Методика эксперимента

Реакция гидролиза $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в водно-спиртовом растворе изучалась в изотермических условиях при температурах 10, 20, 40 °С. Экспериментально найденные соотношения компонентов, позволяющие

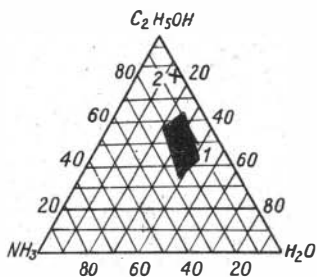


Рис. I. Система компонентов NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O

I — область образования монодисперсных сферических частиц кремнезема, по данным /2/; 2 — область образования монодисперсных сфер SiO_2 , по данным автора.

получать монодисперсные сферические частицы кремнезема, представлены на диаграмме (рис. I). Вначале смешивается этиловый спирт с гидроокисью аммиака, затем добавляется ТЭОС. Реакционная смесь тщательно перемешивается. Уже через пять минут раствор начинает опалесцировать, что свидетельствует о начале образования сферических частиц. Через каждые 30 минут из реакционной смеси отбирали пробу объемом 5 см^3 . Сферические частицы аморфного кремнезема осаждали из отобранной суспензии центрифугированием при 5000 об/мин. Осадок высушивали в течение двух часов при 180°C . Выход аморфного кремнезема определяли весовым методом. Для построения кинетических кривых брали средние значения из трех определений.

Степень монодисперсности сферических частиц и динамику изменения радиуса сфер от времени изучали на иммерсионном электронном микроскопе TESLA BS-250. Пробу суспензии кремнезема наносили на электронно-микроскопическую сетку и проводили микрографию частиц.

Результаты эксперимента

По экспериментальным данным построены кинетические кривые выхода аморфного кремнезема в мас. % от времени в изотермических условиях относительно теоретически рассчитанного (рис. 2). Кинетические кривые формально удовлетворительно описываются уравнением первого порядка. Константы скорости роста сферических частиц кремнезема для температур $10, 20, 40^\circ\text{C}$ имеют соответственно значения $1,9 \cdot 10^{-3}$; $2,46 \cdot 10^{-3}$; $3,27 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Кажущаяся энергия активации, определенная в аррениусовских координатах, составляет $20,1 \text{ кДж/моль}$. По данным /3/ энергия активации реакции гидролиза

ТЭОС в гетерогенных условиях равна 19,1 кДж/моль. Близость значений энергий активации реакции образования аморфного кремнезема и реакции гидролиза ТЭОС свидетельствует о том, что в обоих случаях происходит один и тот же молекулярный процесс гидроксильирования - дегидроксильирования кремнезема. Скорость этого процесса, а следовательно, и энергия активации зависит от природы реакционной среды и присутствия в ней активизирующих агентов.

В первую очередь это относится к гидроксильным ионам, катализирующим как процесс гидролиза ТЭОС, так и процессы полимеризации и поликонденсации кремневых кислот. Таким образом, кинетика реакции образования сферических частиц кремнезема определяется кинетикой реакции гидролиза ТЭОС. Кинетические кривые процесса образования аморфного кремнезема отражают общую закономерность механизма зарождения и роста сферических частиц кремнезема в ходе химического превращения, описанного П.Барре /4/, где рассматривается зародышеобразование как результат ассоциации в зародыш соединений, концентрация которых в растворе растет за счет химической реакции. Если продуктом реакции является твердое вещество, то реакция часто развивается на поверхности твердого тела и описывается общими закономерностями кинетики гетерогенных реакций. Такой механизм полностью согласуется с представлениями о зарождении сферической частицы в результате поликонденсации сильнореакционных разветвленных форм кремнезема и механизма её роста за счет реакции поликонденсации низкомолекулярных кремневых кислот, образующихся при гидролизе ТЭОС, с поверхностными активными группами сферической частицы.

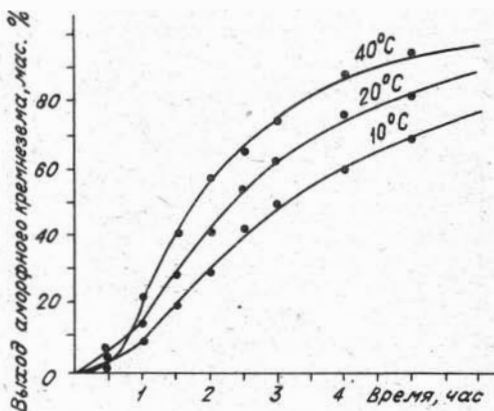


Рис.2. Кинетические кривые зависимости выхода аморфного кремнезема от времени при $T = 10, 20, 40^\circ \text{C}$.
 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ - 0,25 моль/л; H_2O - 3,7 моль/л; NH_3 - 0,69 моль/л.

Кинетические кривые показывают, что поликонденсация кремневых кислот с наибольшей скоростью происходит в первые три часа, затем скорость заметно падает. Увеличение индукционного периода при 40 °С, вероятно, связано с увеличением индукционного периода образования реакционной поверхности, т.е. при повышении температуры вид кинетической кривой в начале координат будет зависеть не только от скорости гидролиза ТЭОС, но и от скорости появления реакционной поверхности, на которой будет происходить поликонденсация кремневых кислот.

Авторами работы /2/ установлено, что повышение температуры реакции способствует уменьшению степени монодисперсности сферических частиц аморфного кремнезема. Наши исследования показали, что повышение температуры реакции приводит также к уменьшению конечных размеров сферических частиц. Например, при увеличении температуры реакции с 10 до 40 °С наблюдается уменьшение среднего диаметра сфер кремнезема с 248 до 145 нм. Уменьшение сфер SiO₂, вероятно, связано с возрастанием количества зародышевых центров кремнезема за счет увеличения скорости реакции гидролиза ТЭОС и повышения концентрации кремневой кислоты в начальный период реакции.

Микрография сферических частиц, проведенная на электронном микроскопе TESLA BS-250, позволила определить средний диаметр сферических частиц на каждом этапе роста и разброс по размерам. На рис.3 показана зависимость распределения сферических частиц по размерам, построение которой проводилось с использованием вероятностной шкалы по оси ординат. Данная шкала позволяет получить линейную зависимость. Степень монодисперсности оценивалась по значениям среднеквадратичного отклонения, определенным по уравнению $\sigma = \frac{121}{K_x} \operatorname{ctg} \alpha / 5$, где K_x - масштаб построения, α - угол между осью абсцисс и полученной прямой. Значения среднего диаметра сфер кремнезема в суспензии с различным временем экспозиции приведены в таблице.

Время экспозиции, мин-	10	30	50	70	120	150	180	210	240
Средний диаметр сфер, нм	21	137	167	191	243	299	319	317	327
Среднеквадратичное отклонение	7,6	7,6	5,6	6,7	6,1	5,4	5,9	5,1	4,88

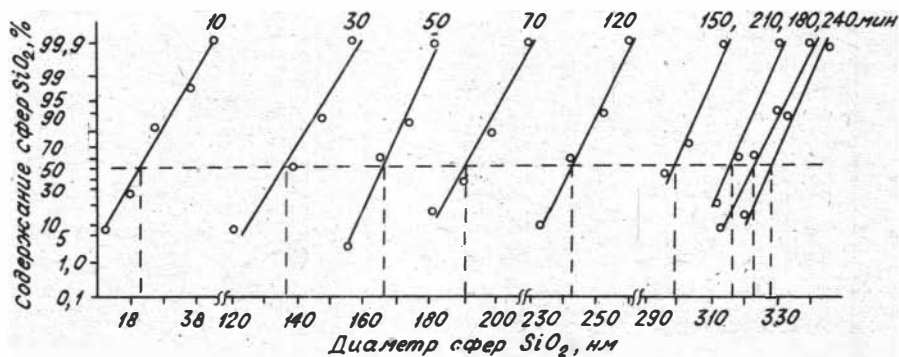


Рис.3. Линейная зависимость вероятностного распределения сферических частиц кремнезема от времени роста.

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ - 0,25 моль/л, H_2O - 3,7 моль/л; NH_3 - 0,69 моль/л.

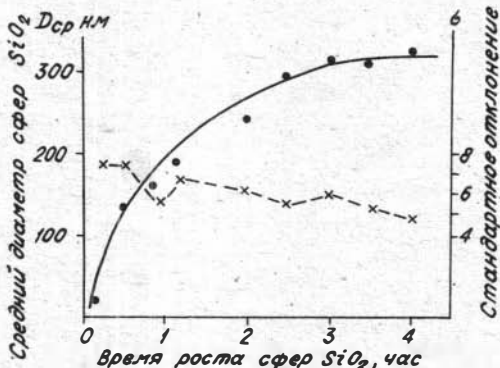


Рис.4. Зависимость изменения размера сферических частиц кремнезема (сплошная линия) и среднеквадратичного отклонения (пунктирная линия) от времени роста.

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ - 0,25 моль/л; H_2O - 3,7 моль/л; NH_3 - 0,69 моль/л.

Совмещенные кривые роста сферических частиц и среднеквадратичного отклонения показаны на рис.4. Приведенные данные позволяют сказать, что среднеквадратичное отклонение с ростом сфер имеет тенденцию к уменьшению, т.е. степень монодисперсности кремнезема с ростом сфер повышается. Однако большой разброс в размерах сфер в начальный период роста будет определять высокое значение среднеквадратичного отклонения и в конце формирования частиц кремнезема. Следовательно, конечный размер сферических частиц кремнезема, кроме pH среды, определяется размером частиц в начальный момент зарождения.

Кривая роста сфер кремнезема показывает, что своих окончательных размеров частицы достигают через 3,5-4 часа, с наибольшей скоростью роста в первые 2,5-3 часа, что соответствует таким же значениям на кинетических кривых процесса образования аморфного кремнезема.

Выводы

1. Кинетика образования частиц аморфного кремнезема определяется кинетикой реакции гидролиза ТЭОС.

2. Рост сфер кремнезема в основном заканчивается за 3,5-4 часа.

3. Рост сфер кремнезема обусловлен реакцией поликонденсации низкомолекулярных кремневых кислот, образующихся при гидролизе ТЭОС, с поверхностными группами зародышевых частиц аморфного кремнезема.

4. Повышение температуры реакции гидролиза ТЭОС приводит к уменьшению конечных размеров сферических частиц.

5. Степень монодисперсности сферических частиц кремнезема в суспензии с их ростом повышается.

Литература

1. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. - J. Colloid and Interface Sci., 1968, v.30, p.46-48.

2. Shimohira T., Hiroshima T. The synthesis of opaline material. - J. Mineral. Soc. Japan, 1980, v.14, N 2, p.96-108.

3. Рябенко Е.А., Бессарабов А.М. и др. Моделирование процесса гетерогенного каталитического гидролиза ТЭОС в щелочной среде. - Тр./ВНИИ хим.реакт. и особо чистых хим. вещ-в, 1977, № 39, с.81-95.

4. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976. 390 с.

5. Шор Я.Б., Кузьмин Ф.И. Таблицы для анализа и контроля надежности. М.: Советское радио, 1968. 278 с.

С.Д.Панцуркин, Д.В.Калинин

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКЦИИ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА -
- α -КРИСТОБАЛИТ. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА ВОДЫ

В настоящее время опубликовано много работ по кинетике перехода аморфного кремнезема в кварц. Исследователи представили достаточно полную схему перехода и описали реакции уравнениями первого порядка. Однако вопрос о применении полученных данных к природным превращениям аморфного кремнезема и их моделирование по существу был лишь затронут в отдельных работах /1,2/. Выбор кинетической модели, влияние давления пара воды, среда - эти вопросы будут обсуждены в данной работе.

Опыты проводились в автоклавах из сплава марки ЭИ437Б с рабочим объемом 14 мл. Температура в печи регулировалась с точностью 0,5 %. Контроль осуществлялся хромель-алюмелевой термопарой, закрепленной в обтюраторе на расстоянии 8 мм от рабочей камеры. Давление пара воды рассчитывалось по таблице М.П.Вукаловича /3/. Ошибка расчета P_{H_2O} полностью контролировалась точностью определения свободного объема автоклава ($\pm 0,2$ мл) и составляет не более 1 %. Время выхода в режим - 20 минут. Исходный материал - опал, представляющий плотнейшую упаковку сфер кремнезема без заполнения пространства между ними, получен высаждением

последнего из гидролизованного раствора тетраэтоксисилана с последующей сушкой при температуре до 373°К. Диаметр сфер кремнезема изменяется в пределах 1400–1500 Å. Количество химически связанных H₂O и CO₂ в опале не более 10 %. Диагностика и количественное определение α-кristобалита проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 с применением трубки с медным анодом. Режим съемки: U = 25 кВ, I = 10 мА. В качестве внутреннего стандарта использовался карбонат кадмия /4/. Ошибка определения содержания α-кristобалита составляет ±1,5 %. Продукты реакции изучались также с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM-35 и бинокюляра МБС-2.

Результаты опытов с различной продолжительностью, проведенных при температуре 973 °К и давлении пара воды 10,1; 30,4; 50,7 и 70,9 МПа, приведены в табл. I, а также представлены графически (рис. I). По данным электронной микроскопии установлено, что α-кristобалит образуется в виде сферолитов (рис. 2), состоящих из дендритов. Образование его происходит как по всему объему образца, так и по поверхности, причем в поверхностном слое он образуется значительно быстрее.

Изучение этих процессов показало, что образование α-кristобалита в объеме образца описывается уравнениями, предложенными Дельмоном /5/:

$$-\ln(1-\alpha) = A_{p(q)} \cdot \varphi_f \cdot K_g \cdot K_i^p \cdot t^{p+q+1} \quad (1)$$

$$d\alpha/dt = (1-\alpha)^{(p+q+1)} \cdot A_{p(q)} \cdot \varphi_f \cdot K_g \cdot K_i^p \cdot t^{p+q} \quad (2)$$

Выбор модели был осуществлен исходя из лимитирующей стадии процесса, которая, в свою очередь была определена из морфологических особенностей продукта реакции. α-кristобалит образуется в виде сферолитов, которые почти во всех исследованных случаях, как отмечает Вундерлих Б. /6/, в изотермических условиях растут с постоянной радиальной скоростью, что имеет место в нашем случае. В указанных условиях рост сферолитов лимитируется образованием зародышей. Также установлено, что зародышеобразование происходит с равномерным распределением вероятности в объеме образца и описывается степенным законом.

Константы роста (K_i) и зародышеобразования (K_g) были определены по экспериментальным данным, приведенным в табл. I.

Таблица I

Результаты опытов по кинетике перехода аморфного кремнезема в α -кristобалит при $T = 973^{\circ}\text{K}$ и различных значениях $P_{\text{H}_2\text{O}}$:
 степень протекания реакции (α), плотность (γ) сферолитов α -кristобалита и их радиусы (R_1)

t (час)	α	γ (мм ⁻³)	R_1 (мм)	t (час)	α	γ (мм ⁻³)	R_1 (мм)
10,13 МПа							
14,633			0,0071	39,333	0,084	201,64	0,0429
23,833		13,32	0,0107	50,033	0,274	487,08	0,0643
27,000		28,73	0,0143	60,000	0,536		
29,917		52,71	0,0214	81,333	1,000		
30,40 МПа							
5		7,73	0,0036	9	0,331	727,38	0,0393
6	0,057	76,04	0,0107	12	0,825		0,0679
7,85	0,180	392,44	0,0286	14,5	1,000		
50,66 МПа							
0,500			0,0036	3,333	0,381		0,0357
2,000		1,39	0,0054	3,500	0,467		0,0393
2,417	0,095	144,72	0,0143	4,000	0,696		
3,000	0,250	543,82	0,0268	5,000	1,000		
70,93 МПа							
0,833			0,0057	1,350	0,230	1414,51	0,0258
1,000	0,058	251,22	0,0107	1,500	0,350	2150,18	0,0321
1,033	0,079	414,12	0,0125	1,617	0,475		
1,100	0,082	500,42	0,0143	1,683	0,539		
1,167	0,108	718,24	0,0180	1,783	0,640		
1,250	0,164	970,32	0,0214	1,917	0,772		
1,333	0,203	1255,28	0,0255	2,250	1,000		

Фактор формы (ψ_f) и показатель мерности зародыша (p) для сферолитов равны $\frac{4}{3}\pi$ и 3 соответственно. Формальный порядок по массе еще не прореагировавшего твердого реагента (q) для степенного закона равен 1, следовательно, показатель степени $p+q+1=5$.

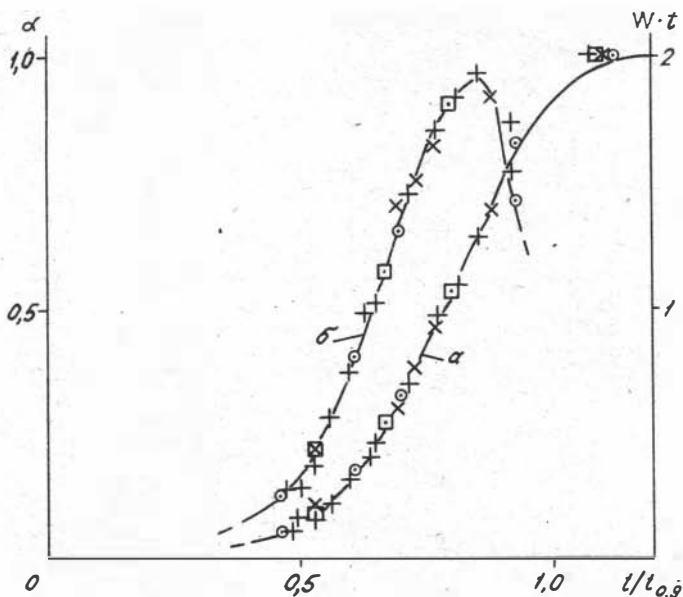


Рис.1. Зависимость степени протекания реакции (а) и скорости превращения (б) аморфного кремнезема в α - кристобалит от приведенного времени ($t/t_{0,9}$ - время при $\alpha = 0,9$) при $T = 973^{\circ}\text{K}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10,13$ (□), 30,39 (○), 50,66 (x) и 70,93 (+) МПа.

Константа интегрирования ($A_{p(q)}$) для $p = 3$ определяется соотношением

$$A_{p(q)} = 6/(q+1)(q+2)(q+3)(q+4)$$

и равна 0,05.

В уравнении не приводятся константа дифференцирования закона зародышеобразования и величина отношения плотностей аморфного кремнезема и α - кристобалита, которые взаимосокращаются.

Полученные константы реакций и рассчитанные значения степени протекания реакции соответствуют экспериментальным значениям α и константам, рассчитанным эмпирическим путем по значениям α (табл.2).

Детальное кинетическое исследование поверхностного слоя

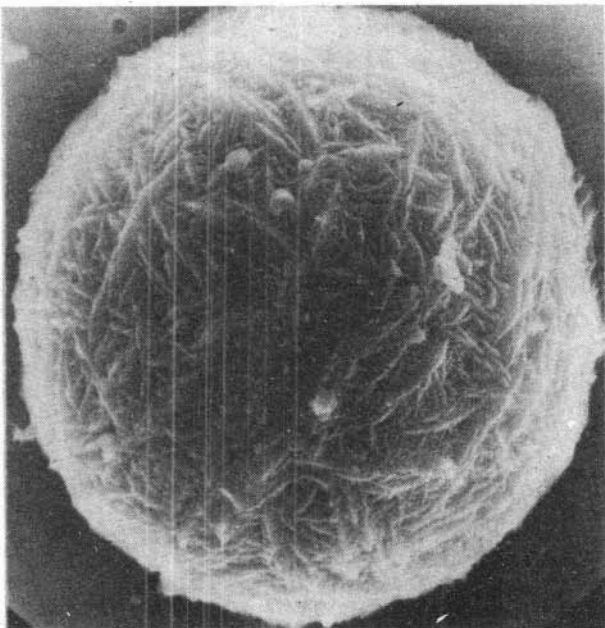


Рис.2. Сферолиты α -квartzита в аморфном кремнеземе ($\times 1,6 \cdot 10^3$)

образца, к сожалению, не удалось провести. Определена зависимость продвижения глубины (h_i) прореагировавшего слоя от времени (рис.3), которая описывается уравнением $h_i = K_h \cdot t^n$, где $n = 3$.

В этом случае прореагировавший объем реагента (V_i) определяется как $V_i = S \cdot K_h \cdot t^n$, где S - поверхность образца. Аналогичные уравнения применялись ранее для описания кинетики перехода, хотя являются чисто эмпирическими и смысл K_h неясен, поскольку продвижение реакционной зоны определяется двумя процессами: наличием α -квartzита к моменту образования поверхностной зоны и скоростью реакции в поверхностном слое.

На рис.4 приведена зависимость продвижения максимальной глубины прореагировавшего поверхностного слоя за время полного протекания реакции в объеме реагента от давления пара воды и выражена уравнением $h_{\max} = 64,567/P_{H_2O}$ (МПа).

Таблица 2

Значения констант роста (K_1), зародышеобразования (K_g) и полученных, исходя из их значений, констант (K_1) для уравнения (I) в сравнении с константами (K_2), рассчитанными эмпирическим путем по значениям α

P_{H_2O} (МПа)	K_1 (мм·час ⁻¹)	K_g (мм ⁻³ ·час ⁻¹)	K_1 (час ⁻⁴)	K_2 (час ⁻⁴)	$p+q+1$
10,13	$2,112 \cdot 10^{-3}$	$5,084 \cdot 10^{-1}$	$1,003 \cdot 10^{-9}$	$1,332 \cdot 10^{-9}$	4,927
30,40	$9,521 \cdot 10^{-3}$	36,47	$6,592 \cdot 10^{-6}$	$5,563 \cdot 10^{-6}$	5,093
50,66	$2,267 \cdot 10^{-2}$	482,25	$1,177 \cdot 10^{-3}$	$1,331 \cdot 10^{-3}$	4,915
70,93	$4,340 \cdot 10^{-2}$	3397,37	$5,817 \cdot 10^{-2}$	$5,902 \cdot 10^{-2}$	4,920

Для $P_{H_2O} > 10$ МПа глубина слоя не превышает 5 мм, т.е. вклад поверхностной кристаллизации может оказать влияние только в пределах эксперимента. Для природных условий, где мощность отложений аморфного кремнезема составляет метры, этим эффектом можно пренебречь. Для $P_{H_2O} < 10$ МПа вклад поверхностной кристаллизации резко возрастает и может оказывать влияние на кинетику превращения маломощных слоев аморфного кремнезема. Подобные ситуации могут возникать в месторождениях опалов, связанных с изверженными породами при последующих прогревах. Следует также отметить, что при понижении температуры вклад поверхностной кристаллизации будет увеличиваться.

Изучение природных отложений кремнезема /1,7/ показало, что превращение аморфного кремнезема, за исключением редких случаев, происходит по следующей схеме

аморфный кремнезем $\rightarrow \alpha$ -кристобалит \rightarrow кварц.

Другие кристаллические фазы кремнезема для природных отложений нехарактерны, т.е. щелочные условия, в которых они были получены экспериментально /7/, либо отсутствуют, либо их проявление весьма незначительно. Следовательно, степень перехода аморфного кремнезема в α -кристобалит и затем в кварц является индикатором лишь P-T-условий и продолжительности времени реакции. Правильность выбора водного геля кремнезема в качестве ис-

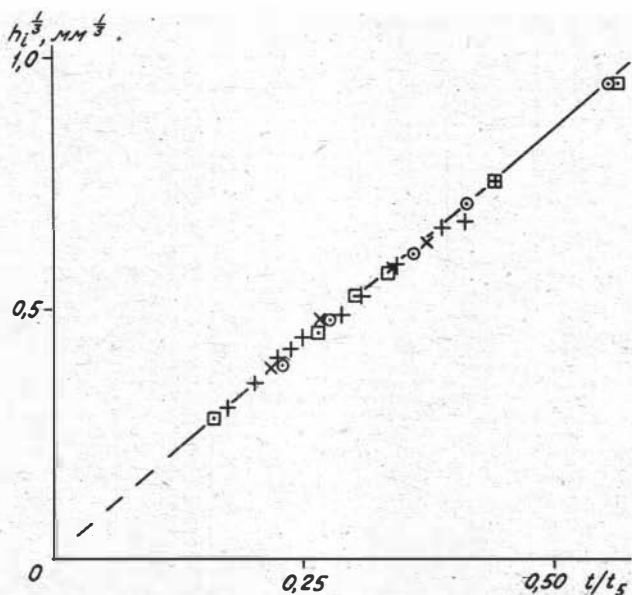


Рис.3. Зависимость кубического корня глубины прореагировавшего слоя ($h_1^{1/3}$) от приведенного времени (t/t_5 - время при $h_1 = 5$ мм). Условные обозначения см. рис.1.

ходного материала для проведения экспериментов и определения кинетической модели процесса подтверждается морфологическим сходством синтезированных фаз с природными /1,7,8/, которые, как правило, представлены сферолитами, розетками и на конечной стадии кристаллизации - хорошо ограниченными кристаллами (для кварца), а также наличием в кристаллах воды, захваченной при образовании /7/. Анализ экспериментальных данных по кинетике перехода порцелланит - кварц /9/ показал, что уравнение первого порядка неприменимо, была использована аналогичная кинетическая модель, учитывающая нуклеацию и рост. Все это подтверждает правильность полученных нами результатов и их применимость к природным условиям. Однако использование щелочных условий и высокие значения температуры и давления, выбранные для быстроты проведения экспе-

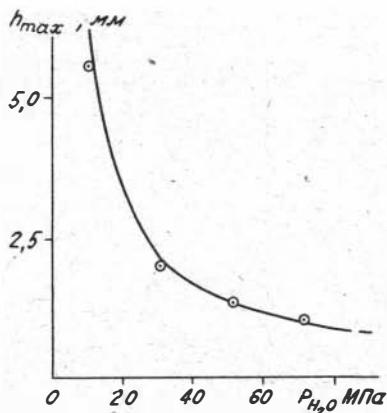


Рис.4. Зависимость глубины прореагировавшего слоя (h_{\max}) за время полного протекания реакции в объеме реагента от давления пара воды (P_{H_2O}).

более информативным как для изучения процесса диагенеза, так и для оценки времени образования кремнеземовых пород.

Литература

1. Mizutani S. Transformation of silica under hydrothermal conditions. - J. Earth Sci., 1966, v. 14, N 1, p. 56-88.
2. Mizutani S. Kinetic aspects of diagenesis of silica in sediments. - J. Earth Sci., 1967, v. 15, N 1, p. 99-111.
3. Вукалович М.П. Термодинамические свойства воды и водяного пара. - М.: Машгиз, 1958. 245 с.
4. Хейкер Д.М., Зевин А.С. Рентгеновская дифрактометрия. М.: ИФМЛ, 1963. 380 с.
5. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554 с.
6. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1972. 623 с.
7. Мицок Б.М., Гороготская Л.И. Физико-химические превраще-

ния кремнезема в условиях метаморфизма. Киев: наукова думка, 1960. 236 с.

8. Oehler J.H. Hydrothermal crystallization of silica gel.- Bull. Geol. Soc. Amer., 1976, v.87, N 8, p.1143-1152.

9. Stein C.L., Kirkpatrick R.J. Experimental porcelanite recrystallization kinetics: a nucleation and growth model. - J. Sediment. Petrol., 1976, v.46, N 2, p.430-435.

С.В.Каргальцев

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ИСКУССТВЕННОГО ТУРМАЛИНА

Турмалин используется в ювелирном деле. Его кристаллы, обладающая пиро- и пьезоэлектрическими свойствами, находят также применение в технике. Естественные источники качественного сырья ограничены /1/, поэтому определенные перспективы имеет получение синтетического аналога этого минерала. Помимо прочего, экспериментальные исследования в данной области проводятся с целью моделирования процессов образования турмалина в природе. В частности интерес представляет изучение связи морфологических и ростовых особенностей его кристаллов с условиями кристаллизации, чему и посвящено настоящее сообщение.

Результаты и обсуждение

Спонтанная кристаллизация турмалина зеленого цвета и синтез на затравку осуществлены гидротермальным методом в автоклавах из стали 12Х18Н10Т при $T = 600^{\circ}\text{C}$ и коэффициенте заполнения 0,5. Опыты продолжительностью 14 суток каждый проведены в кислой среде при различном исходном соотношении $X_{\text{к}}/X_{\text{а}}$ в минерализаторе, где $X_{\text{к}}$ - мольная доля катионов щелочного металла (лития) и $X_{\text{а}}$ - суммарная мольная доля разноименных анионов неорганических кислот.

Полученный турмалин, синтезированный в системе без натрия, можно отнести к ряду бесщелочных, имеющих вакансию в позиции X, которая у природных кристаллов занята главным образом ионами натрия. Подобные безнатриевые турмалины описаны в некоторых экс-

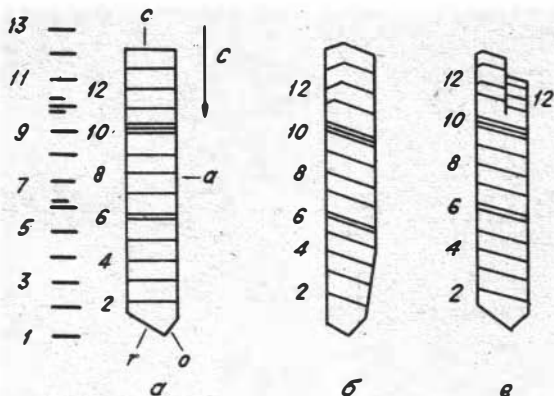


Рис.1. Зональное строение спонтанных кристаллов турмалина, наблюдаемое в проходящем свете:
 а - программа введения ежесуточных зон и рост кристалла гранью $\{0001\}$; б - расширение кристалла в начальный этап роста; в - обособление субиндивидов в заключительный этап роста кристалла.

форм, характеризующих их габитус: на антилогичном поллюсе - пирамиды $r\{10\bar{1}1\}$ и $o\{0\bar{2}21\}$, на аналогичном - пирамида $r\{10\bar{1}1\}$ или моноэдр $c\{000\bar{1}\}$ и реже их комбинация, в призматическом поясе - гексагональная призма $a\{11\bar{2}0\}$. Полярные направления определялись по морфологическому признаку, в основе которого лежит гемиморфизм кристаллов турмалина. Как отмечено у К.Фронделя /4/, число простых форм на антилогичном поллюсе кристалла чаще превышает их число на аналогичном. Кроме того, хорошо развитый моноэдр обычно встречается на аналогичном поллюсе, а на антилогичном имеет подчиненное значение и часто отсутствует. Подобные наблюдения приведены у М.М.Сливко /5/. Более строгое определение полярности кристаллов посредством пьезоэлектрических тестов /4/ здесь весьма затруднено из-за малого их размера.

Методом искусственной зональности /6/ установлено, что кристаллы в пределах одного опыта независимо от размера имеют одинаковое количество вводимых ежесуточно зон и, следовательно, растут за один период времени. Зародившись, они развиваются только вдоль отрицательного направления полярной оси за счет прироста граней пирамиды или моноэдра (рис.1а). Грани призмы (а) и пирамид антилогичного поллюса (г и о) не имеют собственных пирамид нарастания и представляют собой грани торможения. Таким образом, при зарождении кристалла происходит быстрое тангенциаль-

периментальных работах /2,3/. Другой особенностью химического состава образцов, синтезированных нами на затравку, являются переменные содержания хрома, присутствующего в составе минерализатора, а также железа, никеля и меди, извлекаемых в процессе опыта из материала контейнера.

На спонтанных кристаллах установлено пять простых

ное разрастание зародыша до определенной ширины, которая является конечным поперечным размером кристалла. Гораздо реже расширение кристалла продолжается в течение нескольких суток, что показано на рис.1б. При этом грани призмы по-прежнему остаются границами торможения.

Часто сечения кристаллов, перпендикулярные оси С, имеют контур неправильного многоугольника с входящими углами. Это позволяет предположить, что кристалл состоит из вытянутых вдоль оси С параллельных или субпараллельных субиндивидов. Иногда такие субиндивиды обособляются на заключительном этапе роста (рис.1в). Подразумевая, что кристалл является сростком, так называемую "визинальную" штриховку (вертикальная штриховка) на гранях призмы можно объяснить сочетанием призматических граней мельчайших субиндивидов. Тогда в зародышевой области кристалла можно выделить множество тесно сросшихся микрокристаллов, имеющих параллельную или субпараллельную ориентировку полярной оси. Эта совокупность микрокристаллов развивается в дальнейшем за счет обобществленных граней головки аналогичного полюса кристалла. Такое представление о способе зарождения кристалла турмалина соответствует экспериментальным данным по изучению неравномерности роста кристаллов гидроксида кадмия /7/. Согласно им, при одновременном зарождении микрокристаллов $Cd(OH)_2$ флуктуации скорости роста граней приводят к закономерному распределению индивидов по размеру за период около 30 минут. Впоследствии характер распределения искажается за счет агрегирования микрокристаллов в поясе призмы. Для кристалла турмалина формирование агрегированной зародышевой области, судя по отсутствию первой ростовой зоны (рис.1), продолжается менее суток. Кристаллы с гладкими или менее штрихованными гранями призмы имеют совершенно аналогичное зональное строение и для них, очевидно, также справедлив предлагаемый механизм формирования. Отсутствие на них штриховки можно объяснить более правильным сочетанием призматических граней субиндивидов. Выше рассматривалось агрегирование частиц при параллельности полярных осей. Вероятно, у сферокристаллов, часто получаемых в эксперименте, срастающиеся частицы образуют округлую зародышевую область, где их полярные оси направлены по радиусам сферы. Такой механизм формирования кристаллов следует отличать от расщепления, в случае которого подразумевается разориентация нарастающих блоков или субиндивидов относительно монокристаллического ядра. По этой же причине нельзя назвать расщепленным кристалл, изображенный на рис.1в, где вероятно, из-за ухудшения

условий питания произошло обособление параллельных субиндивидов, не изменивших своей ориентации и росших ранее под одной гранью. Необходимо, видимо, различать обособление субиндивидов и расщепление кристаллов, так как они отражают разные способы роста.

Помимо флуктуации поперечного размера кристаллов турмалина в пределах одного опыта различается их длина. На ста индивидах из одного опыта установлено, что скорость роста вдоль удлинения (c) связана с поперечным размером (a) или площадью совокупной зародышевой области. Средняя скорость роста тем выше, чем больше ширина или площадь зародышевой области. Как выяснилось, максимально возможные в опыте размеры кристаллов определяются исходным отношением X_K/X_a в минерализаторе. С повышением мольной доли щелочного катиона они возрастают (рис.2а,б). Изменение же величины a/c , характеризующей облик кристалла (рис.2в), имеет иную зависимость. В пределах исследуемой области более короткопризматические кристаллы связаны с растворами наименьшей и наибольшей щелочности. Кроме этого, повышение катионной мольной доли в растворе определяет последовательную смену габитуса растущей головки кристалла: пирамида ($X_K = 0,01$) \rightarrow моноэдр ($X_K = 0,02$) \rightarrow пирамида ($X_K = 0,03-0,07$).

Ростовые особенности спонтанных кристаллов в целом повторяются для затравочных пластин. Отложение вещества на затравку также происходит только в одном отрицательном направлении полярной оси, а скорость отложения увеличивается с повышением щелочности раствора. В области с минимальным для спонтанных кристаллов значением величины a/c , т.е. при игольчатом облике кристаллов, на затравках растет наиболее выраженный многоглавый слой. Это проявляется в увеличении числа визуально различных субиндивидов на единицу площади, облик которых также становится игольчатым. Таким образом, в условиях, когда вещество не отлагается на призматических гранях, обособление субиндивидов и образование незарастающих вертикальных полостей между ними резко ухудшает качество синтетического турмалина.

Рассмотренные экспериментальные зависимости позволяют в отдельных случаях высказать предположения об условиях образования природного турмалина. Например, грань моноэдра на аналогичном полюсе кристалла, вероятно, указывает на растворы с относительно высокой концентрацией кислых компонентов. Далее, полученные нами

данные о росте кристалла без отложения вещества на гранях призмы подчеркивают обычность рассматриваемого механизма формирования турмалина в природных условиях. По наблюдениям М.М.Сливко /8/ вырожденные пирамиды нарастания особенно характерны для конечных периодов роста его кристаллов. Вероятнее всего, таким способом росли кристаллы игольчатого облика, распространенного для турмалинов различного генезиса.

Вместе с тем, в естественных условиях рост осуществлялся многими способами, что связывают с широким диапазоном термодинамических условий кристаллизации турмалинов. Успешные попытки искусственного получения турмалина в исследованиях целого ряда авторов /9,10,11, 8,12,13/ проведены в

достаточно широком интервале температур и давлений: от 350 до 750–800 °С и от 25 до $5-8 \cdot 10^2$ МПа. Несмотря на разный химический состав турмалинов и состав минерализаторов, в которых они были получены, синтетические аналоги, судя по нарастшему на затравку слою, имеют единый ростовой механизм, аналогичный обсуждаемому в настоящей работе. Можно предположить, что другие механизмы роста

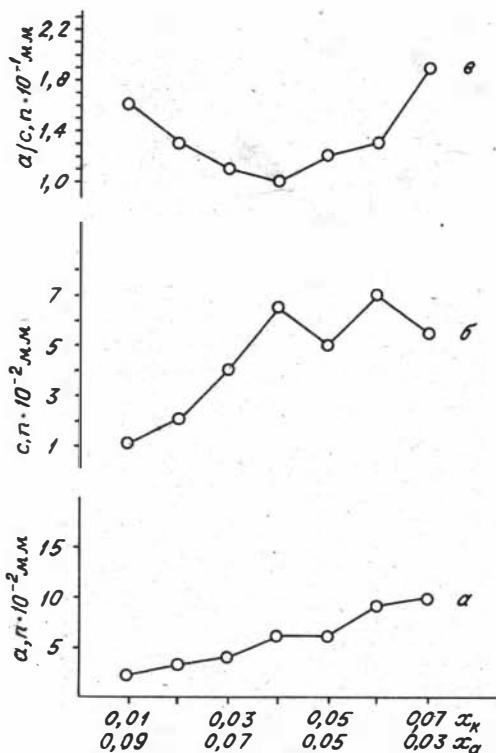


Рис.2. Связь морфологических характеристик кристаллов с исходным щелочно-кислотным соотношением в минерализаторе: а – средней ширины наиболее крупных кристаллов; б – среднего удлинения; в – среднего отношения ширины к длине.

кристаллов турмалина в природе обусловлены более высокими параметрами минералообразования, чем приведенные выше, и в первую очередь более высоким давлением. Последнее предположение, несомненно, требует экспериментальной проверки. В случае его справедливости ростовые особенности природных кристаллов турмалина можно использовать при оценке параметров естественной кристаллизации.

Литература

1. Кузьмин В.И., Добровольская Н.В., Солнцева Л.С. Турмалин и его использование при поисково-оценочных работах. М.: Недра, 1979. 269 с.

2. Rosenberg F.E., Foit F.F. Synthesis and characterization of alkali-free tourmaline. - Amer. Miner., 1979, v.64, N 1-2, p.180-186.

3. Taylor A.M., Terrell B.C. Synthetic tourmalines containing elements of the first transition series. - J. Crystal. Growth, 1967, v.1, N 4, p.238-244.

4. Frondel C. Tourmaline pressure gauges. - Amer. Miner., 1948, v.33, p.1-17.

5. Сливко М.М. Материалы по кристалломорфологии турмалинов пегматитов. - Минерал. сб. Львов. гос. ун-та, 1963, № 17, с.45-54.

6. Лебедев А.С., Каргальцев С.В., Фурсенко Д.А. Метод искусственной зональности при исследовании процессов гидротермального синтеза. - В кн.: Современная техника и методы экспериментальной минералогии. Тез. докл. Черноголовка, 1983. 19 с.

7. Мелихов И.В., Белоусова М.Я., Руднев Н.А., Булудев Н.Т. Флуктуации скоростей роста микрокристаллов. - Кристаллография, 1974, т.19, вып.6, с.1263-1267.

8. Сливко М.М., Воскресенская И.Е. О росте кристаллов турмалина. - Минерал. сб. Львов. гос. ун-та, 1966, вып.3, № 20, с.407-411.

9. Воскресенская И.Е., Штернберг Л.А. Синтез турмалина в хлоридных средах. - Кристаллография, 1973, т.19, вып.4, с.888-890.

10. Воскресенская И.Е., Ковыженко Н.А., Штернберг Л.А. Синтез турмалина в хлоридных средах. II. - Кристаллография. 1975. т.20, вып. I, с.210-213.

11. Воскресенская И.Е. Фазообразование в опытах по синтезу турмалина. - Минерал. сб. Львов. гос. ун-та, 1976, вып. I, № 30, с.14-17.

12. Fronddel C., Collete R.L. Synthesis of tourmaline by reaction of mineral grains with NaCl - H_3BO_3 solution and its implications in rock metamorphism. - Amer. Miner., 1957, v.42, N 11-12, p.754-758.

13. Smith F.G. Transport and deposition of the nonsulfide vein minerals. IV. Tourmaline. - Econ. Geol., 1949, v.44, N 3, p.186-192.

А.С.Лебедев, А.А.Докукин

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ВХОЖДЕНИЕ ВОДЫ В БЕРИЛЛ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ СИНТЕЗЕ

Берилл является широко распространенным минералом месторождений самого различного типа, связанных с постмагматическими процессами. Он кристаллизуется в широком интервале температур и благодаря своим кристаллическим особенностям обладает яркими типоморфными свойствами /1/. Одной из таких особенностей структуры берилла является наличие крупных полых каналов внутри колонок, образованных шестерными кольцами SiO_4 -тетраэдров /2/, с которыми связывается постоянное присутствие в бериллах высокотемпературной "цеолитной" воды /3,4/. Согласно экспериментальным исследованиям, проведенным Х.Такубо /5/, показатели преломления синтетических бесцелочных бериллов пропорционально возрастают от 1,57 до 1,59 при изменении парциального давления воды (P_{H_2O}) от 5 до 30 кбар и практически не зависит от температуры синтеза в интервале 850-1100 °С. Это позволяет рассматривать водосодержащий берилл, как перспективный индикатор P_{H_2O} процесса кристаллообразо-

вания. К сожалению в исследованиях Х.Такубо оказалась фактически не изученной зависимость $N_o - P_{H_2O}$ для бериллов, синтезируемых при температурах ниже $700^{\circ}C$ и давлениях до 5 кбар, т.е. в области наиболее приемлемой для образования берилла в природе. Поэтому в данной работе приводятся результаты экспериментального изучения зависимости между содержанием воды, показателем преломления и P_{H_2O} в кристаллах берилла выращенных при $T - 400-700^{\circ}C$ и P до 6 кбар. Кроме того, в статье приведены данные термографического исследования синтетических бериллов с примесями различных щелочных катионов, так как наличие этих примесей в каналах структуры может препятствовать выходу H_2O из кристаллов при нагревании /3/ и влиять на точность определения её количества в бериллах по потере веса при прокаливании (п.п.п.).

Методика исследования

Эксперименты по синтезу берилла проводились в золотых ампулах. В области до $600^{\circ}C$ и 2 кбар использовались автоклавы из сплава ЗИ 4376, при давлениях от 2 до 6 кбар применялся экзоклав на основе трубки Таттла с водяным прессом и манометром ЗВ-6000. В области более высоких параметров опыты проводились на установке высоких давлений типа "наковальня с лункой". Точность поддержания давления и температуры при работе в автоклавах и реакторе с холодным затвором составляла $\pm 50-100$ атм и $\pm 5^{\circ}C$. На установке высоких давлений "наковальня с лункой" точность измерения этих параметров составляла, соответственно, ± 2 кбар и $\pm 50^{\circ}C$. Синтез берилла осуществлялся путем спонтанной кристаллизации и выращивания на затравку из стехиометричной его составу смеси оксидов в дистиллированной воде и 0,5-2 молярных растворах $HC1$ и NH_4Cl . Диагностика синтезированных фаз осуществлялась рентгенографическими методами в камере *Gondolfi* и на дифрактометре *TUR 62m*, а также под микроскопом в иммерсионных средах. Потери H_2O определялись при прокаливании раздробленных образцов до постоянного веса при $900-1000^{\circ}C$, а также на дериватографе фирмы "Rikagu" с точностью $\pm 0,05$ мг. Измерения показателя преломления обыкновенного луча (N_o) проводились по методу Бекке. Подбор иммерсионных жидкостей осуществлялся путем смешивания их

в различных пропорциях с последующим измерением на рефрактометре Аббе. Такая методика позволила определить показатели преломления N_o кристаллов берилла с точностью до $\pm 0,002$.

Результаты экспериментов

В таблице I приведены данные экспериментов по синтезу берилла из смеси оксидов при 400–750 °С и давлении воды до 10 кбар. Исследование продуктов синтеза рентгенографическими и оптическими методами показало, что берилл легко синтезируется в области до 6 кбар при 400–700 °С совместно с фенакитом, хризобериллом и двумя структурными модификациями SiO_2 . В экспериментах, проведенных на установке высокого давления в области 10 ± 2 кбар и температуре до 700 ± 50 °С, берилл в продуктах синтеза обнаружен не был, хотя по данным /6/ с увеличением температуры от 400 до 500 °С устойчивость беспримесного берилла по давлению H_2O возрастает от 3 до 7–8 кбар. Вероятно, это противоречие обусловлено сравнительно небольшой длительностью наших экспериментов.

На рис. I представлена зависимость показателя преломления N_o синтезированных кристаллов бериллов от давления воды в процессе их роста. Исследование потери веса при прокаливании для трех образцов, выращенных на затравку, позволило также определить зависимость N_o от содержания H_2O в кристаллах беспримесного берилла, синтезированного при различных значениях P_{H_2O} . Для изучения влияния на эту зависимость температуры синтеза были проведены эксперименты при постоянном давлении и различных температурах, которые показали, что изменение температуры в пределах 400–700 °С не оказывает влияния на показатели преломления и соответственно на вхождение воды в синтезируемые кристаллы в пределах ошибки измерения (см. табл. I).

На рис. 2 приведены данные термографического исследования синтетических гидротермальных бериллов без примесей и с примесями различных щелочных катионов, а также малопримесного природного берилла из пегматитов Украины. Их кристаллохимические формулы, полученные путем пересчета данных химического анализа на 18 атомов кислорода по В.В.Бакакину, Н.В.Белову /4/ приведены в табл. 2. Определение потери веса осуществлялось при нагревании

Таблица I

Данные экспериментов по синтезу беспримесного берилла при различных температурах и давлении воды и его показатель преломления N_0

P_{H_2O} , бар	$T, ^\circ C$	Состав образовавшихся фаз	Время синтеза, сут.	П.п.п., (вес.%)	N_0 берилла
800	600	Fe, Xp, Be	9	0,8	I, 563
1000	400	—————	7	-	I, 565
1000	600	—————	8	I	I, 565
1000	700	—————	7	-	I, 565
1200	600	—————	8	-	I, 567
1500	600	—————	20	-	I, 568
2000	400	—————	2	-	I, 569
2000	600	—————	19	I, 5	I, 570
3000	600	—————	0,5	-	I, 574
3500	650	Fe, Xp, Be, SiO_2	3	-	I, 578
5000	500	—————	7	-	I, 579
5000	600	—————	7	-	I, 579
6000	750	—————	7	-	I, 580
10000	400	Xp, Fe, SiO_2	0,6	-	-
10000	700	—————	0,6	-	-

Примечание. Be - берилл, Xp - хризоберилл, SiO_2 - α -, β -кварц, Fe - фенакит.

растертых образцов со скоростью 10 градусов в минуту до 1000 $^\circ C$ с выдержкой при этой температуре два часа и последующим нагреванием до 1400 $^\circ C$ с той же скоростью. Полученные данные показывают, что из беспримесного берилла и бериллов, содержащих Li, Na, K и Rb, основная масса воды выделяется в интервале 600-1000 $^\circ C$, но в K и Rb-содержащих разновидностях этот процесс протекает медленнее. Обезвоживание Cs-содержащих бериллов происходит при температурах выше 1200 $^\circ C$, что, по-видимому, связано с закупоркой полых каналов в структуре крупными катионами Cs /3/.

Измерение показателей преломления N_0 беспримесных бериллов

Таблица 2

Химический состав синтезированных бериллов и изменение их свойств
после прокаливания

№ образца	Атомные коэффициенты в химической формуле в пересчете на 18 атомов кислорода	№ до ка- ления	№ после каления	П.п.п. (вес.%)
I	$(Al_{1,99}Si_{0,01})_2 \{ (Be_{2,95}Si_{0,05})_3 [Si_6O_{18}] \} \cdot H_2O_{0,33}$	I,659	I,560	I,2I
Ia	$Al_{1,99} \{ (Be_{2,99}Li_{0,01})_3 [Si_6O_{18}] \} \cdot Li_{0,02}H_2O_{0,4}$	I,573	I,560	I,29
2	$(Al_{1,91}Fe_{0,07}Ni_{0,02})_2 \{ (Be_{2,76}Li_{0,12}Cu_{0,12})_3 [Si_{5,94}Al_{0,06}O_{18}] \} \cdot Li_{0,22}H_2O_{0,61}$	I,580	I,567	I,94
3	$(Al_{1,81}Fe_{0,16}Ni_{0,03})_2 \{ (Be_{2,89}Cu_{0,08})_{2,97} [(Si_{5,98}Al_{0,02})_6O_{18}] \} \cdot Na_{0,1}H_2O$	I,587	I,573	I,46
4	$(Al_{1,9}Fe_{0,07}Ni_{0,04})_2 \{ (Be_{2,90}Cu_{0,1})_3 [(Si_{5,89}Al_{0,11})_6O_{18}] \} \cdot Rb_{0,12}H_2O$	I,585	I,569	0,88
5	$(Al_{1,7}Fe_{0,19}Ni_{0,11})_2 \{ (Be_{2,88}Li_{0,12})_3 [(Si_{5,95}Al_{0,05})_6O_{18}] \} \cdot Cs_{0,10}H_2O$	I,587	I,574	I,07
6	$(Al_{1,84}Fe_{0,14}Cr_{0,02})_2 \{ (Be_{2,68}Al_{0,02}Li_{0,08}Cu_{0,17})_{2,95} [(Si_{5,97}Al_{0,03})_6O_{18}] \} \cdot Cs_{0,16}Na_{0,13} \cdot H_2O$	I,582	I,570	I,08
B-I	$(Al_{1,94}Fe_{0,03}Si_{0,03})_2 \{ Be_3 [Si_6O_{18}] \} \cdot Na_{0,02} \cdot H_2O$	I,572	I,560	0,86

Примечание. B - I - берилл из пегматитов Украины

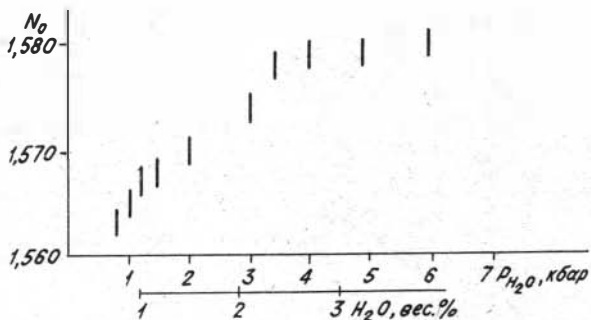


Рис. 1. Связь показателя преломления (N_o) беспримесного берилла с содержанием в нем H_2O и давлением H_2O при синтезе.

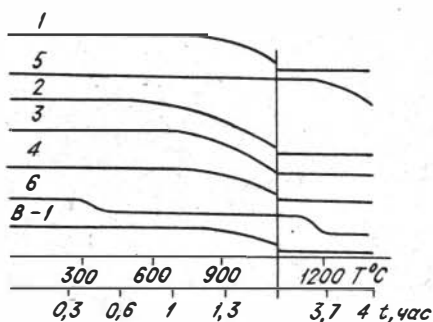


Рис. 2. Термографические кривые бериллов различного состава.

после прокаливания до $1000^\circ C$ в течение 0,5 часа показало, что независимо от первоначального значения они уменьшаются до $1,560 \pm 0,002$. Это соответствует показателю преломления обыкновенного луча для беспримесного кристалла берилла, полученного безводным методом /7/. При прокаливании бесщелочных бериллов с примесью Fe, Cr, Ni их показатель преломления умень-

шался до уровня, соответствующего показателю преломления безводного берилла с тем же количеством этих примесей в октаэдрической позиции /7/.

Обсуждение результатов

Проведенные экспериментальные исследования по синтезу беспримесных кристаллов берилла при различных P_{H_2O} удовлетворитель-

но согласуются с данными Х.Такубо /5/ в области I-4 кбар и свидетельствуют о наличии пропорциональной зависимости между коэффициентом преломления N_0 синтезированных кристаллов и давления воды:

$N_0 = 1,560 + 0,00465 P_{H_2O}$ (где P_{H_2O} - давление воды в кбар).

Отсутствие заметного влияния на эту зависимость температуры кристаллизации указывает на принципиальную возможность использования беспримесных кристаллов берилла в качестве барометра гидротермальных процессов, как технологических, так и минералогических. В области 4-6 кбар заметного увеличения показателей преломления синтезированных бериллов не происходит. Их показатель преломления N_0 достигает $1,580 \pm 0,01$, что соответствует содержанию H_2O 2,5-3,0 вес % или 0,8-1 формульных единиц.

Хорошая корреляция изменения показателя преломления беспримесных кристаллов с потерей H_2O при прокаливании позволяет утверждать, что коэффициент преломления этих кристаллов зависит только от содержания в них воды. Соответственно, на этом материале может решаться обратная задача: определение содержания H_2O в кристаллах берилла по показателю преломления, что является важным при исследовании микроскопических и зональных образцов.

При прокаливании бесщелочных бериллов практически вся вода выходит из их структуры в интервале 600-1000 °C в течение 0,2-0,5 часа. Обезвоживание Sr -содержащих бериллов происходит при температуре выше 1200 °C, что, по-видимому, обусловлено закупоркой полых каналов в структуре крупными катионами Sr .

Из-за отсутствия надежных экспериментальных данных о влиянии щелочных катионов на вхождение воды в растущие кристаллы берилла, использование их кристаллов в качестве индикатора давления в гидротермальном процессе пока еще затруднительно. В качестве барометров гидротермальных процессов, по-видимому, могут быть использованы бесщелочные и малощелочные бериллы с замещением в октаэдрической позиции, исключая случаи значительного содержания в каналах помимо воды молекул инертного газа CO_2 , NH_4 и других молекул и радикалов /8/. При этом также необходимо учитывать возможность потери воды за счет диффузии молекул H_2O в каналах структуры берилла при повышенных температурах /9/.

Авторы благодарны Е.И.Ханженкову за проведенные термографи-

ческие исследования, О.А.Козьменко, выполнившей химический анализ образцов, Б.А.Фурсенко за оказанную помощь при проведении экспериментов на установке высоких давлений и В.А.Кляхину за ценные замечания при обсуждении рукописи.

Литература

1. Фекличев В.Г. Берилл. М.: Наука, 1964. II8 с.
2. Bragg W.L., West J. The structure of bekyll, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ - Proc. Royal Soc, London, 1926, Ser.A111 p.691-714.
3. Гинзбург А.И. К вопросу о химическом составе берилла. - Тр./Минералог. музея АН СССР, 1955, вып.7, с.56-69.
4. Бакакин В.В., Белов Н.В. Кристаллохимия берилла. - Геохимия, 1962, № 5, с.420-432.
5. Такубо Х. Коэффициент преломления и удельный вес берилла. Пер. № 7293 ГПНТБ СО АН СССР. Новосибирск, 1979. Источник: Кобуцугаку, 1977, т.4, № 3, с.99-104.
6. Franz G., Morteani G. The system $BeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Hydrothermal investigation of the stability of beryl and euclase in the range from 1 to 6 kb and 400-800 °C. - N. Jb. Miner. Abh., 1981, v.140, N 3, p.273-299.
7. Родионов А.Я., Павлюченко В.С. Кристаллизация окрашенных разновидностей берилла в газотранспортных условиях. - В кн.: Выращивание кристаллов бериллиевых минералов и исследование их свойств. Новосибирск, 1980, с.62-70.
8. Беус А.А. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 330 с.
9. Armbruster T., Bloss F.D. Orientation and effects of channel H_2O and CO_2 in cordierite. - Amer. Miner., 1982, v.67, N 3-4, p.284-291.

О ВЛИЯНИИ P_{O_2} НА СТРУКТУРНЫЕ ПРИМЕСИ ЖЕЛЕЗА
В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ БЕРИЛЛЕ

Большинство природных бериллов имеет в своем составе изоморфную примесь железа. Вхождение Fe^{2+} и Fe^{3+} в различные структурные позиции берилла, а также их соотношение в принципе позволяют говорить об определенных физико-химических условиях образования конкретного кристалла. В данной работе представлены результаты кристаллохимического изучения Fe -содержащих бериллов, выращенных при различных pH и P_{O_2} .

Методика

Все опыты проводили по обычной автоклавной методике /1/ при температуре $590-610^{\circ}C$, перепаде температур по внешней стенке автоклава $70-130^{\circ}C$, давлении $1000-1500$ атмосфер в автоклавах объемом 200 мл из стали $12X18H9T$. В некоторых экспериментах использовались вкладыши плавающего типа из стали 3 (опыты № 9, 18, 44, 46, 59) и Pt (опыт № 64), герметизированные сваркой, что позволяло синтезировать кристаллы берилла либо практически без примесей Ni , Cu , Cr , которыми они загрязнялись при синтезе непосредственно в автоклаве, либо с какой-то определенной примесью (Ni , опыт № 40).

Кристаллы выращивали методом синтеза из оксидов, взятых в стехиометрии берилла. Электрокорунд (фракция $0,5-1$ мм) и керамика BeO (фракция $1-5$ мм) размещались на дне автоклава или вкладыша вместе с минерализатором, а кварц (фракция $5-10$ мм) - в верхней части сосуда. Длительность экспериментов составляла $7-15$ суток. Источником Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворе являлись внутренние стенки автоклава или вкладыша. Кроме того, в часть опытов дополнительно вводилось карбонильное железо в количествах, позволяющих снижать P_{O_2} до значений, при которых в растворе появлялось Fe^{2+} в концентрациях, достаточных для окрашивания кристалла в голубой и синий цвета.

P_{O_2} в экспериментах регистрировалось реакциями между металлами и их оксидами, помещенными в тонкостенные платиновые ам-

пулы /2/, а также по характерным ассоциациям фаз в опытах, рН определялось сразу после разгерметизации автоклава на рН-метре ЛПУ-01.

Параметры элементарной ячейки определены В.С.Павлюченко на дифрактометре TUR-М62 по известной методике /1/. В этой же работе приведена методика определения полных химических анализов выращенных кристаллов.

Результаты экспериментов

Все проведенные эксперименты разделены на 4 группы по режиму P_{O_2} (рис.1). Кристаллы первой группы выращены в опытах, которым соответствуют значения

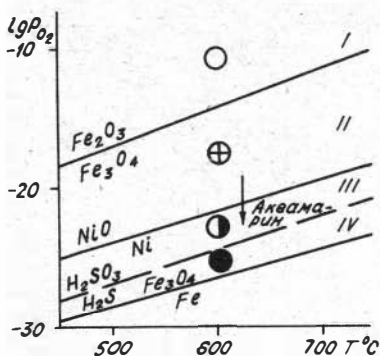


Рис. 1. Разделение образцов на 4 группы по P_{O_2} в опытах.

Химические анализы выращенных кристаллов и параметры их элементарной ячейки приведены в табл.1. Кристаллохимические формулы образцов были пересчитаны на 18 атомов кислорода /4/ (таблица 2).

равновесия $Fe_2O_3-Fe_3O_4$. Опыттам, в которых выращены следующие группы кристаллов, соответствуют значения P_{O_2} , последовательно отсекаемые на диаграмме линиями равновесий $NiO-Ni$, $H_2SO_3-H_2S$ и Fe_3O_4-Fe /3/, рН растворов после опытов имеет тенденцию к снижению с уменьшением P_{O_2} (табл.1).

Обсуждение результатов

Как видно из данных, представленных на рис.2, параметр "а" элементарной ячейки синтезированных бериллов увеличивается пропорционально дефициту Al в октаэдрической позиции. Более редкое

Таблица I

Химические анализы, параметры элементарной ячейки выращенных кристаллов берилла
и значения pH растворов после опыта

№ образца	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BeO	Fe ₂ O ₃ ⁺ FeO	Li ₂ O	Na ₂ O	NiO	CuO	H ₂ O	Σ	a	c	pH
26	64,59	17,10	12,99	2,56	0,54	0,08	-	-	1,58	99,44	9,236	9,190	не опр.
28	64,56	16,24	12,98	3,55	0,70	0,04	-	-	1,72	99,79	9,243	9,189	5,5
70	64,60	16,29	13,30	3,54	0,23	0,04	-	-	1,54	99,54	9,235	9,189	5,8
79	64,73	16,77	12,91	3,33	0,20	0,08	-	-	1,50	99,53	9,236	9,189	5,45
I31	64,76	16,96	13,24	2,82	0,20	-	-	-	1,15	99,13	9,225	9,197	4,5
I32	65,38	16,77	13,46	2,27	0,16	-	-	-	1,05	90,09	9,229	9,195	4,6
I41	64,95	16,32	13,09	3,79	0,21	-	-	-	1,14	99,50	9,232	9,196	4,4
I77	65,24	16,31	13,21	3,75	0,21	-	-	-	1,33	100,05	9,234	9,194	3,6
217	65,37	16,77	13,38	2,78	0,17	-	-	-	1,20	99,67	9,227	9,196	2,8
I04	65,11	16,67	13,27	2,66	0,14	0,03	0,39	0,06	0,83	99,16	9,225	9,194	3,3
I08	64,84	17,40	13,35	2,64	0,21	0,04	0,38	0,12	1,27	100,25	9,221	9,196	3,85
9	65,44	18,01	12,99	1,04	0,50	0,06	-	0,10	1,59	99,83	9,218	9,195	Не опр.
18	65,80	17,25	13,41	1,77	0,10	0,04	-	0,10	1,22	99,69	9,224	9,196	Не опр.
40	65,30	16,77	13,27	2,00	0,21	0,05	0,75	0,06	1,48	99,84	9,222	9,190	3,9
44	65,12	17,47	13,17	1,48	0,28	-	-	-	1,50	99,02	9,220	9,193	2
46	65,96	17,78	13,36	1,72	0,22	0,02	-	0,22	1,31	100,59	9,218	9,193	2,5
59	66,01	16,51	13,49	2,25	0,06	<0,1	-	0,15	0,93	99,50	9,226	9,193	1,8
64	65,67	17,50	13,52	1,48	0,07	<0,1	-	-	1,05	99,39	9,222	9,193	1,55

Примечание. Анализы выполнены Козьменко О.А., Торьяник О.Н., Филипповой Л.А., Горчуковой Л.Н.

№
образца

Кристаллохимические формулы выращенных кристаллов

26	$(Al_{1,85}Fe_{0,15})_2(Be_{2,89}Fe_{0,02}Li_{0,09})_3(Si_{5,98}Al_{0,02})_6O_{18} \cdot Li_{0,11} \cdot H_2O_{0,50}$
28	$(Al_{1,75}Fe_{0,24}Li_{0,01})_2(Be_{2,89}Li_{0,11})_3(Si_{5,98}Al_{0,02})_6O_{18} \cdot Na_{0,01} \cdot Li_{0,14} \cdot H_2O_{0,53}$
70	$(Al_{1,76}Fe_{0,24})_2(Be_{2,96}Li_{0,04})_3(Si_{5,98}Al_{0,02})_6O_{18} \cdot Na_{0,01} \cdot Li_{0,04} \cdot H_2O_{0,48}$
79	$(Al_{1,83}Fe_{0,17})_2(Be_{2,88}Fe_{0,07}Li_{0,04})_2,99 Si_6O_{18} \cdot Na_{0,01} \cdot H_2O_{0,46}$
131	$(Al_{1,83}Fe_{0,17})_2(Be_{2,94}Fe_{0,02}Li_{0,04})_3(Si_{5,98}Al_{0,02})_6O_{18} \cdot Li_{0,03} \cdot H_2O_{0,36}$
132	$(Al_{1,82}Fe_{0,15})Li_{0,03})_2(Be_{2,97}Si_{0,01}Li_{0,02})_3Si_6O_{18} \cdot Li_{0,01} \cdot H_2O_{0,32}$
141	$(Al_{1,78}Fe_{0,22})_2(Be_{2,90}Fe_{0,04}Li_{0,06})_3 Si_6O_{18} \cdot Li_{0,02} \cdot H_2O_{0,35}$
177	$(Al_{1,77}Fe_{0,23})_2(Be_{2,92}Fe_{0,03}Li_{0,05})_3 Si_6O_{18} \cdot Li_{0,03} \cdot H_2O_{0,41}$
217	$(Al_{1,81}Fe_{0,19})_2(Be_{2,95}Li_{0,05})_3 Si_6O_{18} \cdot Li_{0,01} \cdot H_2O_{0,37}$
104	$(Al_{1,82}Ni_{0,03}Fe_{0,15})_2(Be_{2,93}Fe_{0,04}Li_{0,03})_3 Si_6O_{18} \cdot Li_{0,03} \cdot H_2O_{0,25}$
108	$(Al_{1,83}Ni_{0,03}Fe_{0,14})_2(Be_{2,94}Cu_{0,01}Fe_{0,04}Li_{0,01})_3(Si_{5,95}Al_{0,05})_6O_{18} \cdot Na_{0,01} \cdot Li_{0,07} \cdot H_2O_{0,38}$
9	$(Al_{1,95}Fe_{0,05})_2(Be_{2,86}Si_{0,01}Cu_{0,01}Fe_{0,02}Li_{0,10})_3 Si_6O_{18} \cdot Na_{0,01} \cdot Li_{0,09} \cdot H_2O_{0,48}$
18	$(Al_{1,86}Fe_{0,12}Li_{0,02})_2(Be_{2,94}Si_{0,02}Cu_{0,01}Li_{0,01})_2,98 Si_6O_{18} \cdot Na_{0,01} \cdot H_2O_{0,37}$
40	$(Al_{1,82}Ni_{0,06}Fe_{0,12})_2(Be_{2,94}Si_{0,01}Cu_{0,01}Fe_{0,02}Li_{0,02})_3 Si_6O_{18} \cdot Na_{0,01} \cdot Li_{0,06} \cdot H_2O_{0,45}$
44	$(Al_{1,90}Fe_{0,10})_2(Be_{2,92}Si_{0,01}Fe_{0,01}Li_{0,06})_3 Si_6O_{18} \cdot Li_{0,05} \cdot H_2O_{0,46}$
46	$(Al_{1,91}Fe_{0,09})_2(Be_{2,92}Cu_{0,02}Fe_{0,03}Li_{0,03})_3 Si_6O_{18} \cdot Li_{0,05} \cdot H_2O_{0,40}$
50	$(Al_{1,78}Fe_{0,16}Li_{0,02})_1,96(Be_{2,97}Si_{0,05}Cu_{0,01})_3,03 Si_6O_{18} \cdot Na_{0,01} \cdot H_2O_{0,29}$
64	$(Al_{1,89}Fe_{0,10}Li_{0,01})_2(Be_{2,97}Si_{0,01}Li_{0,02})_3 Si_6O_{18} \cdot Na_{0,01} \cdot H_2O_{0,32}$

увеличение параметра "а" для кристаллов № 26, 28 и 79 из IY группы, полученных при наиболее низком P_{O_2} и наиболее густо окрашенных в синий цвет, судя по условиям синтеза, связано с увеличением количества Fe^{2+} в октаэдрической позиции. В этих же образцах (№ 26, 28) химическими анализами определено Fe^{2+} в количествах $> 0,1$ вес.%. Так как ионный радиус Fe^{2+} ($0,74 \text{ \AA}$) больше ионного радиуса Fe^{3+} ($0,64 \text{ \AA}$), вхождение ионов Fe^{2+} в позицию Al в соответствии с данными /5/ оказывает более сильное влияние на параметр "а". Образец № 70, относящийся к той же IY группе кристаллов, не выбивается из общей зависимости. Это связано с введением в данный эксперимент значительного количества Fe^{3+} что способствовало его преимущественному вхождению в структуру, а также несколько повысило P_{O_2} относительно условий синтеза других трех образцов из той же группы.

Кристаллы № 40, 104 и 108, имеющие в октаэдрических позициях Al, кроме примесных ионов Fe^{3+} и Li^+ имеют еще Ni^{3+} , и выделяются из общей зависимости несколько заниженным параметром "а". Ni^{3+} в сравнении с Fe^{3+} и Li^+ имеет меньший ионный радиус и, поэтому при тех же атомных количествах, дает меньший вклад в увеличение параметра "а".

Какую-либо зависимость между дефицитом Be в тетраэдрической позиции и параметром "с" для выращенных Fe-содержащих бериллов обнаружить не удалось, несмотря на известную подобную зависимость для природных образцов /5/. Возможно, это связано с одновременным вхождением различных катионов, замещающих Be и с малой "чувствительностью" структуры к растяжению по шестерной оси для тех значений дефицита Be, которыми характеризуются изученные кристаллы.

Однако кристаллы IY группы, полученные при наиболее низких P_{O_2} и отличающиеся максимальным параметром "а", имеют очень низкий параметр "с" в сравнении с другими образцами. По-видимому, в этих кристаллах начинает действовать механизм "проседания" структуры по оси "с", вызванный вхождением в октаэдрические позиции крупных катионов Fe^{2+} . Этот механизм описан для максимально O-замещенных бериллов типа бацитита /5/, к которому близки по содержанию Fe^{2+} синтетические кристаллы IY группы.

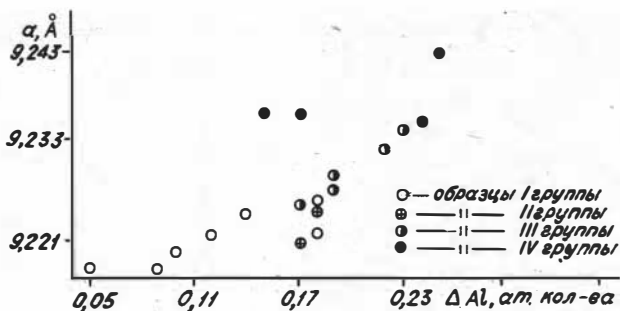


Рис.2. Зависимость параметра "а" от дефицита Al в полученных кристаллах.

Выводы

1. С понижением P_{O_2} в опытах наблюдается повышение изоморфного Fe^{2+} и некоторое увеличение общего содержания железа в кристаллах берилла, возрастает интенсивность их синей окраски и повышается щелочность растворов;

2. Наблюдается линейная зависимость между количеством ионов Fe^{3+} , Li^+ в октаэдрических позициях и параметром ячейки "а". На основе этой зависимости возможна полуколичественная оценка содержания Fe^{2+} в этих же позициях в кристаллах, выращенных при низком P_{O_2} ;

3. В бериллах, выращенных при низком P_{O_2} отмечается "проседание" структуры по оси "с", предположительно вызванное значительным содержанием Fe^{2+} в октаэдрических позициях.

Литература

1. Шацкий В.С., Лебедев А.С., Павлюченко В.С. и др. Исследование условий вхождения щелочных катионов в структуру берилла. - Геохимия, 1981, № 3, с.351-360.

2. Кляхин В.А., Лебедев А.С., Фурсенко Д.А. Методика экспериментальной оценки P_{O_2} гидротермальных растворов в автоклаве. - В кн.: Физико-химические условия процессов минералообразования по теоретическим и экспериментальным данным. Новосибирск, 1976, с.156-157.

3. Robi R.A., Waldbaum D.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15°K and one atmosphere pressure and at higher temperatures. - Geol. survey Bull., 1968, N 1959, p.45, 58, 111-112, 128.

4. Бакакин В.В., Белов Н.В. Кристаллохимия берилла. - Геохимия, 1962, № 5, с.420-432.

5. Бакакин В.В., Рылов Г.М., Белов Н.В. О корреляции хим. состава и параметров элементарной ячейки бериллов. - ДАН СССР, 1967, т.173, № 6, с.1404-1407.

В.А.Маслов

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАСЫЩЕНИЯ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ И ФАЗОБРАЗОВАНИЯ
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Обоснованный выбор метода выращивания и определение основных параметров процесса кристаллизации из раствора, в том числе и высокотемпературного, возможны лишь при наличии фазовой диаграммы соответствующей системы. В связи с большой трудоемкостью исследования таких обычно многокомпонентных систем, для практических целей изучают лишь часть фазовой диаграммы, в первую очередь, положение поля монофазной кристаллизации выращиваемого соединения. Уже в пределах поля монофазной кристаллизации соединения исследуется величина его растворимости и зависимость ее от температуры.

Среди методов выделения полей монофазной кристаллизации в флюсовых системах наиболее распространен визуально-политермический /1,2/. С помощью этого метода, однако, трудно фиксировать температуру появления кристаллических зародышей, особенно вблизи монофазных границ, где образуется несколько кристаллических фаз.

В настоящей работе рассматриваются возможности метода изотермического насыщения для определения границ полей первичной кристаллизации многокомпонентных соединений во флюсовых системах. Экспериментально изучен процесс растворения берилла данным ме-

тодом. Полученные результаты сопоставляются с данными других методов - визуально-политермического и пробных затравок.

Растворимость, как количественная мера $/I/$, оценивается долей кристаллического вещества, переходящего из твердого состояния в жидкое в условиях термодинамического равновесия системы $A_{тв.} \rightleftharpoons A_{раствор.}$. В применении к многокомпонентным соединениям, растворение которых происходит как конгруэнтно, так и инконгруэнтно (не в стехиометрии соединения), понятие "растворимости" необходимо уточнить.

Если двухкомпонентное соединение AB растворяется в P конгруэнтно, изотермический разрез диаграммы будет иметь вид, показанный на рис.1. При растворении соединения AB растворитель насыщается компонентами A и B в стехиометрическом для соединения отношении - фигуративная точка раствора движется по прямой P-AB и попадает на линию равновесия раствор-кристаллическая фаза AB, ограничивающую поле первичной кристаллизации AB. Здесь существует равновесие $AB_{тв.} \rightleftharpoons AB_{раствор.}$, поэтому, как и в случае с простыми веществами, можно говорить о растворимости AB в растворителе P. Количество AB, насыщающего растворитель P при данной температуре, т.е. величину растворимости AB, показывает соотношение отрезков AB-в и в-P.

Если же двухкомпонентное соединение AB насыщает растворитель P в отношении, отличном от стехиометрии, т.е. имеет место инконгруэнтный характер растворения, процесс этот уже нельзя рассматривать в рамках квазибинарной диаграммы AB-P. На изотермическом разрезе диаграммы A-B-P, где AB-инконгруэнтное соединение (рис.2), видно, что линия AB-P пересекает линию равновесия жидкость-твердое вещество вне поля первичной кристаллизации AB. При изотермическом растворении AB в растворителе P, последний насыщается компонентами A и B в стехиометрическом для AB соотношении до тех пор, пока фигуративная точка раствора не попадает в точку в. Здесь начнется, после достижения необходимого пересыщения, кристаллизация компонента B, а состав раствора будет изменяться по линии вб. По мере насыщения растворителя компонентом A фигуративная точка раствора приближается к переходной точке б, являющейся граничной между полями первичной кристаллизации B и AB. Процесс растворения заканчивается в граничной точке б, где существует равновесие $(B_{тв.} + AB_{тв.}) \rightleftharpoons (B+AB)_{раствор.}$ Состав ра-

створа в данной неинвариантной точке определяется по соотношению исходных и оставшихся после растворения кристаллических фаз – АБ и Б.

На рассмотренных примерах видно различие между конгруэнтным и инконгруэнтным характером растворения соединения АБ. В первом случае процесс изотермического насыщения раствора-расплава происходит в поле устойчивости соединения АБ, завершается он при достижении равновесия $АБ_{тв.} \rightleftharpoons АБ_{раствор}$. Соотношение длины конноды АБ-в и отрезка в-Р характеризует величину растворимости соединения АБ в растворителе Р.

Во втором случае, при инконгруэнтном характере растворения АБ, процесс происходит в поле устойчивости одного из компонентов соединения. В ходе изотермического растворения АБ в растворителе достигается равновесие $АБ_{тв.} + Б_{тв.} \rightleftharpoons (АБ+Б)_{раствор}$, и состав раствора находится при этом в неинвариантной точке в, на границе полей первичной кристаллизации АБ и Б. Зная количественное соотношение исходных реагентов и продуктов реакции, можно определить величину растворимости (АБ+Б) в растворителе Р. При изучении растворимости одного лишь инконгруэнтного соединения – АБ, необхо-

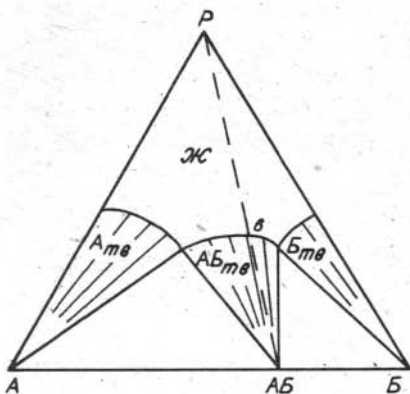


Рис. 1. Изотермический разрез диаграммы А-Б-Р (растворитель) с конгруэнтно растворяющимся соединением АБ.

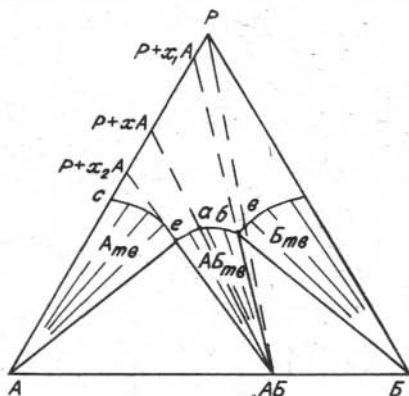


Рис. 2. Изотермический разрез диаграммы А-Б-Р (растворитель) с инконгруэнтно растворяющимся соединением АБ.

димо сначала установить границы поля первичной кристаллизации данного соединения. Положение граничных точек в и е поля монофазной кристаллизации АБ может быть найдено при анализе раствора, находящегося в равновесии с АБ и Б, а также АБ и А, либо путем определения количества новообразованных фаз при изотермическом насыщении растворителя компонентами А и Б с разным их соотношением.

При насыщении растворителя компонентом А можно определить положение инвариантной точки с по диаграмме, приведенной на рис. 2. Путем добавления к компоненту А все большего количества компонента Б состав раствора будет сменяться по линии се до инвариантной точки е, где в равновесии с ним будут находиться А и АБ. При этом необходимо учитывать, что для выделения кристаллов второй фазы, должно быть достигнуто пересыщение, необходимое для спонтанного их зарождения. Пока не будет достигнуто критическое пересыщение для зарождения фазы АБ или не будут введены пробные затравки, система будет находиться в метастабильном равновесии /3/.

После определения положения точек б и е - граничных точек поля первичной кристаллизации фазы АБ, можно установить состав растворителя, в котором растворение соединения происходит конгруэнтно. В рассматриваемом случае (см. рис. 2) АБ будет растворяться конгруэнтно в составах $(P + x_1A)$ - $(P + x_2A)$. Определив границы поля первичной кристаллизации фазы АБ в нескольких изотермических разрезах и количество растворенного в одном из этих составов АБ, можно построить часть кривой ликвидуса диаграммы АБ-(P+xA) в определенном температурном интервале.

Метод изотермического насыщения может быть использован для определения границ полей первичной кристаллизации и более сложных соединений. При этом следует подчеркнуть важность контроля достижения равновесия в опытах. Одним из необходимых условий равновесия является соблюдение правила фаз. Так, в изотермических условиях в инвариантной точке, вместе с жидкостью должны сосуществовать (K-I) кристаллические фазы (K - число компонентов в системе).

Однако соблюдение правила фаз не является достаточным условием равновесия и не исключает необходимости проведения кинетических исследований при использовании метода изотермического насыщения.

Иллюстрацией проведенного выше анализа возможностей метода изотермического насыщения может служить исследование фазообразования и растворимости берилла в системе $(\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2)$ - флюс $\text{PbO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$. Ранее растворение берилла в флюсах системы $\text{PbO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ изучалось методом изотермического насыщения /4,5/. В экспериментах длительностью четверо суток, проводившихся в интервале 820-1200 °С, было установлено, что берилл в расплаве $\text{PbO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ растворяется инконгруэнтно, в качестве побочной фазы выделяется тридимит (SiO_2).

Исследование кинетики растворения берилла показало, что растворяемые блоки уже через несколько часов покрываются плотной оболочкой из пластинчатых кристаллов тридимита. При повышении температуры растворения тридимитовая оболочка становится более толстой и плотной. Диффузия компонентов берилла - BeO и Al_2O_3 при этом через подобную оболочку существенно замедляется. В экспериментах, проведенных по методике, аналогичной применяемой в /4,5/, определено, что при 1000 °С флюс $\text{PbO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ насыщается за 2,5-3 суток, тогда как при 1160 °С для этого требуется уже более пяти суток (рис.3). В последнем случае толщина оболочки тридимита на блоках берилла составляла более 1 мм. Время, необходимое для насыщения флюса при растворении берилла, может быть несколько сокращено при поочередном введении блоков с интервалом в несколько часов.

Судя по кинетическим данным, полученным при изотермическом насыщении флюса компонентами берилла (см. рис.3), состав раствора в изотермическом сечении диаграммы должен находиться в инвариантной точке. Согласно правилу фаз, однако, в изотермических условиях в инвариантной точке рассматриваемой системы в равновесии с жидкой должны существовать три кристаллических фазы.

Отсутствие в продуктах растворения третьей кристаллической фазы можно объяснить нахождением системы в метастабильном равновесии. Для выведения системы из подобного состояния использовалось кратковременное понижение температуры на величину, заведомо превышающую критическое переохлаждение третьей кристаллической фазы. При снижении температуры на 15 °С и последующей выдержке насыщенного компонентами берилла раствора-расплава было установлено, что кристаллической фазой, равновесной в данных условиях с бериллом и тридимитом, является фенакит.

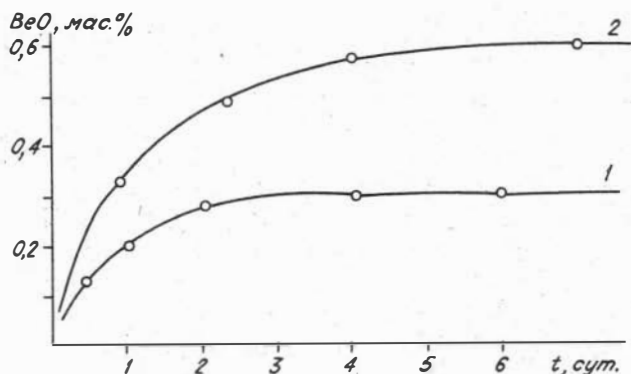


Рис. 3. Кинетика насыщения раствора-расплава $\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ оксидом бериллия при растворении берилла при 1000°C (1) и 1150°C (2).

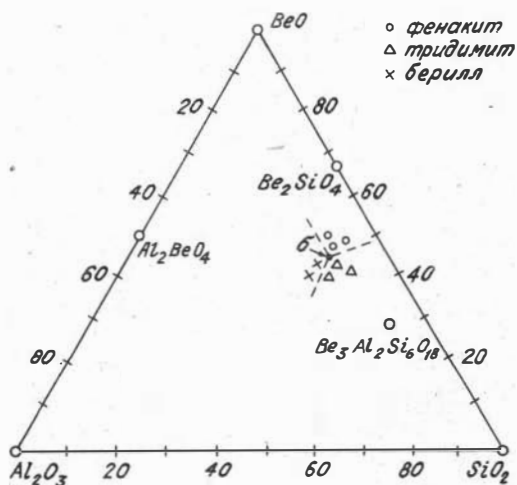


Рис. 4. Центральная изотермическая проекция диаграммы $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$) с приблизительными границами между полями монофазной кристаллизации (1050°C).

Для подтверждения результатов, полученных методом изотермического насыщения, исследован, с использованием визуально-политермического метода, состав первоначально образующихся кристаллических фаз вблизи состава раствора, установленного при изотермическом насыщении. На центральной изотермической проекции, приведенной на рисунке 4, состав этот отмечен точкой б. Определено, что, полученная методом изотермического

насыщения, точка δ действительно является (при 1050 °C) граничной между полями первичной кристаллизации тридимита, берилла и фенакита. Существование в точке δ равновесия берилл-тридимит-фенакит-раствор подтверждается также при использовании пробных затравок образующихся здесь кристаллических фаз.

Положение инвариантной точки, где в равновесии с раствором существует три кристаллические фазы - берилл, тридимит и фенакит, и ориентировочное определение с помощью визуально-политермического метода положения границ поля мультифазной кристаллизации берилла на изотермическом разрезе диаграммы $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PbO-V}_2\text{O}_5$ дали возможность установить несколько составов растворителя, обеспечивающих конгруэнтное растворение берилла. Экспериментально установлено, что при 1050 °C берилл растворяется в каждом из таких составов без образования побочных кристаллических фаз. Насыщение флюса компонентами берилла достигается уже за 8-10 часов.

Таким образом, при конгруэнтном характере растворения соединений метод изотермического насыщения дает возможность определить величину растворимости исследуемого соединения при заданной температуре. В случае инконгруэнтного характера растворения многокомпонентных соединений метод изотермического насыщения позволяет определить положение граничных линий и точек инвариантного равновесия между полями первичной кристаллизации. Имея в виду достаточно высокую точность метода изотермического насыщения, можно предположить перспективность его в сочетании с визуально-политермическим для исследования фазообразования в многокомпонентных системах.

Авторы благодарны В.П.Морозу и С.Н.Коровину за помощь в проведении экспериментальных исследований А.С.Лебедеву и Ж.Н.Федоровой за ценные советы при обсуждении рукописи.

Литература

1. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов-расплавов. М.: Наука, 1978. 267 с.
2. Вильке К.Т. Методы выращивания кристаллов. Л.: Наука, 1977. 599 с.
3. Карапетьянц М.Х. Введение в теорию химических процессов. М.: Выс. школа, 1970. 288 с.

4. Ткаченко А.А., Букин Г.В. Растворение и рост кристаллов берилла в расплавах на основе V_2O_5 . - В кн.: Исследования по экспериментальной минералогии. Новосибирск, 1978. с.54-58.

5. Ткаченко А.А., Букин Г.В. Фазовые равновесия в берилл - содержащих флюсовых системах. - В кн.: Экспериментальные исследования сульфидных и силикатных систем. Новосибирск, 1981, с.61-68.

В.А.Маслов, В.П.Мороз

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ИНДУЦИРОВАННОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ИЗ РАСТВОРА-РАСПЛАВА

В связи со сложностью визуального контроля за ростом кристаллов во флюсовых средах, для получения необходимой информации о протекании процесса кристаллизации часто применяют метод индуцированной зональности [1,2]. Этот метод основан на том, что кратковременное изменение условий роста вызывает образование в пирамидах нарастания граней кристаллов своеобразных меток - аномальных по своим свойствам узких зон.

Получить такой эффект можно при резком снижении или повышении температуры либо градиента температур кристаллизации, а в динамических условиях выращивания также и при варьировании программы вращения. При этом могут меняться: механизм и скорость кристаллизации, морфология растущих поверхностей, поведение дефектов, происходит захват включений флюса и изменение стехиометрии основных и примесных компонентов, что в свою очередь вызывает зональное изменение химических и физических свойств кристалла.

Для визуализации аномальных по своим характеристикам зон используют микроскопию в проходящем и отраженном (после селективного травления) свете, метод теневых фигур, просвечивающую электронную микроскопию для наблюдения тонких дефектов, рентгенографию и метод рентгеноспектрального анализа.

Применение метода индуцированной зональности возможно при различных модификациях флюсового метода в статических и динамических условиях, как при спонтанном зародышеобразовании, так и при росте на ориентированные затравки.

На данном этапе исследований нами изучены особенности образования и визуализации зональности в кристаллах изумруда размером до 10 мм, выращенных при спонтанной кристаллизации методом температурного перепада во флюсе $PbO-V_2O_5$ /3/.

Для образования в кристаллах индуцированных зон производили один раз в сутки кратковременные отключения электропитания нагревателя. Периодические понижения температуры с амплитудой от 1 до 50 °С задавались изменением задания на терморегуляторах ВРТ-2 или ПИТ-3 как вручную, так и с помощью устройства, изготовленного на базе реле времени 2РВМ. Температуру в области кристаллизации измеряли с помощью термопары ПР-10/0, защищенной от расплава тонкостенным платиновым чехлом. Плоско-параллельные пластинки толщиной 0,3–1 мм, вырезанные из выращенных кристаллов параллельно (0001) и (10 $\bar{1}$ 0), исследовали в проходящем свете под поляризационным микроскопом. При диагностике использовали также метод химического травления. После травления в плавиковой кислоте или флюсовых средах поверхность пластинок изучали в отраженном свете. Расстояние между индуцированными зонами измеряли с помощью объект-микрометра с точностью $\pm 0,007$ мм.

В неполяризованном проходящем свете в срезах, параллельных призме (10 $\bar{1}$ 0) и базопинакоиду (0001), отчетливо видны лишь зоны, вызываемые колебаниями температуры в расплаве более 10 °С. Однако такие полосы обычно сопровождаются цепочками из мелких, обычно удлиненных, включений растворителя, которые не наблюдали в зонах, вызываемых колебаниями температуры менее 8 °С. Однако, без химического травления зоны эти видны недостаточно отчетливо.

В поляризованном свете зональность отчетливо видна уже при изменении температуры в расплаве на 3–4 °С. Однако это характерно только для срезов, параллельных базопинакоиду. Зоны хорошо выделяются в пирамидах нарастания граней призмы (10 $\bar{1}$ 0), поскольку они характеризуются отчетливой двуосностью. Поэтому на данном этапе исследований нами изучались только образцы со срезами, параллельными базопинакоиду.

Для выяснения природы зональности было изучено (при исполь-



зовании микрозондового анализа) распределение хрома и алюминия в сечении, перпендикулярном индуцированным зонам в пластинках изумруда. В кристаллах, выращенных в условиях, когда температура в зоне кристаллизации понижалась до 8°C , изменений в содержании хрома и алюминия в сечениях пирамид нарастания призмы $(10\bar{1}0)$ и базопинакоида (0001) обнаружить не удалось. Исследование этих же пластинок под лю-

минесцентным микроскопом показало, что интенсивность люминесценции в индуцированных зонах несколько слабее по сравнению с основной поверхностью. Это может служить доказательством все-таки незначительно изменяющегося содержания хрома в индуцированных зонах, поскольку других примесей, способных вызвать люминесценцию в кристаллах, не обнаружено.

Линейная скорость роста граней призмы изумруда, как было определено на большом количестве кристаллов из различных двухмесячных экспериментов, постепенно уменьшается от $0,4-0,6$ до $0,04-0,08$ мм/сут (см. рисунок). Если, однако, измеренную линейную скорость роста граней призмы пересчитать на массовую, то, при учете увеличивающейся площади растущей поверхности, оказывается, что массовая скорость роста данных граней является практически неизменной на протяжении эксперимента, изменяясь не более чем на 30% от средней своей величины. В начальный период массовая скорость роста граней постоянно выше средней.

При сравнении скоростей роста одноименных граней одних и

тех же кристаллов была установлена зависимость их от ориентации кристаллов в контейнере. Грани, ориентированные параллельно поверхности дна, растут, как правило, в 1,5-2 раза медленнее ориентированных параллельно стенкам контейнера. Обнаруженная закономерность дает основание предполагать, что рост кристаллов происходил в диффузионно-контролируемом режиме. Очевидно, что на перенос кристаллизующего вещества оказывает заметное влияние конвекция.

В кристаллах фенакита и хризоберилла, которые в экспериментах по выращиванию изумруда образуются как сопутствующие фазы, аналогичные индуцированные полосы также отчетливо проявляются. Благодаря этому оказалось возможным определить начало зарождения каждого из сокристаллизующихся минералов. Так, удалось установить, что при перекристаллизации берилла в условиях перепада температур фенакит и хризоберилл образуются, как правило, раньше изумруда. Этот вывод подтверждается при изучении кинетики фазообразования в системе и согласуется с характером срастания образовавшихся кристаллов.

Авторы благодарны В.Ф.Запорожко за помощь в изготовлении устройства для генерации температурных колебаний.

Литература

1. Chase A.B., Wilcox W.R. Temperature fluctuations and striations in flux crystal growth. - J.Amer. Ceram. Soc., 1967, v.50, N 6, p.332-333.

2. Hergt R., Wendt M., Görnert P., Bornmann S. Investigation of the growth mechanism in high-temperature solutions by the induced striation method. - Phys. Stat. Sol. (a), 1976, v.35, p.347-353.

3. Букин Г.В., Годовиков А.А., Кляхин В.А., Соболев В.С. Методы выращивания кристаллов изумруда. - В кн.: Рост кристаллов, т.13. М.: Наука, 1980, с.215-223.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ
 ПЕТАЛИТ \rightleftharpoons α -СПОДУМЕН+КВАРЦ

Экспериментальное исследование равновесия петалит \rightleftharpoons α сподумен + кварц ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10} \rightleftharpoons \text{LiAlSi}_2\text{O}_6 + 2\text{SiO}_2$) имеет особое значение для петрологии редкометалльных гранитных пегматитов натролитивого типа. Это обусловлено тем, что в природе наряду с широко распространенными пегматитами со сподуменом известны и петалитовые пегматиты, причем в последних часто наблюдаются псевдоморфозы кварц-сподуменного агрегата по петалиту /6/, а в сподуменных пегматитах описаны случаи замещения сподумена и кварца петалитом /2/. Таким образом, равновесие петалит \rightleftharpoons α -сподумен + кварц позволяет не только разграничить P-T-параметры кристаллизации петалитовых и сподуменных пегматитов, но и наметить пути эволюции температуры и давления в ходе пегматитового процесса.

Результаты предшествующих экспериментальных работ противоречивы. Согласно D.B.Stewart /10,11/, кварц-сподуменная ассоциация устойчива в интервале давлений 100-400 МПа при температурах ниже 500-600 °С, что не соответствует результатам работы /8/, согласно которым α -сподумен при давлениях менее 400 МПа неустойчив во всем интервале температур.

Наши эксперименты были выполнены на установке гидростатического давления /7/ с использованием полисилоксановой жидкости в качестве среды передающей давление. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой с точностью ± 5 °С, давление - манганиновым манометром с точностью ± 10 МПа. Все опыты проводились в герметично заваренных платиновых ампулах объемом 0,2 см³. В качестве исходных веществ использовались гели петалитового состава, приготовленные по обычной методике /9/ на основе реактивов марки ЧДА, и моновариантные смеси природных и искусственных минералов*. Минерализатором во всех случаях служил 40 % раствор LiCl. Соотношение твердых фаз и раствора в опытах выдерживалось приблизительно постоянным - 0,5.

Эксперименты проведены в два этапа. Первоначально методом

* Сподумен и петалит из пегматитов Восточного Казахстана. Содержание примесей по /1/ ~ 3 вес. %

синтеза с использованием гелей были ориентировочно определены границы устойчивости дивариантных ассоциаций и получены необходимые количества искусственных минералов для приготовления моновариантных смесей. По оптическим свойствам и параметрам элементарной ячейки синтезированный нами петалит и сподумен не отличаются от известных природных и искусственных аналогов.

Окончательное положение линии равновесия определялось по методу моновариантной реакции. В зависимости от температуры и длительности опытов количество метастабильных фаз в конечных продуктах изменялось на 100–50 %, что в большинстве случаев позволяло для определения направления реакции ограничиться визуальными оценками в иммерсионных препаратах. При этом дополнительно диагностировались фигуры роста–растворения кристаллов α -сподумена и петалита. В отдельных случаях проводились полуквантитативные определения рентгеновскими методами. Результаты опытов представлены в таблице и в графическом виде на рисунке.

Опыты по методу моновариантной реакции с использованием смесей на основе природных (опыты № 9–18) и искусственных минералов (опыты № 19–22) дали сходные результаты, так что примеси (в основном K и Na), содержащиеся в природном материале, не оказали заметного влияния на положение изучаемой линии равновесия.

Полученные нами результаты отличаются как от данных D.B. Stewarta /10, 11/ так и работы /8/. Причины расхождения с результатами /10, 11/ не ясны из-за отсутствия в этих работах подробного описания методики и результатов.

Сопоставление же наших результатов с данными работы /8/ прежде всего выявляет значительное смещение границы устойчивости α -сподумена в сторону низких давлений. Необходимо подчеркнуть, что нами изучена только устойчивость ассоциации α -сподумен + кварц, в то время как граница стабильности α -сподумена, определяемая возможными реакциями α -сподумен \rightleftharpoons β -сподумен + α -эвкрипит и α -сподумен \rightleftharpoons α -эвкрипит + петалит, отвечает еще более низким давлениям. Вместе с тем, в природе α -сподумен, как правило, ассоциирует с кварцем, так что главный вывод работы /8/ об образовании α -сподумена в пегматитах при повышенных давлениях целиком остается в силе.

Основной причиной выявленных расхождений являются, вероят-

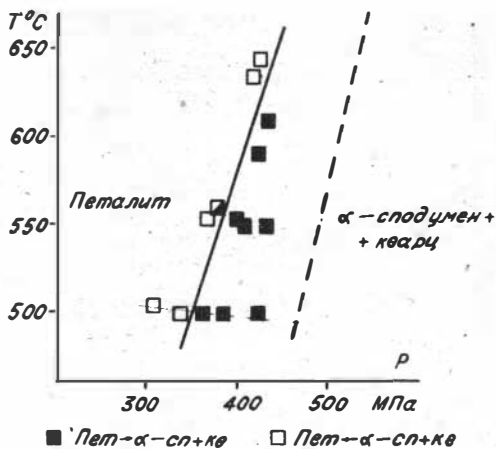
Параметры и результаты проведенных экспериментов

№ опыта	T°C	P, МПа	t, час	Конечные продукты
Эксперименты по методу синтеза				
1	500	400	72	<u>Пет</u> + <u>Δ</u> - Эвк
2	500	440	70	<u>Пет</u> + <u>Δ</u> - Эвк
3	500	470	65	<u>Пет</u> + <u>Δ</u> - Сп + кв
4	550	510	54	<u>Δ</u> - Сп + кв
5	550	570	36	<u>Δ</u> - Сп + кв
6	550	420	46	<u>Пет</u> + <u>Δ</u> - Сп
7	630	540	49	<u>Δ</u> - Сп + кв
8	630	480	42	<u>Пет</u> + <u>β Сп</u>
Эксперименты по методу моновариантной реакции				
9	500	420	96	<u>Пет</u> → <u>Δ</u> -Сп + кв
10	500	390	108	<u>Пет</u> → <u>Δ</u> -Сп + кв
11	500	370	108	<u>Пет</u> → <u>Δ</u> -Сп + кв
12	500	340	144	<u>Δ</u> -Сп + кв → <u>Пет</u>
13	505	310	170	<u>Δ</u> -Сп + кв → <u>Пет</u>
14	550	430	72	<u>Пет</u> → <u>Δ</u> -Сп + кв
15	550	410	60	<u>Пет</u> → <u>Δ</u> -Сп + кв
16	560	380	60	<u>Δ</u> -Сп + кв → <u>Пет</u>
17	590	430	48	<u>Пет</u> → <u>Δ</u> -Сп + кв
18	645	430	30	<u>Δ</u> -Сп + кв → <u>Пет</u>
19	555	410	72	<u>Пет</u> → <u>Δ</u> -Сп + кв
20	555	380	96	<u>Δ</u> -Сп + кв → <u>Пет</u>
21	580	460	60	<u>Пет</u> → <u>Δ</u> -Сп + кв
22	600	440	50	<u>Пет</u> → <u>Δ</u> -Сп + кв

Пет - петацит, Сп - сподумен, Эвк - эвкрипит, кв - кварц.
 Подчеркивание: две линии - преобладающая фаза; одна - второстепенная фаза; волнистая - следы; стрелка - указание направления протекания реакции. Исходные составы: опыты 1-8 - петалитовый гель; 9-18 - моновариантная смесь Δ -Сп + Кв + Пет на основе природных минералов; 19-22 - моновариантная смесь на основе искусственных минералов.

но, кинетические ограничения, проявившиеся и в наших опытах по синтезу (см. рисунок). Нельзя исключить возможность влияния изоморфизма $H_3O^+ - Li^+/5/$ в литиевых алюмосиликатах. В этом случае соотношения активностей ионов Li^+ и H^+ наряду с температурой и давлением будет влиять на изучаемое равновесие. Для проверки этого предположения нами в настоящее время проводятся дополнительные эксперименты.

С точки зрения возможных петрологических приложений полученных результатов обращает на себя внимание сравнительно крутой наклон линии равновесия петалит $\rightleftharpoons \Delta$ -сподумен + кварц к оси давления (1,6 град/МПа), что позволяет использовать полученные результаты для оценки давления в ходе пегматитового процесса. Можно предположить, что петалитовые пегматиты кристаллизовались при меньших давлениях чем сподуменовые, при этом образование кварц-сподуменовых псевдоморфоз по петалиту логично было бы связать с ростом давления в ходе пегматитового процесса, возможного, например, при кристаллизации пегматитового расплава в изохорических условиях /4/. С другой стороны, редкие и ограниченные по масштабам своего проявления, процессы петалитизации сподумена и кварца можно связать с кратковременными флуктуациями, механизм которых ранее обсуждался в работе /3/.



■ Пет-α-сп+кв □ Пет-α-сп+кв
 Линия равновесия петалит $\rightleftharpoons \Delta$ -сподумен + кварц.
 Пунктирной линией показана граница устойчивого синтеза петалита и Δ -сподумена с кварцем.

Литература

1. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т.2, М.: Наука, 1966. 45 с.
2. Гинзбург А.И. Сподумен и процессы его изменения. - Тр./ Минералогического музея АН СССР, вып.9, М.: Изд-во АН СССР, 1959, с.19-52.
3. Долгов Ю.А. Эволюция и флуктуация термодинамических параметров в полостном эндогенном минералообразовании. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т.1, М.: Наука, 1968, с.125-135.
4. Кадик А.А., Остапенко Г.Т., Френкель М.Я. Давление паров воды при кристаллизации магм в камере постоянного объема. - Геохимия, 1975, № 6, с.812-821.
5. Минералы. Т.3, вып.2, М.: Наука, 1981, с.394,398-405.
6. Россовский Л.Н., Матросов И.Н. Псевдоморфозы кварца и сподумена по петалиту и их роль в пегматитовом процессе. - ДАН СССР, т.216, 1974, № 5, с.1135-1137.
7. Ряпосов А.П. Устройство для создания высокого гидростатического давления и температуры. - Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, 1981, № 13, авторское свидетельство СССР 818640.
8. Штернберг А.А., Иванова Т.И., Кузнецова В.А. Сподумен - минерал проуфундометр. - ДАН СССР, т.202, 1972, № 1, с.175-178.
9. Hamilton D.L., Menderzon C.M.B. The preparation of silicate composition by a gelling method. - Mineral. Mag., 1968, v.36, p.832-838.
10. Stewart D.B. Petrogenesis of lithium-rich pegmatites. - Amer. Mineral., 1978, v.63, p.970-980.
11. Stewart D.B. Petrogenesis and mineral assemblage of lithium-rich pegmatites. - Geol. Soc. Amer. Spec. Pap., 1964, v.76. 159 p.

III. СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ФАЗ

В.П.Солнцева, Г.В.Букин, В.А.Клякин,
Г.Г.Лохова, А.И.Путачев

ПРИРОДА ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ И ЭПР ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ БЕРИЛЛОВ

Методами ЭПР, мёссбауэровской спектроскопии и оптического поглощения установлено, что в берилле ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) ионы Fe замещают в основном Al^{3+} в трех /I/ и двухвалентном состоянии /2/. При этом, ионы $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ имеют слабые полосы поглощения (375 (б), 430 (б, \mathcal{H}) и 570 нм) и практически не дают вклада в окраску образца. Ионы $\text{Fe}_{\text{Al}}^{2+}$ ответственны за появление двугорбой полосы с максимумами при 830 и 970 (\mathcal{H}) нм. Окрашенные же разновидности — аквамарин, гелиодор и другие, кроме отмеченных, характеризуются интенсивными полосами поглощения с максимумами от 280 до 360 (б, \mathcal{H}), 620, 700 (\mathcal{H}), 820 (б) и 2050 (\mathcal{H}) нм. Модели, предлагаемые в работах /2-8/ для объяснения природы этих полос, не только не согласуются, но часто противоречивы.

Ранее В.П.Солнцевым /8/ показано, что элементы группы железа в берилле занимают как октаэдрические позиции Al, так и тетраэдрические позиции Be и Si. Точечная симметрия их D_3 , D_2 и C_3 соответственно.

Целью настоящей работы является установление валентного состояния и координации ионов железа, а также возможной связи их с оптическими спектрами и окраской природных и синтезированных бериллов. Данные химических анализов некоторых из изученных образцов представлены в табл. I. Спектры ЭПР наблюдались на частотах 9,3 и 36 ГГц при 300 и 77 К. Спектры пропускания записаны на спектрофотометре СФ-8 при 300 К в поляризованном свете.

Исследование спектров ЭПР природных и искусственных кристаллов различной окраски показало наличие интенсивных линий от ионов Fe^{3+} замещающих Al^{3+} ($\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$) /I/ и большого числа дополнительных линий значительно меньшей интенсивности (рис. I). Линии в области 9-15 кГс, симметрично расположенные относительно перехода $I/2 \rightarrow I/2$ ($\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$), обусловлены обменно-связанными парами ионов $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+} - \text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$. На частоте 9,3 ГГц наблюдались четыре линии,

Таблица I

Химический анализ исследованных образцов берилла

№ обр.	28		9		Интенсивно голубой		Слабо- голубой		Желтый		20I-6		26R
	% вес.	Ф.к.	% вес.	Ф.к.	% вес.	Ф.к.	% вес.	Ф.к.	% вес.	Ф.к.	% вес.	Ф.к.	% вес.
SiO ₂	64,56	5,98	65,44	6,00	65,43	5,99	65,70	5,98	65,73	6,01	66,50	6,03	
Al ₂ O ₃	16,24	1,77	18,01	1,95	17,46	1,89	18,53	1,99	18,30	1,97	16,70	1,78	
Fe ₂ O ₃	3,31	0,23	1,04	0,07	1,89	0,13	0,64	0,044	0,51	0,035	3,21	0,22	0,069
FeO	0,24	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BeO	12,98	2,89	12,99	2,87	13,48	2,97	13,62	2,98	13,52	2,97	12,40	2,70	
CuO	-	-	0,1	0,01									
Li ₂ O	0,70	0,26	0,50	0,18	0,02	0,01	-	-	-	-	1,3	0,48	
Na ₂ O	0,04	0,01	0,06	0,01	0,22	0,04	0,07	0,01	0,09	0,02	-	-	
K ₂ O	-	-	-	-	0,02	-	0,02	-	0,02	-	-	-	
П.п.п.	1,72	0,53	1,59	0,49	1,27	0,39	0,84	0,26	0,91	0,27	-	-	
Сумма	99,79	11,16	99,73	11,09	99,80	11,03	99,42	11,00	99,08	11,00	100,1	11,21	

Примечание. Ф.к. - формульный коэффициент.

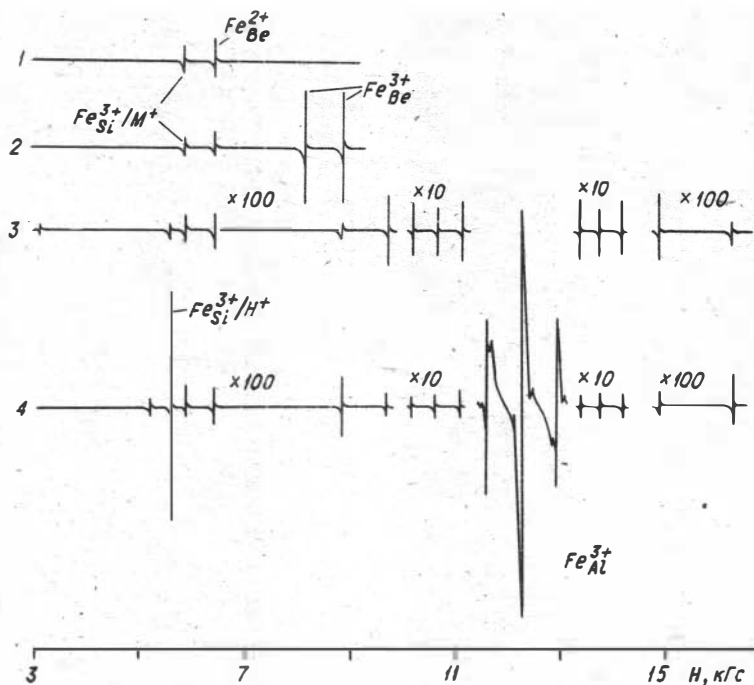


Рис.1. Спектры ЭПР ионов железа в берилле при $H \parallel C$ (295К, 36 ГГц):

1 - флюсовый берилл; 2 - флюсовый берилл после γ -облучения; 3 - природный голубой берилл; 4 - природный желтый.

отождествленные ранее /9/ с $(3^{\pm 2})$ и $(3^{\pm 1})$ переходами в парах первого порядка.

Линии в области 2-9 кГс с $g_c^I = g_c^{II} = 4,331$, $g_c^{II} = 4,160$ и $g_c^I = 2,763$, $g_c^{II} = 3,022$ описываются спиновым гамильтонианом ромбической симметрии с эффективными g -факторами, характерными для ионов с d^5 электронной конфигурацией ($S = 5/2$) в случае $D > h \cdot \nu$ /8/. Анализ угловой зависимости этих спектров показал, что первый центр ($g_c = 4,331$) обусловлен Fe^{3+} , замещающим Si^{4+} (Fe_{Si}^{3+}/H^+ табл.2), g_z этого центра направлен ($\theta = 42^\circ$, $\varphi = 10^\circ$) приблизительно вдоль связи Si-O ($\theta = 34,16^\circ$, $\varphi = 14,92^\circ$). Компенсация заряда согласно данным /8/, осуществляется протоном в ближайшем

Таблица 2

Параметры спектров ЭПР ионов железа в берилле

Центр	K_M	Частота (ГГц)	g -фактор	$D, \text{см}^{-1}$	$E, \text{см}^{-1}$	Занимаемая позиция
$\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$	12	9,3	$g_{\parallel} = 2,000$ $g_{\perp} = 2,001$	0,01658	$a = 0,0445$	$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$
$\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}/\text{H}^+$	6	35	$g_z^{\text{II}} = 5,286$ $g_y^{\text{I}} = 8,536$ $g_y^{\text{II}} = 2,745$ $g_x^{\text{II}} = 3,082$	$0,9 \pm 0,3$	0,15	$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ H^+ в интерстиции
$\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}/\text{M}^+$	6	9,3	$g_z^{\text{II}} = 4,506$ $g_y^{\text{II}} = 4,005$ $g_x^{\text{II}} = 4,019$			$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ M^+ в интерстиции
$\text{Fe}_{\text{Be}}^{3+}$	3	9,3	$g_z^{\text{I}} = 1,423$ $g_z^{\text{II}} = 5,426$ $g_x^{\text{I}} = 2,780$ $g_x^{\text{II}} = 3,094$ $g_y^{\text{I}} = 8,670$ $g_y^{\text{II}} = 2,709$	$1,1 \pm 0,13$	0,165	$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Be}^{2+}$
$\text{Fe}_{\text{Be}}^{2+}$	3	35	$g_x = 3,773$			$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Be}^{2+}$
$\text{Fe}_{\text{Si}}^{4+}$	6	35	$g_c = 8,251$			$\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$

междоузлия. Установлена корреляция интенсивности сигнала ЭПР, полосы оптического поглощения в пределах 280–360 нм и плотности желтой окраски берилла (табл.3).

Второй центр - линия с $g_c = 4,160$ (направление g_z : $\theta = 30^\circ$, $\varphi = 15^\circ$) (отождествлен с Fe^{3+} в позиции Si^{4+} ($\text{Fe}_{\text{Si}}^{3+}/\text{M}^+$, табл.2), компенсация недостающего заряда которого осуществляется щелочным

элементом (M^+), находящимся в ближайшем междоузлии. Присутствие M^+ вблизи Fe^{3+} подтверждалось уширением линий ЭПР при замене Li^+ на Cs^+ .

Третий центр - линии с $g_c^I = 2,763$ и $g_c^{II} = 3,022$, обусловлен Fe^{3+} занимающим положение Ve^{2+} (Fe_{Ve}^{3+} , табл.2). Он наблюдался в некоторых природных, а также в γ -облученных (5 Мрад, 77 и 300К) синтетических образцах (рис.1). После нагревания облученных образцов до 600 °С в течение часа на воздухе центр уменьшался по интенсивности приблизительно в два раза и полностью отжигался при 700 °С. В это же время возрастали и достигали первоначальной (до облучения) интенсивности Fe_{Si}^{3+}/M^+ и центр, характеризующийся $g_c = 3,773$. Изучение угловой зависимости линий радиационного центра показало, что в структуре имеется три эквивалентных комплекса, оси X которых совпадают с $[0001]$, а Z_1 и Y_1 направлены вдоль $[2\bar{1}10]$ и $[10\bar{1}0]$ соответственно. Оси остальных комплексов получались поворотом вокруг осей первого на 120° и 240°. Спектр центра является характерным для иона с d^5 электронной конфигурацией ($s = 5/2$ в случае $D > h \nu$). Анализ угловой зависимости g -факторов позволил приписать наблюдаемый спектр иону Fe^{3+} , замещающему Ve^{2+} (Fe_{Ve}^{3+} , см. табл.2).

Избыточный заряд центра Fe_{Ve}^{3+} мог компенсироваться изменением валентности Fe^{3+} на Fe^{2+} в октаэдрических положениях. Оценка параметров спектра ЭПР этого центра проведена по формулам для g -факторов, полученных с точностью до членов третьего порядка теории возмущений /10/.

Центр, описываемый $g_c = 3,773$, был наиболее интенсивным в образцах, полученных в условиях дефицита Ве. Увеличение интенсивности его при отжиге облученных кристаллов и одновременное уменьшение Fe_{Ve}^{3+} позволило предположить, что он обусловлен ионом Fe^{2+} в позиции Ve^{2+} . Для него ожидалось три неэквивалентных комплекса в элементарной ячейке ($K_M = 3$), оси X которых совпадали с $[0001]$, а Z_1 и Y_1 вдоль $[2\bar{1}10]$ и $[10\bar{1}0]$ соответственно. В ромбическом поле симметрии D_2 при $D > h \nu$ и $E \neq 0$ разрешенными будут переходы типа $-1 \rightarrow 1$ и $-2 \rightarrow 2$ ($s = 2$) /11/. Экспериментальные данные: $K_M = 3$, оси X \parallel с $\parallel [0001]$ и $g_x < g_y, g_z$. Так как замещение типа Fe^{4+} ($s=2$) $\rightarrow Ve^{2+}$ маловероятно, то, учитывая экспериментальные данные, линия с $g_c = 3,773$ была отождествлена с $-1 \rightarrow 1$ переходом Fe^{2+} , замещающего Ve^{2+} . Установлена про-

Соотношение между интенсивностями оптического поглощения
и центров ЭПР

Тип Центра	$H^+ - O^{2-} \rightarrow Fe_{Si}^{3+}$		Fe_{Be}^{2+}		Fe_{Al}^{2+}	$Fe_{Al}^{2+} - Fe_{Al}^{3+}$	вес. %		
	образца (цвет)	400 нм $\lambda, \text{см}^{-1}$	ЭПР, отн. ед.	820 (G) 2050 (H) $\lambda, \text{см}^{-1}$	ЭПР, отн. ед.	970 (K) $\lambda, \text{см}^{-1}$	700 (L) $\lambda, \text{см}^{-1}$	Fe_{Al}^{3+}	Fe_{Al}^{2+}
1 (желт.)	2,8	18	2,2	0,30	24	I, I	0,2	0,29	0,07
2 (желт.)	3,5	26	6,8	0,57	60	I, 0	0,2	0,33	
3 (голуб.)			8,0	0,75	85	I, 3	0,6	0,34	0, II
4 (желт.)	5,8	46	12,5	1,10	100	I, 6	-	0,20	
5 (желт.)	6,5	54	15,0	1,57	126	0,8		0,20	
6 (желт.)	7,8	71	25,0	2,60	171	I, 4	0,8	0,37	
7 (голуб.)			6,0	0,50	58	5,0	5,6	0,72	0,60
20I-6 (голуб.)			1,6	Сл.	I4	0,2	0,1	2,20	0,04
28 (синий)			20,3	2,1	Не опр.	I2,9	I3,9	0,58	I,92

Примечание: 1-7 - природные образцы; 20I-6 - флюсовый; 28 - гидротермальный.

порциональная зависимость интенсивности центра ЭПР Fe_{Be}^{2+} и интенсивностей полос оптического поглощения 820 (G) и 2050 (H) нм (табл.3). В отличие от ионов Fe_{Al}^{3+} концентрация Fe_{Be}^{2+} по данным ЭПР и оптической спектроскопии в направлении, перпендикулярном $[000I]$ в 3-5 раз больше, чем вдоль $[000I]$.

Линия с $g_c = 8,25I$ (рис.1) наиболее интенсивна в голубых и синих бериллах, полученных в условиях дефицита Si. Наблюдаемая угловая зависимость спектра этого центра подобна таковой для ионов с $S = 2$ в случае $D > h\nu$ и $E \neq 0$ /II/. Анализ ее показывает, что наблюдается шесть неэквивалентных комплексов, оси Z которых совпадают с $[000I]$. К сожалению, полностью снять угловую зависимость не удалось, поэтому линия с $g_c = 8,25I$ предположительно отнесена к $-2 \rightarrow 2$ переходу Fe^{4+} , замещающего Si^{4+} .

Учитывая связь УФ полосы в пределах 280-360 нм с Fe_{Si}^{3+}/H^+ центром, а также ее большую интенсивность, наиболее разумно связать отмеченное поглощение в УФ области и желтую окраску с полосой переноса заряда $H^+ - O^{2-} \rightarrow Fe_{Si}^{3+}$, что в общих чертах согласуется с некоторыми моделями, предложенными ранее /4,6/. Присутствие протонов в изучаемых образцах косвенно подтверждалось появлением после облучения при 77 К спектров ЭПР H^0 , а также тем фактом, что данный центр не наблюдался во флюсовых Fe-содержащих бериллах. Следует, однако, учитывать, что в синтетических

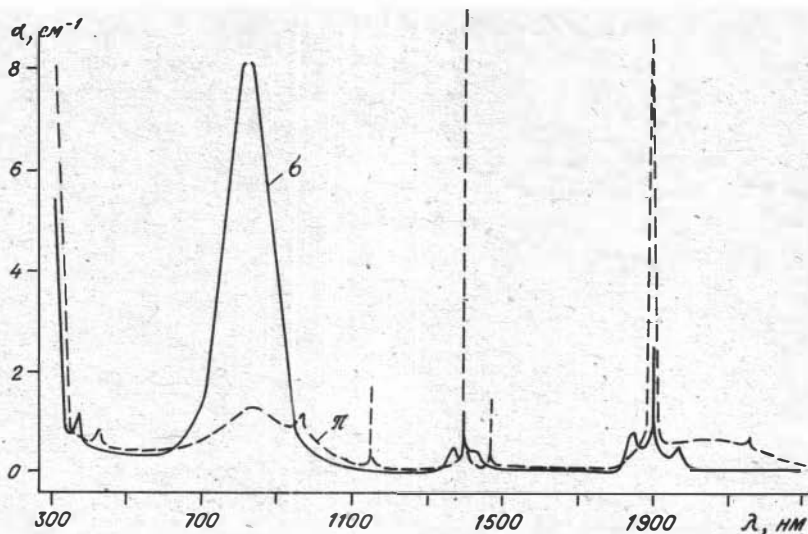


Рис.2. Спектр поглощения светло-голубого природного берилла при 295 К.

и некоторых природных бериллах, как было показано в работе /8/, желтая окраска может быть обусловлена р-р переходами иона O^- (табл.2) – слабо поляризованные полосы с максимумами при 360, 390 и 530 нм.

Отмеченная выше взаимосвязь центров ЭПР Fe_{Be}^{2+} , Fe_{Be}^{3+} и корреляция интенсивности (табл.3) Fe_{Be}^{2+} с полосами поглощения 820 (σ) и 2050 (π) нм (рис.2) позволяет приписать их d-d переходам Fe_{Be}^{2+} . Действительно, для Fe^{2+} в тетраэдрическом окружении с тетрагональным искажением 5D терм расщепляется на верхний триплетный и нижний дублетный уровни. При понижении симметрии тетраэдра до D_2 вырождение уровней полностью снимается и разрешенными будут переходы $^5A \rightarrow ^5B_1$, 5B_2 в σ поляризации и $^5A \rightarrow ^5B_3$ в π поляризации. Необычно большая величина молярного коэффициента поглощения $\epsilon \sim 100$, отмеченная для σ полосы 820 нм /3,5/, объясняется низкой симметрией центра и большой (по сравнению с октаэдрическими комплексами) ковалентностью тетраэдрических комплексов, приводящих к смешиванию d-орбиталей металла с p-орбиталями лиганд. Так как четный характер d-орбиталей при этом теряется, то интенсивность d-d переходов значительно возрастает.

Можно считать установленным, что π -поляризованные полосы 830 и 970 нм обусловлены $E \rightarrow E$ переходами Fe^{2+} , замещающего Al^{3+} /2/ (рис.2-3). Наши исследования (табл. I, 3) подтверждают эти выводы - кристаллы, полученные в восстановительных условиях (№ 28, табл.3) имеют максимальную интенсивность полос 830 и 970 нм и максимальное содержание $Fe^{2+} = Fe_{общ} - Fe_{Al}^{3+}$. В то же время в кристаллах, полученных в окислительных условиях (№ 9, 20I-6, табл.3), преобладают полосы поглощения Fe_{Al}^{3+} .

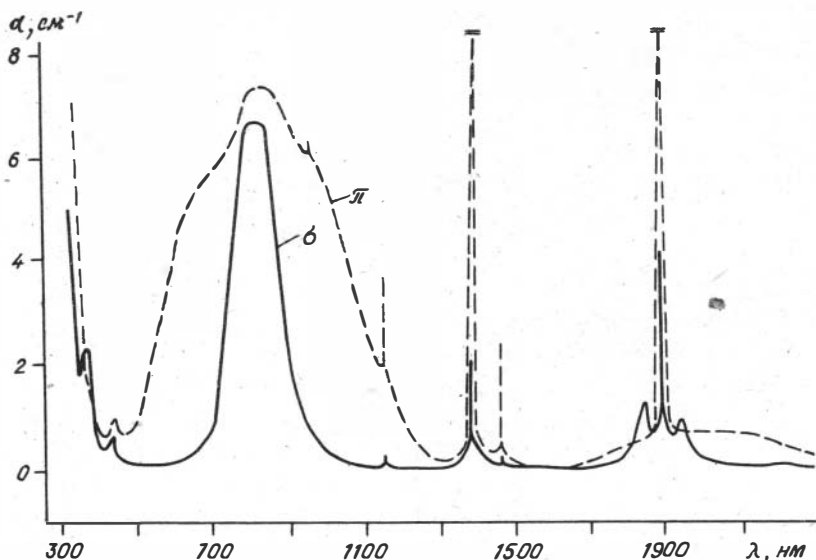


Рис.3. Спектр поглощения интенсивно голубого природного берилла при 295 К.

Кроме отмеченных полос в кристаллах, полученных в восстановительных условиях и флюсовых образцах с примесью лития (№ 20I-6), отчетливо выделяется широкая полоса в области 600-750 нм (рис.3). Интенсивность ее возрастала с увеличением содержания Fe_{Al}^{2+} и Fe_{Al}^{3+} , тогда как в образцах, содержащих преимущественно Fe_{Al}^{3+} она практически не проявлялась. Анализ особенностей этой полосы с позиций обменных взаимодействий показывает, что ее (по аналогии с обменно-связанными парами в железосодержащих силика-

тах /12/) следует отнести к электрическому дипольному электронному переходу $5T_2^6A_1 \rightarrow 5T_2^4T_2$ обменно-связанной пары $Fe_{Al}^{2+} - Fe_{Al}^{3+}$ из основного $5T_2^6A_1$ в возбужденное $5T_2^4T_2$, возникающее в результате возбуждения иона Fe^{3+} пары в состояние $4T_2(G)$. При небольшой концентрации и среднестатистическом распределении таких пар можно было ожидать, что соотношение интенсивностей в \mathcal{H} и σ -поляризациях будет 1:3. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что это отношение изменяется в широких пределах. Причем, с увеличением концентрации Fe_{Al}^{2+} и Fe_{Al}^{3+} пропорционально растет только \mathcal{H} -поляризованное поглощение в области 600-760 нм, тогда как σ -поляризованное поглощение не превышает по интенсивности $\alpha = 1 \text{ см}^{-1}$. Учитывая это, полосу 630 (σ) нм можно отнести к $A' \rightarrow A'$ переходу Fe^{4+} , замещающего Si^{4+} . В этой же области (500-700 нм /1/) ожидался $6A_{1g}(6S) \rightarrow 4T_{2g}(G)$ переход Fe_{Al}^{3+} . Отсутствие четкой корреляции между спектрами ЭПР Fe_{Si}^{4+} или Fe_{Al}^{3+} и полосой 630 (σ) нм не позволяет однозначно объяснить наблюдаемую полосу.

Исследование показало, что желтая, коричневато-желтая окраска бериллов обусловлена поглощением света, связанным с переносом заряда $H^+ - O^{2-} \rightarrow Fe_{Si}^{3+}$ и частично р-р переходами иона O^{2-} , возникающего при облучении природных и искусственных кристаллов /8/.

Выводы

Впервые в берилле описаны центры ЭПР Fe_{Be}^{3+} , Fe_{Be}^{2+} и показано, что ионы Fe_{Be}^{2+} ответственны за оптическое поглощение при 820 (σ) и 2050 (\mathcal{H}) нм.

Подтверждена правильность отнесения /2/ \mathcal{H} -поляризованных полос 830 и 970 нм к d-d переходам Fe_{Al}^{2+} .

Выявлена связь дополнительного поглощения в области 600-700 (\mathcal{H}) нм с обменно-связанными парами ионов $Fe_{Al}^{2+} - Fe_{Al}^{3+}$.

Установлено, что ионы Fe_{Be}^{2+} и Fe_{Al}^{2+} практически не дают в окраску берилла и лишь при большой их концентрации кристаллы приобретают голубой оттенок. Интенсивно голубая и синяя окраска железосодержащих бериллов обусловлена обменно-связанными парами ионов $Fe_{Al}^{2+} - Fe_{Al}^{3+}$. Различные соотношения отмеченных полос

поглощения обуславливает широкую цветовую гамму железосодержащих бериллов.

Литература

1. Dvir M., Low W. Paramagnetic resonance and optical spectrum of iron in Beryl. - Phys. Rev., 1960, v.119, p.1587-1591.
2. Price D.S., Vance E.R., Smith G. et al. Mössbauer effect studies of Beryl. - J.Phys. (France), 1976, v.37, n.12, suppl. C 6, p.811-817.
3. Wood D.L., Nassau K. The characterisation of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. - Amer. Mineral., 1968, v.53, p.777-800.
4. Самойлович М.И., Цинобер Л.И., Дунин-Барковский Р.Л. Природа окраски Fe-содержащих бериллов. - Кристаллография, 1971, т.16, с.147-150.
5. Goldman D.C., Rossman G.R., Parkin K.M. Canal Constituents in Beryl. - Phys. Chem. Minerals, 1978, v.3, p.225-235.
6. Платонов А.Н., Таран М.Н., Польшин Э.В., Минько О.Е. О природе окраски железосодержащих бериллов. - Изв. АН СССР.Сер. геол., 1979, № 10, с.54-67.
7. Blak A.R., Isotani S., Watanabe S. Optical Absorption and ESR in blue and green Natural Beryl. - Phys. Chem. Minerals, 1982, v.8, p.161-166.
8. Солнцев В.П. Природа центров окраски и ЭПР в берилле и хризоберилле. - В кн.: Проблемы теоретической и генетической минералогии. Новосибирск: Наука, 1981, с.92-140.
9. Edgar A., Hutton D.R. Exchange-coupled pairs of Fe³⁺ ion in beryl. - Sol. St. Commun., 1982, v.44, N 2, p.199-211.
10. Sato M., Kohn H. Studies on the high spin Fe³⁺ tetraphenylporphine with rhombic character. - Chem. Phys., 1976, v.12, p.199-211.
11. Абрагам А., Блунд Б. - Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т.1. М.: Мир, 1972. 651 с.
12. Бахтин Л.И., Винокуров В.М. Обменно-связанные пары пе-

В.П.Солнцев, О.И.Рипинен

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ
В ФЕНАКИТЕ МЕТОДОМ ЭПР И ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Структура примесных центров и собственных дефектов в фенаките (Be_2SiO_4) интересна для спектроскопистов в связи с возможностью использовать его в качестве радиолуминесцентных экранов и в ювелирной промышленности. Настоящая работа посвящена анализу электронных спектров оптического поглощения и спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), а также расчету цветовых характеристик искусственного фенакита, активированного ионами ванадия.

Прозрачные и окрашенные разновидности фенакита выращены из раствора в расплаве во флюсе $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$ при температурах до 1150°C . Для обеспечения вхождения ионов ванадия в структуру использовались добавки щелочных ионов K_2O и Na_2O . Спектры ЭПР примесных ионов изучены на радиоспектрометре РЭ-1301 при 77 К, а спектры поглощения - на спектрофотометре СФ-8 в поляризованном и неполяризованном свете при 300 К.

Фенакит кристаллизуется в тригональной сингонии; пространственная группа $R\bar{3}$. Структура его представляет собой трехмерную связь из тетраэдров SiO_4 и BeO_4 , размеры которых почти равны. Каждый атом кислорода поделен между тремя тетраэдрами, но два тетраэдра никогда не имеют более одной общей вершины. Гексагональная элементарная ячейка содержит 18 формульных единиц (Be_2SiO_4) со всеми атомами в общих позициях. Размеры ячейки: $a = 12,472$; $c = 8,252 \text{ \AA}$ /1/. Симметрия позиций Si и Be - C_1 .

Исследовались монокристаллы фенакита различной окраски: прозрачные, светло-голубые, голубовато-зеленые и бирюзовые. В кристаллах с большим содержанием ионов ванадия наблюдалось два различных спектра ЭПР, описываемых спиновым гамма-тонием ром-

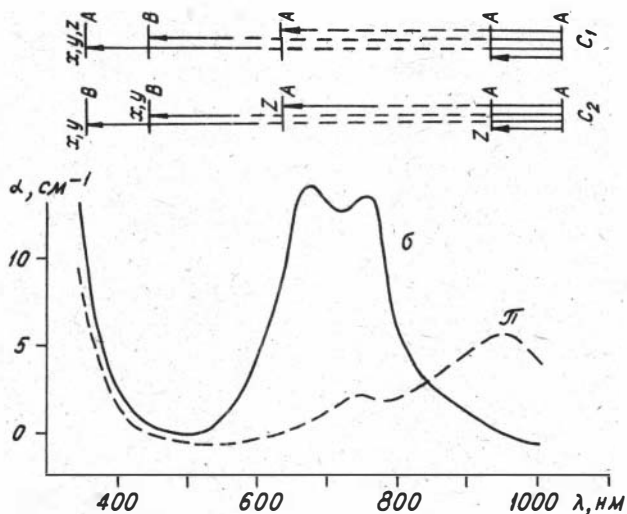
бической симметрии с $S = 1/2$ и $J = 7/2$, а также слабый спектр Cr^{5+} /2/. Было установлено, что парамагнетизм "ванадиевых" центров обусловлен неспаренным $3d^1$ электроном V^{4+} . Относительные интенсивности центров в голубовато-зеленых образцах были: $V^{4+}(I):V^{4+}(II):\text{Cr}^{5+} = 1000:10-30:2-10$.

Интенсивный центр V^{4+} (I) и центр Cr^{5+} имели по три эквивалентных комплекса в элементарной ячейке, различающихся ориентацией осей. Оси Y каждого комплекса совпадали с $[0001]$ кристалла, оси Z и X приблизительно параллельны направлениям: $Z_1 \parallel [10\bar{1}0]$, $X_1 \parallel [12\bar{3}0]$, $Z_2 \parallel [\bar{1}\bar{1}20]$, $X_2 \parallel [\bar{1}\bar{1}00]$, $Z_3 \parallel [0\bar{1}\bar{1}0]$, $X_3 \parallel [2\bar{1}30]$. Параметры спектров ЭПР при 77 К были: V^{4+} (I) - $g_z = 1,9980$, $g_x = 1,9374$, $g_y = 1,9446$, $A_y = 109,9$, $A_x = 93,2$, $A_z = 10,6 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Cr^{5+} - $g_z = 1,9932$, $g_y = 1,9588$, $g_x = 1,9513$ /3/. Центр V^{4+} (II) также имел три эквивалентных комплекса в элементарной ячейке, однако, из-за наложения линий от более интенсивного V^{4+} (I), его параметры были определены только для $n \parallel [0001]$ - $g_y = 1,9420$, $A_y = 137,8 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

$d_{3z^2-r^2}$ - основное состояние ионов V^{4+} (I) и Cr^{5+} , следующее из данных ЭПР, указывало на тетраэдрическое окружение этих ионов. В фенаките такое окружение имеют ионы Be^{2+} и Si^{4+} . С кристаллохимической точки зрения более вероятно замещение ионами V^{4+} и Cr^{5+} , Si^{4+} , чем Be^{2+} . Наблюдаемая анизотропия A- и g-факторов свидетельствовала о симметрии центров V^{4+} (I) и Cr^{5+} не выше C_{2h} . Для иона d^1 в кристаллическом поле симметрии C_{2h} нижним уровнем будет $d_{3z^2-r^2}$ (сжатый тетраэдр) или $d_{x^2-y^2}$ (вытянутый тетраэдр). Данные ЭПР указывают на $d_{3z^2-r^2}$ нижний уровень. Это согласуется со структурными данными - тетраэдр SiO_4 слегка сжат вдоль оси Z.

Для иона V^{4+} (II) из-за трудности наблюдения полностью определить параметры ЭПР не удалось. Учитывая несколько большее, чем для V^{4+} (I), значение A_y , можно предположить, что V^{4+} (II) замещает Be^{2+} . Такое увеличение A_y ожидалось, так как связи M-O в BeO_4 тетраэдре более длинные, а следовательно менее ковалентные, чем в SiO_4 тетраэдре. Компенсация избыточного заряда при таком замещении могла осуществляться вакансиями Be^{2+} либо Si^{4+} .

В спектрах поглощения изучаемых образцов, снятых в поляризованном свете в интервале 0,3-4,5 мкм, наблюдались широкие полосы в области 0,6-1 мкм (рис.). Интенсивность этих полос увели-



Спектр поглощения фенакита, активированного ионами ванадия в поляризованном свете при комнатной температуре. В верхней части рисунка схематически показано расщепление D термина кристаллическим полем симметрии C_2 и C_1 .

чивалась пропорционально содержанию ванадия и коррелировала с интенсивностью центров ЭПР V^{4+} (I) и плотностью голубовато-зеленой окраски образцов.

Поляризационные свойства полос поглощения качественно объясняются C_2 симметрией VO_4^{4-} тетраэдра. Действительно, например, для $E \parallel c$ (σ -спектр) в спектре поглощения должны проявляться два перехода. Один (750 нм) от комплекса, для которого $X_1 \parallel E$. Два других комплекса с осями X_2, X_3 и Z_2, Z_3 расположены под углами 60 и 30° к E и дают полосы поглощения при 750 и 676 нм с интенсивностью, пропорциональной квадратам косинусов соответствующих углов. Для $E \parallel c$ (π -спектр) при C_2 симметрии VO_4^{4-} тетраэдра ожидался один переход с максимумом 935 нм. Однако, экспериментально здесь наблюдался еще слабый переход в области 650–800 нм. Последнее могло быть объяснено тем, что VO_4^{4-} тетраэдр слегка искажен до C_1 симметрии.

Кроме отмеченных полос для V^{4+} , в низкосимметричном тетраэдрическом окружении должно наблюдаться поглощение, обусловленное переходами в нижнем дублете. Оценка этого расщепления из данных ЭПР (800 см^{-1}) показывает, что оно попадает в область собственных колебаний BeO_4 и SiO_4 тетраэдров.

Учитывая тот факт, что интенсивность V^{4+} (II) и Cr^{5+} была на 2-3 порядка меньше, чем V^{4+} (I), их влиянием на окраску образцов и спектры поглощения можно пренебречь.

Для устранения субъективной оценки окраски образцов проводился расчет цветовых характеристик по методике, описанной ранее /4/. Измерение цвета сводилось к измерению коэффициентов спектрального пропускания в неполяризованном свете с пластинок толщиной ~ 1 мм, вырезанных параллельно граням (0001) и ($\bar{1}\bar{1}20$), и расчету цветовых характеристик. Коэффициент пропускания вычислялся через каждые 10 нм в интервале 380-780 нм. Полученные значения показывают, что ионы V^{4+} ответственны за голубую окраску фенакита - λ (0001) = 488 и λ ($\bar{1}\bar{1}20$) = 487 нм.

Таким образом, ионы четырехвалентного ванадия в фенаките преимущественно замещают ионы кремния и ответственны за поглощение в оранжево-красной области и голубую окраску образцов.

Литература

1. Захариазен В.Х. Уточненная кристаллическая структура фенакита (Be_2SiO_4). - Кристаллография, 1971, т.16, вып.6, с.1161-1166.
2. Tsukioka M., Yamamoto A., Kojima H. Electron spin resonance of Cr^{5+} in Phenacite (Be_2SiO_4) single Crystals. - J. Phys. Soc. Japan, 1972, v.33, p.681-686.
3. Солнцев В.П., Харченко Е.И., Букин Г.В. и др. Исследование ванадий и хромсодержащих фенацитов. - В кн.: Проблемы изоморфизма. Казань: КГУ, 1978, с.115-121.
4. Лохова Г.Г., Рипинен О.И., Букин Г.В. и др. Количественная оценка цветовых характеристик природных изумрудов. - Зап. ВМО, 1977, ч.106, вып.6, с.704-707.

А.П.Елисеев, А.М.Юркин, Е.Н.Федорова,
Е.Г.Самойлова

ФОТОЛУМИНЕСЦЕНЦИЯ АЛЕКСАНДРИТА $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$

В последние годы было показано [1-2], что монокристаллы активированного хромом хризоберилла-александрита являются не только ценным ювелирным материалом, но и чрезвычайно перспективной средой для перестраиваемых в диапазоне 700-820 нм оптических квантовых генераторов.

Кристаллы хризоберилла BeAl_2O_4 характеризуются пространственной группой D_{2h} , структурная ячейка содержит четыре формульные единицы, параметры ячейки $a = 9,404$, $b = 5,476$ и $c = 4,427$ Å [3]. Основной мотив структуры, создаваемый ионами кислорода - близкая к гексагональной плотнейшая упаковка. Половина искаженных октаэдрических пустот занята ионами Al, 1/8 часть тетраэдрических пустот - ионами Be. В структуре имеется два сорта кристаллографически неэквивалентных ионов Al, половина из них находится в центре инверсии (точечная группа C_i), остальные - в плоскостях симметрии (C_s). В александрите хром изоморфно замещает алюминий в обеих позициях [4]. Спектроскопические свойства александрита к настоящему времени изучены весьма детально, но в основном они относятся к ионам хрома с симметрией C_s . Авторы [1] считают, что спектр поглощения александрита полностью определяется Cr (C_s), тогда как переходы на Cr (C_i) запрещены по четности в электродипольном приближении и являются значительно более слабыми.

Цель настоящей работы - дальнейшее изучение александрита оптическими методами (в основном люминесцентными) для выяснения роли различных хромовых центров в фотолюминесценции (ФЛ), а также получение некоторых характеристик, важных для практического применения (концентрационные и спектральные зависимости квантового выхода ФЛ, времени затухания ФЛ).

Исследовались кристаллы синтетического александрита, выращенные в СКТБ монокристаллов и ИГиГ СО АН СССР (лаборатория кристаллизации из расплавов) по методу Чохральского [5]. Изученные кристаллы представляли собой полированные диски диаметром 10 мм, толщиной один мм, концентрация хрома составляла 0,09-0,68 вес.% $\text{Cr}(4 \cdot 10^{19} - 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3})$. Диски были вырезаны перпендикулярно оси с (направление роста).

Спектры оптического поглощения и фотолюминесценции были получены с помощью спектрометров СФ.8, ДФС 24, СДЛ I, возбуждение ФЛ производилось ксеноновой лампой ДКСШ-1000 М через монохроматор МДР2, спектральное распределение энергии (числа квантов) для такого источника измерено с помощью радиационного термозлемента РТН IK (или красителя родамин 6G) с постоянным квантовым выходом люминесценции для $\lambda < 550$ нм). Измерение спектров фотопроводимости осуществлялось по схеме постоянного тока при поле в диапазоне $E \sim 0,6-1,0$ кВ/см с электрометром ВК2-16. На образец наносились контакты из коллоидного серебра или In-Ga эвтектики. Все измерения проводились в вакуумных криостатах с кварцевыми окнами. Относительный квантовый выход рассчитывался по формуле:

$$\eta = \frac{I}{I_{\text{эт}}} \cdot \frac{1}{(1-(R+T))} \cdot \frac{K}{K_{\text{эт}}}$$

где R - коэффициент отражения образца, T - пропускание образца, I, $I_{\text{эт}}$ - интенсивности ФЛ образца и эталона (родамин 6G), K, $K_{\text{эт}}$ - коэффициенты чувствительности ФЭУ в области люминесценции образца и эталона. T рассчитывались с учетом многократных отражений света в кристалле с использованием коэффициентов преломления из /1/.

Спектры поглощения александрита, как и многих других хромосодержащих минералов образованы двумя широкими полосами при 420(Y) и 560-600 нм (U), обусловленными переходами $4A_2 \rightarrow 4T_1, 4T_2$ и набором узких линий, наиболее интенсивные из которых расположены при 679,5 и 677,9 нм при 80 К.

В рамках данной работы мы ограничились изучением ФЛ в диапазоне 600-850 нм, включающем в себя диапазон перестройки длины волны генерации александрита /1,2/, обзорные спектры ФЛ записывались, как правило, при возбуждении светом 420 нм. При 80 К в спектрах ФЛ наблюдалось большое количество узких линий, интенсивность которых растет с повышением концентрации активатора и которые, таким образом, могут быть обусловлены хромовыми центрами различной природы. На основании сходства проявления линий при разных концентрациях активатора, температурах, длинах волн возбуждения, а также сравнения их поляризационных характеристик оказалось возможным сгруппировать их следующим образом:

I. Бесфононные линии (БФЛ) при 679,5 и 677,9 нм (80 К). Время затухания ФЛ $\tau = 1,32$ мс при 4,2 К /1/, E || в (рис.1). По аналогии

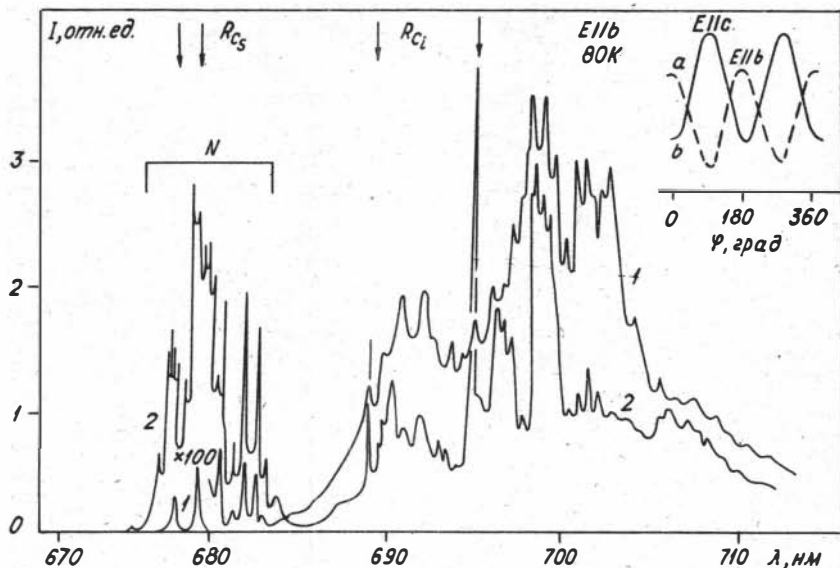


Рис. 1. Спектральные (1,2) и поляризационные зависимости ФЛ (вставка а,б) александрита при 80 К, возбуждении 420 нм: 1,2 - спектры ФЛ для 0,14; 0,68 вес.% Cr, соответственно, $E \parallel b$, указаны группы линий I-5. Вставка: а - для $R_1 (C_g)$, б - для $R_1 (C_1)$ для 0,09 вес.% Cr при возбуждении вдоль (с), регистрации вдоль (а), φ - угол поворота поляроида вокруг (а).

с рубином и др. эти линии приписываются запрещенным по спину переходам ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (R - линии) в одиночных ионах Cr^{3+} , замещающих ионы Al^{3+} в позициях с плоскостью симметрии /I/. Линии имеют аналоги в спектрах поглощения, интенсивность $R_{1,2}$ в поглощении пропорциональна содержанию хрома в кристаллах. Линии $R_{1,2}$ доминируют в спектрах ФЛ александрита при низких концентрациях активатора ($k < 0,20$ вес.% Cr), с повышением концентрации их относительная интенсивность падает вследствие сильного резонансного самопоглощения (сила осциллятора $\sim 5 \cdot 10^{-3}$). По основным особенностям (узкие БФЛ, широкие полосы) спектр возбуждения ФЛ в линиях $R_{1,2}$ близок к спектру поглощения александрита (рис.2), что согласуется с предположением о доминирующей роли этих центров в определении оптических свойств александрита /I/.

2. БФЛ при 695,2 и 689,6 нм (80 К). Время затухания ФЛ $\tau = 60$ мс при 4,2 К /I/, E II с (рис. I, вставка). Авторы /I/ предположительно интерпретировали эти БФЛ как линии $R_{1,2}$ (переход ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$) для одиночного иона Cr^{3+} , замещающего ион Al^{3+} в позиции с центром инверсии. Наличие центра инверсии приводит к дополнительному запрету по четности для электродипольных переходов по сравнению с $Cr^{3+}(C_s)$, изменению поляризационных характеристик.

Представляет интерес определение спектроскопических характеристик центра. В работе измерены спектры возбуждения ФЛ в линиях $R_{1,2}(C_i)$, однако приводим и обсуждаем пока только широкие полосы в спектрах возбуждения. Искомый спектр (при 80 К) получен вычитанием спектра возбуждения ФЛ фоновое свечения около R-линий из спектра возбуждения ФЛ при длинах волн точно соответствующих максимуму R_1 или R_2 . Спектры возбуждения для R_1 и R_2 оказались идентичными. При низких концентрациях активатора (менее 0,20 вес% Cr) в спектрах возбуждения наблюдаются две полосы с максимумами при 490 и 370 нм, которые могут быть отнесены к переходам ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, 4T_1 (полосы U, Y), соответственно. Смещение полос U, Y в коротковолновую сторону спектра относительно $Cr^{3+}(C_s)$ указывает на более сильное кристаллическое поле в случае $Cr^{3+}(C_i)$. Оценка параметров кристаллического поля по положению полос U ($10Dq = {}^4T_2 - {}^4A_2 / 6$) дает различие $\Delta Dq/Dq \sim 0,16$ для ионов хрома в различных позициях в александрите. Это качественно согласуется с результатами изучения структуры хризоберилла /3/, показавшими различие средних расстояний Al-O для позиций с разной точечной симметрией:

$$(Al-O)_{C_i} = 1,890 \text{ \AA} \text{ для } Al(C_i),$$

$$(Al-O)_{C_s} = 1,938 \text{ \AA} \text{ для } Al(C_s).$$

Примечательно, что с повышением концентрации активатора в спектре возбуждения для $R_{1,2}(C_i)$ появляются дополнительные широкие полосы с максимумами при 590-600 и 400-420 нм, что связано с поглощением излучения центрами $Cr^{3+}(C_s)$ с последующим переносом возбуждения на $Cr^{3+}(C_i)$.

Показано, что александрит слабо поглощает излучение с длиной волны 490 нм, которая соответствует максимуму полосы U в спектре возбуждения ФЛ для $Cr^{3+}(C_i)$. Это также указывает на незначительный, менее 10 %, вклад этих центров в поглощение крис-

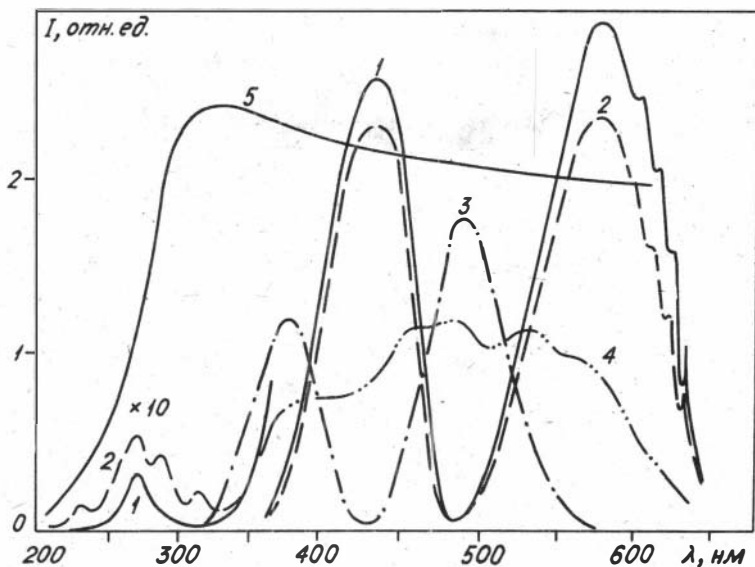


Рис.2. Спектры возбуждения ФЛ александрита при 80 К для концентраций 0,14 вес.% (1-3) и 0,68 вес.% Cr(4). 1 - для R_1 (C_3), 2 - для N-центров (682,8 нм), 3,4 - дифференциальные спектры для R_1 (C_1), 5 - распределение квантов возбуждающего света. Тонкая структура (БФЛ) в спектрах возбуждения ФЛ опущена.

таллов, хотя в позиции C_1 находится по данным ЭПР около 25 % ионов Cr^{3+} /1,4/.

3. Ряд узких линий в диапазоне 650-680 нм, имеющих аналоги в спектрах поглощения и относящихся таким образом к БФЛ. Эти линии являются достаточно слабыми, в работе /1/ они отнесены к запрещенным по спину переходам ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ на ионах хрома (C_3). С ростом температуры до 300 К эти узкие линии становятся практически неразличимыми из-за уширения и увеличения фона, обусловленного антистоксовыми повторениями $R_{1,2}$ (C_3), а также колебательными повторениями для перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, интенсивность которых сильно зависит от температуры вследствие сравнительно небольшой энергии активации для перехода ${}^2E \rightarrow {}^4T_2$ /1/.

4. Узкие БФЛ при 675–684 нм (более 10), основные из которых расположены при 677,2, 678,8, 681,2, 682,3 и 682,8 нм при 80 К. Спектр возбуждения для $\lambda = 683$ нм приведен на рис.2 и представляет собой сумму спектра возбуждения ФЛ для I и группы УФ полос при 240, 270, 285, 320 нм. Анализ положения полос в спектрах ФЛ и возбуждения ФЛ позволяет по аналогии с рубином /7,8/, аллюминатом лантана /9/ и другими отнести их к обменно-связанным парам ионов хрома (так называемым N-центрам), наиболее вероятно в позициях C_g , тогда как присутствие $R_{1,2}$, U, Y полос для (C_g) в спектре возбуждения для 683 нм указывает на эффективный перенос возбуждения с Cr (C_g) на N-центры при низкой температуре. Уровни N-центров расположены ниже уровней одиночных центров Cr(C_g) и для переноса возбуждения в обратном направлении требуется некоторая энергия активации. Этот эффект действительно имеет место – при температурах 150 К, в спектрах возбуждения для R_1 (C_g) появляются линии, характерные для N-центров. Поляризационные характеристики БФЛ 682,8 нм близки наблюдаемым для R(C_g) (рис.1, вставка, а).

5. В диапазоне 685–720 нм в спектре ФЛ наблюдаются при низких температурах более 40 линий, которые на основании сопоставления спектра ФЛ с данными ИК-поглощения /10/ и комбинационного рассеяния (КР) хризоберилла (300 К, ДФС 24, произвольная ориентация) в основном могут быть отнесены к колебательным повторениям БФЛ $R_{1,2}$ (C_g) иона хрома. Интерпретация тонкой структуры ФЛ дана в таблице по данным для концентрации 0,09 вес.% Cr.

В области 690–700 нм спектр ФЛ отличается при повышенных концентрациях активатора (более 0,5 вес.%) от чисто колебательного для случая низкоконцентрированных образцов – появляются дополнительные линии, меняется тонкая структура. Эффект может быть обусловлен различными причинами, основные из которых – проявление БФЛ от обменно-связанных пар ионов Cr в позициях C_1 и квазилокальных колебаний ионов Cr. Для более определенных выводов необходимы и в настоящее время проводятся исследования ИК, КР при низких температурах и на активированных кристаллах.

Ранее при исследовании генерационных характеристик монокристаллов александрита было установлено, что накачка без использования отсекающих УФ фильтров приводит к потере способности генерировать. Исследование спектральной зависимости относитель-

Интерпретация тонкой структуры в спектрах ФЛ по данным ИК поглощения
и комбинационного рассеяния

Фотolumинесценция				КР	ИК	Примечание
λ (нм)	ν (см ⁻¹)	$\Delta\nu_{R_2}$ (см ⁻¹)	$\Delta\nu_{R_1}$ (см ⁻¹)	ν (см ⁻¹)	ν (см ⁻¹)	
677,90	I475I					R ₂ (C _g) БМЛ R ₁ (C _g) БМЛ R ₂ (C ₁) БМЛ R ₁ (C ₁) БМЛ
679,65	I47I3					
689,60	I450I		2I2	2I9		
690,50	I4472		23I	234		
69I,90	I4452					
693,34	I4425					
694, I3	I4406	345		352		
695,2I	I4368					
696,20	I4363		350	352		
697,33	I4340	4II		4I9		
698,20	I4322					
698,60	I43I4	437		437		
700,05	I4276	475		477	470	470-520 см ⁻¹ Область трижды вырожденного деформационного колебания Вео ₄ /IO/
70I,35	I4258		437	437		
702,05	I4244	507		503	470	
702,4I	I4236		477	477		
		5I5		5I9		
702,98	I4225	526		528		
703,50	I42I4					
703,94	I4205	545		546		
			507		5I5	
704,38	I4I99		5I4	5I9	5I5	
704,83	I4I88		525	528		
705,38	I4I77	574		575	57I	57I-640 см ⁻¹ Колебания Вео ₄ вследствие нарушения тетраэдрической конфигурации /IO/. Область 580 см ⁻¹ - колебания $\Delta I O_6$ /IO/
705,65	I4I7I		542	546		
705,92	I4I65		548			
706,55	I4I53		560	564		
706,82	I4I48		565	564		
707,59	I4I33		580	575		
708,60	I4II2	639		639	64I	
709,48	I4098					
709,83	I4087					
7II, IO	I4063		650		64I	
702,27	I4040		673	676		
7I2,9I	I4027					
7I3,73	I40II	740		743		
7I5, I4	I3983	770			779	Полносимметричное коле- бание Вео ₄ /IO/
7I6,47	I3957					
7I7,28	I394I		772	778	779	
7I8, I6	I3924	827		8I7		963-II00 см ⁻¹ Трижды вырожденное ан- тисимметричное колеба- ние Вео ₄ и его компонен- ты /IO/.
720,50	I3874			932	963	

* λ - положение линий ФЛ в нм, ν - положение линий ФЛ в см⁻¹, $\Delta\nu_{R_1}$, $\Delta\nu_{R_2}$ - расстояние максимумов в спектре ФЛ от бесфононных линий R₁ и R₂ (C_g), соответственно.

ного квантового выхода η александрита для свечения с $\lambda > 660$ нм показало, что η остается примерно постоянным в диапазоне 380–550 нм, тогда как при более коротковолновом возбуждении имеется резкое уменьшение эффективности возбуждения ФЛ. В области $\lambda < 350$ нм зарегистрировано также появление фототока. Эти данные позволяют связать падение квантового выхода в коротковолновой области спектра с ионизацией центров люминесценции и их перезарядкой. В случае одиночных ионов Cr это можно представить как

$$2\text{Cr}^{3+} + h\nu \rightarrow \text{Cr}^{4+} + e + \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+} + \text{Cr}^{2+}$$

Оценка положения уровня основного состояния 4A_2 относительно дна зоны проводимости для определяющего ФЛ центра $\text{Cr}^{3+}(\text{C}_g)$ может быть сделана по длинноволновому краю полосы фотопроводимости или по $\eta(\lambda)$ и дает значение 3,6 эВ.

Отметим, что нам не удалось наблюдать тушения ФЛ до концентраций 0,68 вес.% ($3 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$) в александрите, тогда как в рубине концентрационное тушение наблюдается уже при 0,16 вес.% ($5 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$) /II/.

Исследование времен затухания ФЛ (337 нм, N_2 -лазер) показало, что в этих условиях (частичная ионизация ионов хрома) наряду с экспоненциальной компонентой затухания наблюдается гиперболическая, наиболее четко выраженная при больших концентрациях активатора и связываемая с промежуточными локализациями электронов в процессе миграции по зоне проводимости, с взаимодействием центров. Время затухания ФЛ падает с повышением температуры по экспоненциальному закону с энергией термической активации 680 см $^{-1}$ (0,09 вес.%), что соответствует расстоянию между 4T_2 и 2E - уровнями и согласуется с результатами спектральных измерений /I/. Время затухания ФЛ увеличивается с ростом концентрации активатора от 250 мкс при 0,09 вес.% Cr до $\tau \sim 800$ мкс при 0,68 при 300 К. Эффект обусловлен переносом возбуждения между идентичными и различными по природе центрами. Действительно, анализ спектральных данных показывает, что имеет место перекрытие спектров поглощения и ФЛ и возможен излучательный перенос возбуждения в системах $\text{Cr}(\text{C}_g) \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{C}_g)$ в $R_{1,2}$ -линиях, $\text{Cr}(\text{C}_g) \rightarrow \text{Cr}(\text{C}_1)$ (колебательные повторения $\rightarrow R_{1,2}(\text{C}_1)$), $\text{Cr}(\text{C}_g) \rightleftharpoons N(\text{C}_g)$ и т.д.

Проведенные исследования показали, что кристаллы александрита с повышенной концентрацией активатора (по крайней мере

0,68 вес.%) могут быть успешно использованы для ОКГ с высокими мощностями выходного излучения (увеличивается ζ , нет падения η). Осложняющим обстоятельством является, однако, сильное ухудшение качества кристаллов александрита — это приводит к искажению волнового фронта при прохождении света через кристалл в интерференционных схемах, резонаторах, появлению нескольких шпуров при генерации, высокому уровню потерь и т.д. Таким образом, задача повышения качества монокристаллов александрита в настоящее время чрезвычайно актуальна.

В заключение авторы выражают благодарность В.Н.Матросову и Е.Г.Цветкову за предоставление образцов для исследований.

Литература

1. Walling J.C., Peterson O.G., Jennsen K.P. et al. Tunable alexandrite lasers. — JEEE.J.Quart.Electr., 1980, QE-16, p.1302-1314.

2. Севастьянов Б.К., Ремигайло Ю.Л., Орехова В.П. и др. Перестройка частоты оптической генерации и спектроскопические характеристики александрита. — Изв. АН СССР. Сер. физ. 1981, т.45, № 8, с.1429-1434.

3. Farrell E.F., Fang I.H., Newnham R.E. Refinement of crysoberyl structure. — Amer.Miner., 1963, v.48, p.804-810.

4. Солнцев В.П. Природа Центров окраски и ЭПР в бериллах и хризоберилле. — В кн.: Проблемы теоретической и экспериментальной минералогии. Новосибирск: Наука, 1981, с.92-140.

5. Bukin G.V., Matrosov V.N., Orekhova V.P. et al. Growth of alexandrite crystals and investigation of their properties. — J.Crystal Growth, 1981, v.52, p.537-541.

6. Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов. М.: Наука, 1977. 268 с.

7. Imbush J.E., Energy transfer in ruby. — Phys. Rev., 1967, v.153, p.326-337.

8. Powell P.S., Dibartolo B., Birang B., Naiman C.S. Fluorescence studies of energy transfer between single and pair Cr^{3+} systems in Al_2O_3 . — Phys.Rev., 1967, v.155, p.296-308.

9. Ткачук А.М., Зонн З.Н. О взаимодействии ионов хрома в

кристаллах алюмината лантана. - В кн.: Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1970, с.263-266.

Ю. Плюснина И.И. -ИК спектры минералов. М.: МГУ, 1977. 174 с.

II. Геворкян В.А., Мададян К.А., Кочинян Э.А., Саркисов В.К. Квантовый выход люминесценции рубина. - В кн.: Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1970, с.280-283.

А.П.Елисеев, А.М.Юркин, Е.Н.Федорова,
Е.Г.Самойлова, Т.А.Матросова

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕРИЛЛАТА ЛАНТАНА, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

Бериллат лантана $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ рассматривается в настоящее время как перспективный материал для оптических квантовых генераторов (ОКГ), превосходящий при активировании в режиме модулированной добротности даже иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ): $\text{Nd} / \text{I} /$. В качестве спинтиллятора бериллат лантана характеризуется таким же быстродействием, как известный органический спинтиллятор - стильбен, значительно превосходя его по радиационной, химической и термической устойчивости /2/.

Условия синтеза /3/ и кристаллографические свойства /4/ бериллата лантана описаны уже давно. Кристаллы $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ характеризуются моноклинной симметрией с пространственной группой C_{2h} , ионы La^{3+} окружены десятью ионами кислорода с межионными расстояниями от 2,415 до 2,999 Å. Каждый из искаженных кислородно-бериллиевых тетраэдров BeO_4 делит три из своих вершин с тремя другими BeO_4 тетраэдрами. Связанные тетраэдры образуют пространственный каркас соединения.

Кристаллы $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ легко активируются ионами редких земель (РЗ) замещающими ионы La и имеющими валентность +3, край фундаментального поглощения расположен при 230-240 нм /5/. Основные физические свойства монокристаллов приведены в табл. I работы /5/. Спектроскопические характеристики бериллата лантана, активиро-

рованного РЗ ионами приведены в /5-8/ для Nd, в /5,9/ для (Pr), в /7/ для (Er), в /9-10/ для (Ce). В настоящей работе представлены результаты аналогичных исследований для $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$, активированных Eu, Nd, Ce, Gd, Ce+Nd. Набор определяемых параметров (время затухания фотолуминесценции (ФЛ), квантовый выход ФЛ и др.) обусловлен желанием оценить перспективы применения изученных монокристаллов в качестве среды для твердотельных ОКГ, излучающих в УФ, видимом и ИК диапазонах спектра.

Монокристаллы $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ выращены методом Чохральского в платиновых тиглях в направлении z. Активатор вводился в шихту в виде окисла, исследовались полированные образцы в виде дисков диаметром 15-20 мм и толщиной 1-2 мм, вырезанные перпендикулярно направлению роста. Концентрация активатора достигала 5 вес.% Nd_2O_3 *, 2 вес.% для Eu_2O_3 и Gd_2O_3 . При более высоких концентрациях, как правило, наблюдалось неоднородное распределение окраски по кристаллу бериллата лантана.

Техника эксперимента

Спектры оптического поглощения измерялись с помощью спектрофотометров СФ-8, Perkin Elmer 325, спектры фотолуминесценции - СДЛ-1, ДФС-24, МДР-2, спектры возбуждения ФЛ - СДЛ-1, МДР-2, источник - ксеноновая лампа ДКСШ-1000М, лампы накаливания СИ-200У, К22, КГМ-12-100. Спектры фотопроводимости получены с помощью электрометра ВК-2-16 при напряженности электрического поля 1 кв/см. Electroды из коллоидного серебра наносились на противоположные стороны образца, принимались специальные меры для устранения засветки электродов. Измерения в диапазоне 80-600 К проводились в металлическом вакуумном криостате с кварцевыми окнами, позволяющем регулировать температуру кристалла в режиме термостатирования и линейного подъема температуры. Измерения квантового выхода ФЛ проведены относительно раствора красителя Родамин 6G с введением поправок на чувствительность ФЭУ и спектральное распределение интенсивности излучения источника света. Исправление спектров фотопроводимости и возбуждения ФЛ проводи-

* Концентрации активатора приведены по содержанию в шихте.

лось с радиационным термоэлементом РТН-ГУ или с раствором красителя. Время релаксации ФЛ в диапазоне 10^{-6} - 10^{-2} с измеряли при возбуждении импульсными источниками Мира-2Д, ЛГИ-2І, ЛГ-6І с модулятором, измерения в наносекундном диапазоне проведены на флуориметре "ОРТЕС" (ИНХ СО АН СССР).

Результаты

Неактивированный бериллат лантана. Окно прозрачности

$\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ простирается от 230 нм до 5500 нм. При оптическом возбуждении регистрируется свечение ФЛ в широком спектральном диапазоне (от УФ до ИК), причем можно выделить несколько систем ФЛ, отличающихся по условиям возбуждения, температурным зависимостям, полуширинам полос и т.д. Основные данные для систем І-6 приведены в табл.І.

Эффективное возбуждение части полос ФЛ (І,2,6) может производиться при поглощении света локальными центрами, тогда как все без исключения системы возбуждаются также при поглощении света основным веществом (матрицей), что сопровождается генерацией свободных носителей заряда (пики в спектрах возбуждения ФЛ и фотопроводимости при 240 нм) с последующей передачей возбуждения локальным центрам. Первые три полосы могут быть отнесены к проявлению собственных дефектов, тогда как остальные системы относительно узких линий несомненно относятся к электронным переходам в f -оболочках трехвалентных ионов редких земель (табл.І) - Dy^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} /II,І2/, присутствующих в следовых количествах даже в преднамеренно неактивированных кристаллах бериллата лантана. Наблюдение ФЛ ионов РЗ наиболее удобно при повышенных температурах, когда потушена конкурирующая ФЛ в системе 3.

Рекомбинация на центрах І-3 является заключительным этапом и для процесса взаимодействия электронов, X , γ - квантов с матрицей $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$, что следует из анализа данных по спектральному составу излучения при этих видах воздействия /9,І3/.

Интенсивность ФЛ в системах І-6 падает при активировании кристалла бериллата лантана ионами РЗ, что обусловлено конкуренцией каналов излучательной рекомбинации. На фоне широких полос І-3 появляются узкие провалы, положение и ширина которых соот-

Таблица I

Спектроскопические характеристики фотолуминесценции неактивированных кристаллов бериллата лантана

№ п/п	Фотолуминесценция			Возбуждение ФЛ		Примечания
	Цвет	$\lambda_{\text{макс.}}$ (нм)	$\Delta\lambda$ (нм)	$\lambda_{\text{макс.}}$ (нм)	$\Delta\lambda$ (нм)	
1	УФ	350	50	340,250	50	
2	голуб.	450-500	70	340,250	50	Слабо зависит от температуры
3	зелен.	530	60	250	30	При повышении температуры от 80 до 300 К интенсивность ФЛ падает в 10 раз
4	зелен.	494,504	≈ 3	250	30	Dy^{3+} регистрируется при 300 К
5	желт.	540	≤ 3	250	30	Tb^{3+} , 300 К
6	красн.	563,571	≈ 3	250,430,460	30	$Sm^{3+} 4G_{5/2} \rightarrow 6H_{5/2}$
		600,607,612,616	≈ 3		10	$Sm^{3+} 4G_{5/2} \rightarrow 6H_{7/2}$
		645,648	≈ 3			$Sm^{3+} 4G_{5/2} \rightarrow 6H_{9/2}$
		Группа полос при 690-730	≈ 3			$Sm^{3+} 4G_{5/2} \rightarrow 6H_{11/2}$

ветствуют пикам в спектрах поглощения ионов PЗ (Eu, Nd и др.), что указывает на излучательный перенос возбуждения к ионам PЗ.

Бериллат лантана, активированный Nd^{3+} . Активирование ионами Nd^{3+} приводит к окрашиванию кристалла бериллата лантана в фиолетовый цвет, интенсивность поглощения растет пропорционально концентрации активатора в диапазоне 0,5-5 вес.% Nd_2O_3 . Бериллат лантана с Nd наиболее детально изучен абсорбционно-люминесцентными методами /5/, находит применение в ОКГ, работающих в ИК области /1/. Время затухания ФЛ составляет 150 мкс для низкоконцентрированных кристаллов (0,5 вес.% Nd_2O_3), практически не зависит от температуры в диапазоне 80-600 К и от длины волны воз-

Таблица 2

Времена затухания люминесценции в бериллате
лантана (в мс)

Активатор, вес. %	80 К	300 К	400 К	500 К	Длина волны регистрации, нм	Способ, длина волны возбуждения, нм
1,0 Nd_2O_3	0,140	0,150	0,150	0,150	900-1200	ЛГИ 21, 337 нм
2,0	0,090	0,110	0,110	0,110		
4,5	0,034	0,052	0,050	0,044		
5,0	0,020	0,028	0,028	0,024		
0,5 Eu_2O_3	1,20	1,20	1,15	0,27	600-700	ЛГИ 21, 337 нм
1,0	1,20	1,20	1,15	0,25		
0,5 Gd_2O_3	2,50	2,50	2,50		300-320	Мира-2Д, Х-возбуждение
0,5 Ce_2O_3	0,000020				450-500	300-400 ОРТЕС
0,5 Ce_2O_3 2,0 Nd_2O_3	0,000013 0,110				450-500 900-1200	300-400 ОРТЕС
Неактивированный	0,000090				450-500	350 ОРТЕС

буждающего света из окна прозрачности кристалла (табл.2). Концентрационное тушение, обусловленное безызлучательными переходами между ионами РЗ как и для большинства лазерных материалов /14,15/ наблюдается при концентрациях $N > 2$ вес. % Nd_2O_3 (табл.3) и сопровождается одновременным уменьшением времени затухания ФЛ[‡]. Спектр возбуждения ФЛ Nd близок спектру поглощения, дополнитель-

[‡] Оценка квантового выхода ФЛ Nd проведена относительно значения в отсутствие концентрационного тушения (η_0 при $N \leq 0,5$ вес. % Nd_2O_3). Определение абсолютного значения в наших условиях было невозможно из-за резкого падения чувствительности используемого ФЭУ 83 при $\lambda > 1,2$ мкм.

Таблица 3

Квантовый выход фотолуминесценции бериллата лантана,
активированного ионами P3

Активатор, вес. %	Квантовый выход	Длина волны		Переходы при ФЛ
		излуче- ния, нм	возбуж- дения, нм	
1,0 Nd ₂ O ₃	η ₀	900-1400	350	⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2} , ⁴ I _{11/2} , ⁴ I _{13/2}
	η ₀		515	
	0,54 η ₀		350	
	0,54 η ₀		515	
	0,18 η ₀		350	
4,5	0,23 η ₀	515		
	0,14 η ₀	350		
5,0	0,12 η ₀	515		
0,5 Eu ₂ O ₃	0,014	450-900	313	⁵ D ₀ → ⁷ F _i (i = 0, 1, ..., 6)
	0,019		350	
	0,012		395	
0,5 Gd ₂ O ₃		300-320	275	⁶ P _{7/2} , ⁶ P _{5/2} * ⁶ P _{3/2} → ⁸ S _{7/2}
0,5 Ce ₂ O ₃	0,06	400-600	350	d → f
0,5 Ce ₂ O ₃ 2,0 Nd ₂ O ₃	0,25	400-600	350	d → f

Таблица 4

Сопоставление штарковских компонент иона Nd³⁺
по данным ФЛ и поглощения при 300 К

S, L, J	Положение уровней		Кол-во компонент		Δ E, см ⁻¹	
	По ФЛ, погл. см ⁻¹ /5/	По ИК поглоще- нию, см ⁻¹	Теор.	Эксперим.		
				ФЛ /5/		ИК
⁴ I _{11/2}	1962, 2042, 2100, 2120, 2215, 2285	1950, 2050, 2110, 2220, 2290	6	6	5	320
⁴ I _{13/2}	3908, 3984, 4045, 4077, 4160, 4235, 4290	3917, 1990, 4050, 4170, 4240, 4290	7	7	6	380

ная полоса при 240 нм с аналогом в спектрах фотопроводимости соответствует фундаментальному поглощению матрицы с переносом возбуждения иону РЗ. В ИК области спектра поглощения в окно прозрачности бериллата лантана попадают электронные переходы на $Nd^{3+}: {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}, {}^4I_{13/2}$, сопоставление данных по положению уровней на основании данных по ФЛ и поглощению в видимой области /5/ и ИК поглощения проведено в табл.4.

Бериллат лантана, активированный Gd^{3+} . Бесцветные кристаллы достаточно высокой однородности получены при концентрациях активатора $N \leq 1$ вес. % Gd_2O_3 , тогда как при более высокой концентрации появляется полосчатая серовато-рыжая окраска. Наиболее детально исследованы кристаллы с 0,5 вес. % Gd_2O_3 . Результаты ана-

Таблица 5

Расщепление мультиплетов иона Gd в $La_2Be_2O_5$
по спектрам ФЛ, возбуждения ФЛ
и поглощения (1,2,3, соответственно) при 80 К.

Тип спектра	Мультиплет S, L, J	Положение шарковских компонент, cm^{-1}	Кол-во компонент		$\Delta E, cm^{-1}$
			Теор.	Экспер.	
±	${}^8S_{7/2}$	0	1	1	-
1,2	${}^6P_{7/2}$	31877, 31946, 32010, 32109 (± 5)	4	4	232
1,2	${}^6P_{5/2}$	32509, 32562, 32658 (∓ 10)	3	3	149
1,2	${}^6P_{3/2}$	33178, 33244 (∓ 10)	2	2	109
2	${}^6I_{7/2}$	35650, 35676, 35714, 35790 (∓ 10)	4	4	140
2	${}^6I_{9/2}$	35984, 36016, 36088, 36107 (∓ 10)	5	4	123
2,3	${}^6I_{11/2, 13/2, 15/2, 17/2}$	36258, 36284, 36330, 36358, 36383, 36409, 36432, 36476, 36496, 36516, 36549 (∓ 10)			
2	${}^6D_{9/2}$	39292, 39370, 39447	5	3	155
2	${}^6D_{7/2}$	40192, 40485, 40633, 40700, 40766, (∓ 20)	4	5	574

лиза спектров ФЛ, поглощения и возбуждения ФЛ при 80 К приведены в табл.5. Хорошее соответствие количества шарковских компонент, наблюдаемых в спектрах, с теоретическим указывает на одноцентровый характер люминесценции в $La_2Be_2O_5 : Gd^{3+}$. Вид спектра соответствует валентности (3+) иона РЗ. В плане применения бериллат лантана с Gd^{3+} привлекателен коротковолновым излучением 300-320 нм, высоким квантовым выходом излучения при $f - f$ возбужде-

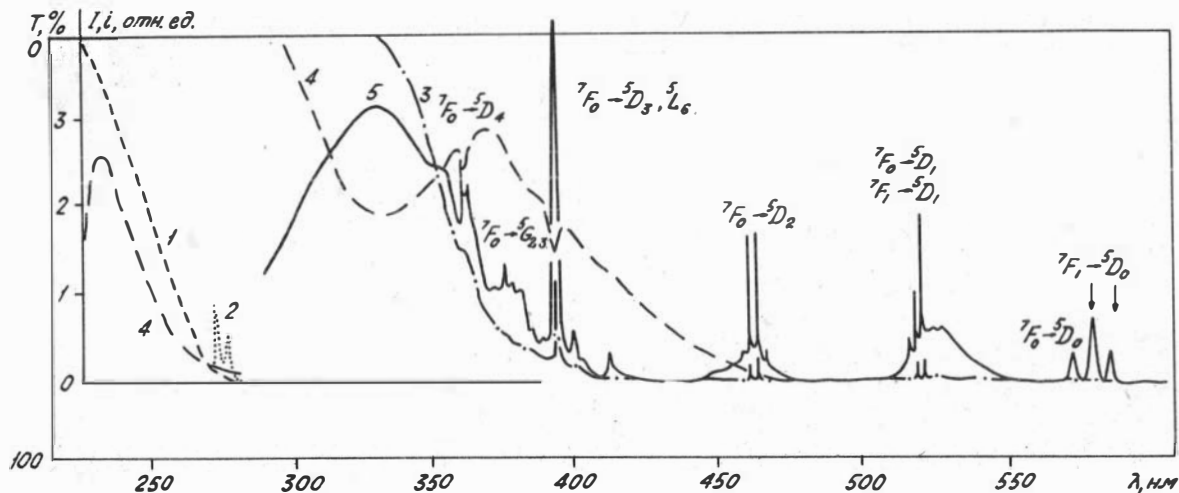


Рис. I. Спектры поглощения (1-3), фотопроводимости (4), возбуждения ФЛ (5) неактивированного $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ (1) и активированного ионами РЗ - Ga^{3+} (2), Eu^{3+} (3-5), полученные при 300 К и концентрации активатора 1 вес. % R_2O_3 .

нии, относительно большим временем затухания ФЛ (табл.2,3). Важными недостатками, однако являются 3-х-уровневая схема работы из-за синглетного характера уровня основного состояния $^8S_{7/2}$, а также слабое поглощение, определяемое системой узких линий в диапазоне 265–280 нм (ширины $\sim 1 \text{ \AA}$, коэффициенты поглощения не выше 1 см^{-1}).

Бериллат лантана, активированный Eu^{3+} . Исследованы бесцветные кристаллы с концентрацией активатора 0,5–1,0 вес.% Eu_2O_3 . Результаты анализа спектров ФЛ и спектров ИК поглощения приведены в табл.6. Интерпретация спектров возбуждения ФЛ и поглощения в видимой и УФ областях спектра приведены на рис.1. Большинство полос имеет малую ширину ($\sim 1 \text{ \AA}$) и обусловлено $f-f$ переходами в трехвалентном ионе Eu . Характер расщепления мультиплетов Eu^{3+} соответствует низкой симметрии центра люминесценции в $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ (в данном случае C_1). Примечательно, что в области перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ регистрируется только одна линия ФЛ, что указывает на одноцентровый характер люминесценции. В спектрах ИК поглощения в окно прозрачности бериллата лантана попадают линии электронных переходов на Eu^{3+} : $^7F_0 \rightarrow ^7F_{4,5,6}$ (табл.6).

ФЛ Eu^{3+} наблюдается в области 550–900 нм и соответствует переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_i$, где $i = 0, 1, 2, \dots, 6$, $\tau = 1, 2 \text{ мс}$ при 300 К, причем процесс сопровождается сильными безызлучательными потерями в ионе Eu^{3+} – квантовый выход ФЛ составляет 0,02 при $f-f$ возбуждении ($\lambda \geq 400 \text{ нм}$). С повышением температуры от 80 К наблюдается двухступенчатое тушение ФЛ Eu^{3+} . Первая, относительно слабая, расположена при 250–300 К, тогда как практически полностью ФЛ тушится в диапазоне температур 400–500 К по закону Мотта с энергией термической активации от 0,4 до 0,5 эВ.

При активировании ионами Eu^{3+} в спектрах поглощения и возбуждения ФЛ помимо характерных узких полос $f-f$ переходов обнаруживается также интенсивная широкая полоса с максимумом при 330–340 нм (поглощение в максимуме полосы достигает 40 см^{-1} для концентрации активатора 0,5 вес.% Eu_2O_3). Авторы [16] связывают эту полосу с переносом заряда. Очевидно, в этом случае следовало бы ожидать существенных различий в кинетике ФЛ и других параметрах при сравнении внутрицентрового и рекомбинационного процессов. Между тем, проведенные нами оценки квантовых выходов, времен затухания, температурной зависимости ФЛ, характера кривых термо-

Таблица 6

Расщепление мультиплетов иона Eu^{3+} в $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$
по спектрам ФЛ (80 К) и ИК поглощения (300 К)

Мультиплет S, L, J	Положение старковских компонент		Кол-во компонент		ΔE_f см^{-1}
	по ФЛ, см^{-1}	по ИК поглощению, см^{-1}	Теор.	Эксп.	
$7F_0$	0	0	I	I	-
$7F_1$	197, 415, 559	-	3	3	356
$7F_2$	970, 992, 1062, 1138, 1313	-	5	5	373
$7F_3$	1873, 1885, 1921, 1962, 1997, 2927, 2063	-	7	7	190
$7F_4$	2698, 2837, 2886, 2906, 2933, 3013 3065, 3144	2710, 2920, 3020, 3070	9	8	446
$7F_5$	3541, 3763, 3855, 3924, 3990, 4035, 4092, 4155, 4234, 4244, 4295	3650, 3860 4030, 4090	II	II	754
$7F_6$	4703, 4899, 4923, 5042, 5083, 5111, 5237, 5314, 5464	4520, 4715	I3	9	761
$5D_0$	17274	-	I	I	-

стимулированной люминесценции при этих видах возбуждения дают близкие значения и зависимости. С другой стороны, нами были проведены синхронные измерения спектров возбуждения ФЛ и фотопроводимости. Для всех кристаллов, независимо от типа активатора, в том числе и неактивированных, наблюдается плавный рост фототока с уменьшением длины волны от $\lambda \sim 450$ нм с основным пиком при 230–240 нм, соответствующим межзонным переходам. Активирование ионами РЗ приводит к появлению провалов на этом фоне, соответствующих по положению и ширине пикам $f-f$ поглощения ионов РЗ. Аналогичный провал наблюдается также и для обсуждаемой полосы 330–340 нм в спектрах возбуждения и поглощения $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5: \text{Eu}$ (рис.1).

Полученные данные указывают на существование в кристалле

$\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ набора центров, скорее всего собственных дефектов, ионизация которых приводит к появлению фототока, причем эти центры конкурируют с ионами РЗ при поглощении света кристаллом. Что же касается широкой полосы в спектрах бериллата лантана с Eu^{3+} , то она не связана с генерацией свободных носителей заряда и представляется возможным отнести её к проявлению сложных центров люминесценции, в образовании которых принимает участие как ион РЗ (Eu^{3+}), так и собственный дефект. На существование дефектов или фрагментов с близкими спектральными характеристиками указывают данные по ФЛ неактивированных кристаллов бериллата лантана (табл. I, центры 1-2 с полосами возбуждения 330-340 нм).

Бериллат лантана, активированный Се. Образцы $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$: Се имеют интенсивную желтую окраску, заметные неоднородности которой появляются при концентрациях 1,0 вес.% Ce_2O_3 . В спектрах поглощения, возбуждения ФЛ бериллата лантана с Се (0,5 вес.%) наблюдаются четыре полосы с максимумами при 250, 275, 310 и 350 нм при 80 К, соответствующие $f-d$ переходам в ионе Ce^{3+} . Спектр ФЛ представляет собой широкую полосу с максимумом при 490 нм, (аналогичный спектр получен в [9] при рентгеновском возбуждении). Сильное смещение спектров люминесценции в длинноволновую сторону относительно большинства других матриц с Ce^{3+} обусловлено низкой симметрией окружения иона РЗ. Переход $f-d$ разрешен в дипольном приближении, в результате чего время затухания ФЛ составляет ~ 20 нс при 300 К, квантовый выход ФЛ составляет $\sim 0,06$.

Бериллат лантана, активированный Се и Nd. Концентрация активатора составляла 2 вес.% Nd_2O_3 и 0,5 вес.% Ce_2O_3 . В спектре возбуждения ФЛ для свечения Nd^{3+} (переходы ${}^4F_{3/2} \leftarrow {}^4I_{9/2, 11/2}$) наблюдается дополнительная полоса, близкая к наблюдаемой в кристаллах, активированных только Се, что указывает на перенос возбуждения с Ce^{3+} на Nd^{3+} (рис. 2). Действительно, время затухания ФЛ Се составляет при двойном активировании всего 13 нс по сравнению с 20 нс для кристаллов только с Се. Спектр ФЛ Ce^{3+} сильно перекрывается со спектром поглощения иона Nd^{3+} , на фоне широкой полосы Се в случае двойного активирования видна обратная структура спектра поглощения Nd. Все это указывает на существование как безызлучательных, так и излучательных механизмов переноса возбуждения от Ce^{3+} к Nd^{3+} . Таким образом, можно ожидать, что введение Ce^{3+} , интенсивно поглощающего в области $\lambda < 400$ нм, бу-

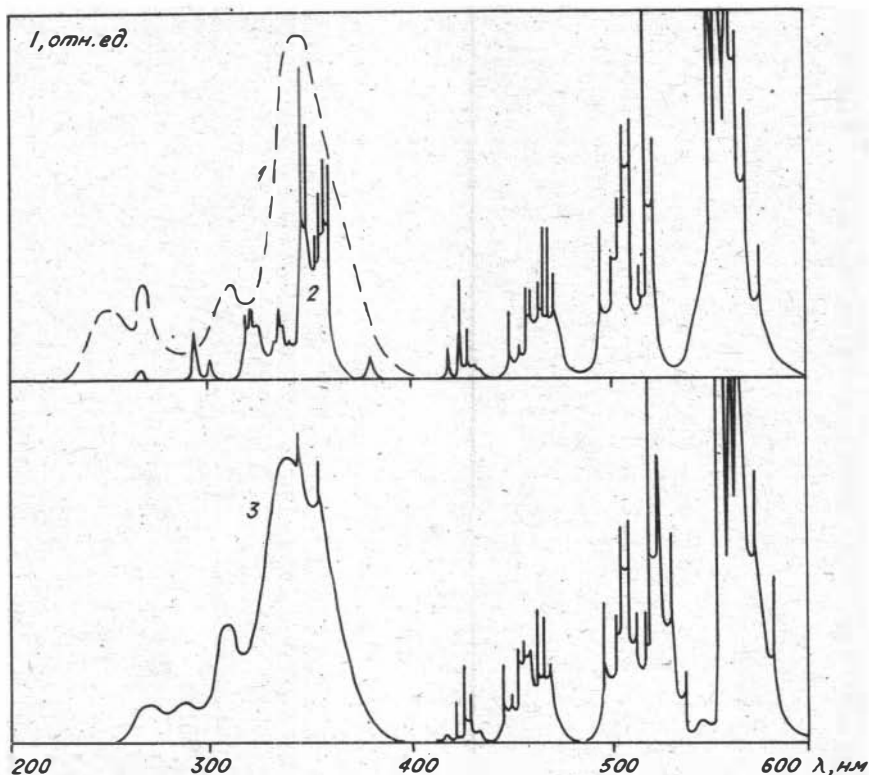


Рис.2. Спектры возбуждения для ФЛ Ce^{3+} в $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5:\text{Ce}$ (1), для ФЛ Nd^{3+} в $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5:\text{Nd}$ (2) и $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5:\text{Ce}, \text{Nd}$ (3) при 80 К.

дет способствовать более эффективной накачке ОКГ на бериллате лантана, активированном ионами Nd^{3+} .

Примечательно, что двойное активирование Ce, Nd приводит к сильному (в 4 раза) увеличению квантового выхода ФЛ на Ce^{3+} хотя в спектре возбуждения ФЛ Ce нами не обнаружено дополнительных полос, которые можно связать с поглощением ионами Nd. Наблюдаемое влияние соактиватора на характер ФЛ Ce может быть объяснено изменением окружающего кристаллического поля иона Ce^{3+} со слабо экранированной d-оболочкой вследствие внедрения соактиватора и изменения механизмов тушения ФЛ Ce, квантовый выход ко-

того достаточно мал. По-видимому, обнаруженный эффект можно усилить оптимизацией параметров активаторов.

Заключение

Анализ полученных результатов показывает, что спектральные характеристики бериллата лантана, активированного ионами РЗ (Nd, Eu, Gd) в основном определяются $f-f$ переходами на 3^X валентных ионах РЗ - центрах люминесценции с низкосимметричным окружением и $f-d$ переходами для Ce^{3+} . Предполагается более сложный характер центра люминесценции в случае $La_2Be_2O_5:Eu$. Проведена идентификация наблюдаемых переходов. Установлена эффективная передача возбуждения между локальными центрами, локальными центрами и матрицей. Наиболее перспективными представляются кристаллы бериллата лантана с Nd^{3+} ; с Ce^{3+} и Nd^{3+} , тогда как другие имеют важные недостатки: сильное тушение ФЛ в случае Eu^{3+} , отсутствие удобных для оптической накачки полос и необходимость иных видов возбуждения (электронного и др.) для бериллата лантана с Gd^{3+} , малые времена затухания ФЛ и необходимость лазерной накачки для Ce. Пример $La_2Be_2O_5:Ce$, Nd показывает, что большие возможности имеет метод двойного активирования, позволяющий значительно улучшить спектрально-генерационные характеристики кристалла.

Литература

1. Jennsen J.H., Begley R.F., Webb R., Morris R.C. Spectroscopic properties and Laser performance of Nd^{3+} lanthanum beryllate. - J.Appl.Phys., 1976, v.47, p.1496-1500.
2. Викторов Л.В., Кружалов А.В., Матросов В.Н., Шульгин Б.В. Сцинтилляционные свойства монокристаллов бериллата лантана. - В кн.: Оптическая и ИК спектроскопия стекол и природных минералов. Свердловск: УНЦ, 1980, с.54-58.
3. Weir C.E., Van Valkenburg A. Studies of beryllium chromite and other berillia compounds with R_2O_3 oxides. - J.Res.Nat. Bureau Stands., 1960, v.A64, p.105-116.

4. Harris L.A., Yakel H.L. The crystal structure of $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$. - Acta Cryst., 1968, v. B24, p.672-682.
5. Kaminski A.A., Tran Ngoc, Sarkisov S.E., Matrosov V.N., Timoshechkin M.I. Growth, spectral and laser properties of $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5:\text{Nd}^{3+}$ crystal in the ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ and ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ transitions. - Phys. Stat. Sol., v.a59, p.121-132.
6. Voronko Yu.K., Maksimova G.V., Osiko V.V., Sobol A.A., Starikov B.P., Timoshechkin M.I. Spectroscopic properties of $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5:\text{Nd}^{3+}$ single crystals. - Phys. Stat. Sol., 1973, v.a17, p. K41-K43.
7. Захаров В.М., Кружалов А.В., Маслаков А.А. и др. Спектрально-люминесцентные характеристики монокристаллов $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$, активированных ионами Er^{3+} и Nd^{3+} . - В кн.: Химия твердого тела. Свердловск, 1979. 101 с.
8. Маслаков А.А., Матросова Т.А., Петров В.Л., Шульгин Б.В. Рентгенолюминесценция бериллата лантана. - В кн.: Радиационно стимулированные явления в твердых телах. Свердловск, 1981, с.79-83.
9. Захаров В.М., Маслаков А.А., Петров В.Л. и др. Спектроскопия ионов РЗ в $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$. - В кн.: Химия твердого тела. Свердловск, с.96-104.
10. Маслаков А.А., Матросов В.Н., Петров В.Л. Рентгено- и термостимулированная люминесценция $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5:\text{Ce}$. - В кн.: Люминесцентные приемники и преобразователи рентгеновского излучения. Иркутск, 1982. 148 с. (Тез. докл.).
11. Горобец Б.С. Спектры люминесценции минералов. М.: 1981. 154 с.
12. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. М.: Гос. изд. тех.-теор. лит., 1953. 456 с.
13. Викторов Л.В., Ершов В.А., Кружалов А.В., Шульгин Б.В. Сцинтилляционные эффекты в оксидных кристаллофосфорах. - В кн.: Химия твердого тела. Свердловск, 1982, с.87-96.
14. Голубцов Л.А., Егорова В.Ф., Зубкова В.С. и др. Спектроскопическое исследование фторфосфатных и фторбериллатных стекол, активированных ионами трехвалентного неодима. - В кн.: Спектроскопия кристаллов. Л.: Наука, 1973, с.234-239.
15. Красилов Ю.И., Орловский В.П. Особенности спектров и кинетика люминесценции ортофосфатов РЗ. - Там же, с.180-184.

16. Кружалов А.В., Маслаков А.А., Петров В.Л., Шульгин Б.В. Спектры и энергетические уровни ионов РЗЭ в бериллате лантана. — В кн.: УП Всесоюзн. симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами РЗ и переходных металлов. Л., 1982. 237 с. (Тез. докл.).

И.И.Федоров

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГРАФИТА,
ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО В МАРГАНЕЦ-НИКЕЛЕВОМ РАСПЛАВЕ
ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Совершенство кристаллической структуры графита зависит от условий его получения и последующей обработки. Наиболее совершенной структурой, близкой к идеальной, обладает природный графит. Предельно дефектная графитовая структура отвечает турбостратной решетке. В последней часть атомов углерода расположена в параллельных, эквидистантных, но кристаллографически не связанных слоях, а часть находится в рентгеноаморфном состоянии /1/. На рентгенограммах турбостратных структур присутствуют рефлексы $h0l$ и $00l$, но нет "косых" отражений типа $h0l$, $0kl$, hkl ($h, k, l \neq 0$). Такая структура считается трехмерно неупорядоченной: межслоевое расстояние в турбостратной структуре ($d_{002} = 3,440 \text{ \AA}$) больше, чем в природном графите ($d_{002} = 3,354 \text{ \AA}$) /1,2/.

Искусственные графиты обладают структурой промежуточной между турбостратной и идеально графитовой. С повышением трехмерной упорядоченности на рентгенограммах появляются "косые" отражения и увеличивается их интенсивность, линии $h0l$ становятся симметричными, величина межслоевого расстояния уменьшается /1/. Степень трехмерной упорядоченности (степень графитизации) обычно определяется по отношению интенсивностей линий (112) и (110) /3/ или по величине межслоевого расстояния. В последнем случае степень графитизации (P_3) вычисляется из уравнения /1/:

$$d_{002} = 3,440 - 0,086 (1 - \chi^2), \quad (1)$$

где $\chi = (1 - P_3)$ — концентрация турбостратных дефектов упаковки.

Процесс структурного упорядочения углеродных материалов происходит под действием высоких температур. При прокаливании образцов в вакууме или инертной атмосфере он начинает проявляться выше $\sim 2100^{\circ}\text{C}$ /4/. Приложенное при прокаливании давление в десятки – сотни атмосфер способствует процессу графитизации. С другой стороны, одновременное воздействие на образцы природного и искусственного графита давления 40–80 кбар и температуры 1500°C приводило к размытию или исчезновению "косых" отражений и повышению фона на рентгенограммах, что свидетельствовало о происходящем разупорядочении структуры, хотя величина межплоскостного расстояния при этом уменьшалась /1,5/. В отличие от графита, обработка при 1500°C и 40 кбар саж марок СК и СТ и кокса ПВДХ, имеющих близкую к турбостратной структуру, приводила к увеличению степени упорядоченности /5/. Особенно интенсивно процесс графитизации происходит в присутствии металлов-катализаторов, к которым относятся Fe, Ti, Cr, Mn, Ni и т.п. /4/. Наиболее совершенной структурой (из искусственных графитов) обладают образцы, полученные путем кристаллизации из металл-углеродных расплавов /2,6/.

Проведенное нами изучение перекристаллизованного под давлением графита позволяет установить характер структурных изменений происходящих при одновременном воздействии на него высокого давления и расплава металлов-катализаторов при относительно невысоких температурах.

Опыты проводились на многопуансонном аппарате высокого давления типа "разрезной куб" /7,8/. Давление фиксировалось до нагрева образца по фазовым переходам в Bi и PbSe. Температура измерялась PtRh6 – PtRh30 термопарой, предварительно откалиброванной по плавлению Ag, Au, Cu в центре ячейки при высоком давлении.

Исходными веществами служили графит марки МГ-ОСЧ и "эвтектический" сплав $\text{Mn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}$. Образцы для опытов приготавливали заполнением ампулы из обожженного талька (полезный объем $\sim 0,5\text{ см}^3$) чередующимися слоями из спрессованного графита и металла. Содержание графита в образцах составляло 50–60 ат.%.

Длительность опытов была 10–120 минут. В конце опыта образец закаливался до комнатной температуры при постоянном давлении, извлекался из ампулы и изучался под бинокляром. Затем он обрабатывался разбавленной HNO_3 (1:1), примерно в течение часа,

для растворения металла и карбида. После этого в образце присутствовали в основном графит и недорастворившийся карбид. Для рентгенографических исследований перекристаллизованный графит отбирался из оставшейся смеси под бинокляром.

Дебаеграммы снимались на аппарате УРС - 55 (камера РКД -57, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Величина межслоевого расстояния в графите определялась по положению рефлекса (002) на дифрактограммах, полученных на ДРОН-1,5. В качестве внутреннего стандарта использовались металлические Si и Ge. Ошибка в определении d_{002} составляла $\pm 0,001-0,002 \text{ \AA}$.

Проведено несколько десятков опытов при давлениях 40-55 кбар и температурах 1250-1500 °С, отвечающих области термодинамической стабильности графита. Сплав $\text{Mn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}$ при этих параметрах плавился. Перекристаллизованный графит выделялся преимущественно в виде пластинчатых кристаллов размером до 2 мм, часто образующих незакономерные сростки. Находился он, как правило, на контакте исходного графита с металлом. Кроме того, непосредственно в металлическом сплаве присутствовали сферолиты графита, возникающие, по-видимому, при раскристаллизации расплава.

Перекристаллизованные кристаллы графита, независимо от Р-Т-условий получения и форм выделения, имели идентичные рентгенограммы, но существенно отличные от рентгенограммы исходного графита (см. таблицу). На рентгенограммах перекристаллизованных образцов наблюдался ряд дополнительных рефлексов (h0l) и (hk1) и была более высокой интенсивность уже имевшихся отражений такого типа. Появлялось также отражение (006) и увеличивалась интенсивность линии (004) по сравнению с (110). Это свидетельствует о повышении трехмерной упорядоченности структуры графита при перекристаллизации и сокращении доли рентгеноаморфного углерода.

Межслоевое расстояние уменьшилось от 3,365 Å у исходного графита до 3,355 Å у перекристаллизованного. Это соответствует увеличению степени графитизации, вычисленной по уравнению (I) от $P_3 = 0,6$ до $P_3 = 0,9$. Для сравнения был изучен образец, выдержанный в течение двух часов в контакте с твердым никелем при 55 кбар и температуре 1100 °С. После опыта образец не обрабатывался кислотой и на дифрактометре снималась смесь никеля и графита. Величина межслоевого расстояния у графита не изменилась после опыта и составляла 3,366 Å.

Дебаеграммы исходного графита (МГ-ОСЧ)
и перекристаллизованного в Mn-Ni расплаве при высоком давлении

hкЛ	Графит МГ-ОСЧ		Графит перек.		hкЛ	Графит МГ-ОСЧ		Графит перек.	
	d(Å)	γ	d(Å)	γ		d(Å)	γ	d(Å)	γ
002	3,37	10	3,35	10	112	1,156	Ш I	1,155	6
100	2,12	2	2,13	3	105	-	-	1,137	I
101	2,04Ш	2	2,03	8	006	-	-	1,121	I
102	-	-	1,797	2	201	-	-	1,052	I
004	1,685	3	1,679	7	114	0,992	< I	0,993	4
103	-	-	1,546	3	116	-	-	0,828	I
110	1,231	4	1,230	4	211	-	-	0,800	2

Примечание. Ш - широкая линия.

Таким образом, при перекристаллизации в Mn-Ni расплаве при высоком давлении графит приобретает весьма совершенную структуру, что обусловлено воздействием на него металлического расплава.

Литература

1. Курдюмов А.В., Пилянкевич А.Н. Фазовые превращения в углеороде и нитриде бора. Киев: Наукова думка, 1979. 188 с.
2. Уббелодде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. 256 с.
3. Касаточкин В.И., Каверов А.Т. Кинетика и механизм гомогенной графитизации углерода. - ДАН СССР, 1957, т.117, № 5, с.837-840.
4. Шипков Н.Н., Костяков В.И., Непрошин Е.И., Демин А.В. Рекристаллизованный графит. М.: Металлургия, 1979. 184 с.
5. Штеренберг Л.Е., Богданова С.В., Слесарев В.Н. Влияние высокого давления на структуру некоторых углеродных материалов. - Изв.АН СССР. Неорганические материалы, 1977, т.13, № 8, с.1424-1428.
6. Никольская И.Ф., Владимирский Ю.Б., Демин А.В. и др. Исследование структуры монокристаллов графита. - АН СССР, 1974, т.219, № 3, с.588-591.

7. Ран Э.Н., Малиновский Ю.Н. Кубический двухступенчатый аппарат с гидростатическим приводом. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1974-1975). Новосибирск, 1975, с.149-154.

8. Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф. и др. Морфология кристаллов алмаза, синтезированных в системе Ni-Mn-C на аппарате типа "разрезной куб". - В кн.: Проблемы теоретической и генетической минералогии. Новосибирск: Наука, 1981, с.38-40.

Г.А.Чепурнова, А.Г.Ильин

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ БЕРИЛЛОВ

В практике минералогических исследований известно несколько способов определения твердости. Наряду со старыми примитивными, дающими лишь качественную характеристику твердости исследуемого образца, в настоящее время используется количественный метод определения твердости - метод измерения микротвердости или метод статистического микровдавливания, основанный на сопротивлении минералов при вдавливании в них предметов с различной нагрузкой. Этот метод нашел широкое применение в минералогии в целях диагностики минералов и детальных исследований отдельных монокристаллов /1,4/.

Для определения микротвердости методом вдавливания существует разнообразная аппаратура, которая разделяется на две категории: специальные приспособления к серийным микроскопам и самостоятельные приборы - микротвердомеры. Во всех приборах метод определения микротвердости сводится к измерению линейной величины диагонали отпечатка, получаемого от вдавливания под определенной нагрузкой индентора в исследуемый материал.

В нашей работе измерения микротвердости проводились на микротвердомере фирмы Карл Цейс (ГДР) к микроскопу Nu /2/. В качестве индентора здесь используется пирамида Викерса с квадратным основанием и углом при вершине 136° между противоположными

гранями. Характерной особенностью этого микротвердомера является то, что нагружающее устройство и объектив смонтированы на одних салазках и устанавливаются попеременно над исследуемым образцом. Нагружение производится с помощью микровинта микроскопа. Измерения диагоналей осуществляются с помощью винтового окуляр-микрометра.

Величина микротвердости минерала определялась по формуле /3/:

$$H = \frac{1,854 \cdot P}{d^2},$$

где P — усилие вдавливания в кг; d — диагональ отпечатка в мм.

Берилл относится к пятой группе твердости (твердость больше 7 единиц по шкале Мооса), т.е. очень твердых /I/. Это влияет на выбор оптимальной нагрузки для определения микротвердости. Учитывая опыт предыдущих исследователей и результаты своих наблюдений, мы проводили все замеры при постоянной нагрузке в 160 г, максимальной для данного микротвердомера. При этой нагрузке получаются довольно хорошие отпечатки и минимальный разброс значений микротвердости.

Обработка результатов измерения осуществлялась путем нахождения среднего арифметического из 10–12 замеров микротвердости. Ошибка измерения, рассчитанная по максимальному отклонению от среднего значения, составляет около 3 %.

Для исследования микротвердости кристаллов синтетических изумрудов и сравнения ее с природными бериллами были взяты два образца гидротермального изумруда, выращенных на затравочные пластины, ориентированные по направлениям [5.5.10.6] и [1120], кристалл фиосового изумруда и три кристалла природного берилла. Измерения микротвердости кристаллов проводились в зависимости от кристаллографической ориентировки: на естественных гранях призм {1010} и {1120}, пирамиды {1121}, пинакоида {0001} и шлифованных срезах, параллельных плоскостям этих граней.

При определении микротвердости большое значение имеет качество исследуемой поверхности грани или среза: для всех исследованных нами образцов — чем хуже поверхность, тем больше разброс в значениях, следовательно и ошибка измерения. В результате проведенных исследований была отмечена разница в значениях микротвердости на естественных гранях и на срезах, параллельных плоскостям этих граней. Для природных бериллов эта разница ко-

леблется в пределах 6–40 единиц микротвердости (0,5–3,0 %) в сторону увеличения значений микротвердости на срезах, что объясняется качеством исследуемых поверхностей.

У гидротермальных изумрудов даже в случае гладкой естественной грани резко различаются значения микротвердости на гранях и срезах. Особенно это проявляется на гранях призм, где разница в значениях составляет от 70 до 150 кг/мм² (4,9–9,8 %), для пинакоида она несколько меньше – 45–50 кг/мм² (3,9–4,3 %). Это связано с ростом у гидротермальных бериллов в различных кристаллографических направлениях различного по химическому составу и свойствам изумруда. Частично разница между срезами и гранями, вероятно, может быть объяснена образованием в конце опыта закалочного поверхностного слоя, характеризующегося меньшей твердостью, чем основной выросший слой.

Чтобы иметь возможность сравнивать полученные данные по микротвердости, за истинные значения были взяты результаты измерения твердости на полированных срезах, изготовленных вручную. Они сведены в таблицу.

Из таблицы видно, что у всех исследованных синтетических и природных кристаллов призмы $\{10\bar{1}0\}$ и $\{11\bar{2}0\}$ имеют большую твердость, чем пинакоид $\{0001\}$, что подтверждает свойственную для бериллов анизотропию второго рода /1/. Анизотропия твердости второго рода проявляется как различная твердость на разных гранях или срезах одного и того же кристалла. Следует отметить, что на плоскости пинакоида нередко сложно получить хороший отпечаток из-за сильного растрескивания образца, в то же время на призме получались хорошие отпечатки. Анизотропия твердости второго рода для флюсового и природных бериллов характеризуется коэффициентом $K_{H_2} = 1,22-1,23$. У гидротермальных изумрудов этот коэффициент выше и колеблется в пределах 1,23–1,31. Наличие анизотропии второго рода у исследованных кристаллов зависит, главным образом, от особенностей кристаллической структуры берилла. В плоскости (0001) берилла расположены довольно большие отверстия каналов, образованные кольцевыми радикалами Si_6O_{18} что, вероятно, и обуславливает меньшую прочность и твердость грани $\{0001\}$ и параллельных ей срезов по сравнению с гранями призмы.

Кроме анизотропии второго рода, исследованным кристаллам свойственно наличие анизотропии твердости первого рода, прояв-

Значения микротвердости
исследованных кристаллов берилла, в кг/мм²

Образец	Г р а н ь			
	{0001}	{10 $\bar{1}$ 0}	{11 $\bar{2}$ 0}	{11 $\bar{2}$ 1}
Гидротермальный изумруд А-161в., выращ. по [5.5.10.6]	1144-1216 (1172)*	1445-1496 (1472)	1453-1496 (1475)	1323-1352 (1342)
Гидротермальный изумруд А-161н., выращ. по [1120]	1144-1162 (1158)	1398-1445 (1417)	1496-1531 (1512)	1346-1415 (1376)
Флосовый изумруд	1204-1255 (1224)	1471-1512 (1492)	1463-1549 (1498)	1282-1382 (1339)
Берилл (Урал)	1144-1177 (1165)	1390-1445 (1424)	1406-1445 (1420)	1338-1375 (1360)
Изумруд (Урал)	1144-1216 (1187)	1446-1471 (1458)	-	-
Берилл (Украина)	1162-1216 (1199)	1429-1506 (1476)	-	-

* В скобках даны средние значения микротвердости.

лящейся на призмах {10 $\bar{1}$ 0} и {11 $\bar{2}$ 0}. Анизотропия твердости первого рода - различная твердость по разным кристаллографическим направлениям при исследовании в одной плоскости минерала (на одной грани, на плоскости спайности, на одном срезе), выражается в различной длине диагоналей отпечатка /I/. При ориентировании отпечатков параллельно оси с кристалла получали максимальные значения микротвердости параллельно удлинению призмы и минимальные - перпендикулярно этому направлению. Коэффициент анизотропии первого рода K_{H1} составляет 1,05-1,07 для всех исследованных образцов.

По значениям величин микротвердости призмы {10 $\bar{1}$ 0} и {11 $\bar{2}$ 0} не различаются, за исключением образца А-161н. У этого кристалла

призма $\{11\bar{2}0\}$ несколько тверже $\{10\bar{1}0\}$ (см. таблицу), что, возможно, объясняется ростом кристалла именно в направлении второй призмы.

Максимальные значения твердости на срезах, параллельных граням $\{0001\}$ и $\{10\bar{1}0\}$, отмечены у флюсового изумруда. Повышенная твердость этого кристалла объясняется меньшим количеством дефектов структуры, обусловленным особенностями условий выращивания флюсовых кристаллов.

Выводы

1. Существенные различия по микротвердости у изученных синтетических и природных бериллов отсутствуют.

2. Естественные грани синтетических гидротермальных изумрудов по значениям микротвердости заметно отличаются от пришлифованных срезов, параллельных этим граням.

3. Максимальные значения микротвердости характерны для флюсового изумруда.

4. Для изучения микротвердости бериллов в дальнейшем рекомендуется использовать пришлифованные срезы, параллельные граням $\{0001\}$ и $\{10\bar{1}0\}$.

Авторы благодарны В.А.Кляхину за помощь, оказанную при написании данной статьи, и сотрудникам лаборатории кристаллизации из расплавов за предоставленный образец флюсового изумруда.

Литература

1. Лебедева С.И. Определение микротвердости минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 124 с.

2. Mikroharte - Prüfleinrichtung H Gebrauchsanleitung VEB. Carl Zeiss, Jena. 1964. 9 с.

3. Микротвердость и ее измерение прибором фирмы Райхерт. Инструкция к прибору. 1956. 47 с.

4. Ильяшева Н.А., Годовиков А.А. Сравнение величин твердости, полученных для галенита и сфалерита на приборах различных марок. - В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск, 1966, с.201-206.

IV. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В.И.Богданова, О.А.Козьменко, Л.А.Горчакова

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ

ПОСЛЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДО H_2S
В БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛАХ

Для определения серы в самых разнообразных объектах до сих пор широко используется классическое осаждение сульфат-ионов в виде $BaSO_4$. Несмотря на то, что метод считают арбитражным и проведено много исследований, посвящённых этому вопросу, он не безупречен: требуется строгое соблюдение условий осаждения; точность редко бывает высокой ($\pm 0,5 - 1\%$) /1,2/. Большим недостатком определения серы таким путём является необходимость отделения кремнекислоты, часто сопутствующей сере. Это достигается, как правило, спеканием навески со смесью Na_2CO_3 и ZnO или MgO с последующим выщелачиванием спека: сера уходит в фильтрат, а кремнекислота остаётся в осадке /2/. Обычно считается, что при однократном спекании происходит полное разложение образца, за исключением тех руд, которые содержат большое количество $BaSO_4$ /2/. Однако позднее было показано, что неполнота разложения наблюдалась и в других случаях, например, при разложении сульфогаллатов серебра /3/. Последнее обстоятельство ведёт к значительному удлинению анализа и увеличению ошибки определения серы.

С уменьшением навески (< 10 мг) метод еще больше начинает терять свою ценность, так как даже небольшие количества сульфат-ионов, попадающих в раствор за счёт растворимости или каких-либо других причин, могут приводить к заметному занижению результатов.

В связи с вышесказанным становится понятной важность разработки методик определения серы из малых навесок. Необходимость в таких методиках становится еще более острой при анализе соединений, содержащих токсичные элементы, такие как бериллий, ртуть, мышьяк и др., поскольку уменьшение навески автоматически уменьшает загрязнение окружающей среды этими элементами. В этом отношении заслуживают внимания достаточно чувствительные спектрофотометрические методы определения серы, основанные на взаимодей-

ствии двухвалентной серы с соответствующими реагентами с образованием окрашенных и коллоидных растворов /4/. Восстановление серы, имеющей более высокую валентность, до двухвалентной проводят с помощью различных реагентов, среди которых особенно распространены смеси, содержащие иодистоводородную кислоту. Довольно детальное их изучение проводилось Густафсоном /5/ и авторами работы /6/. Серу восстанавливают в токе инертного газа, пропускаемого со скоростью от 30 до 200 мл/мин /5,6,7/. Вместе с H_2S могут отгоняться составные части смеси и её продукты распада, которые в свою очередь могут оказывать влияние на развитие окраски, получаемой взаимодействием H_2S с реагентами /5,8/. Для устранения влияния этих составляющих сероводород пропускают через промывную жидкость того или иного состава: пирогаллол и фосфат натрия /8/; 0,1 М HCl и 0,05 М бифталат калия в присутствии тимолового синего /6/; бидистиллят /5/. Ватсону /7/ удалось получить хорошие результаты и без промывания H_2S . Это объясняется, вероятно, тем, что восстановительная смесь (за счёт специальной установки) не соприкасалась с воздухом.

Используют и другие способы восстановления серы до H_2S , в частности, с помощью водорода при высокой температуре /7,9,10/. В этом случае следует ожидать меньшего побочного влияния со стороны восстановителя, однако аппаратура для анализа в этом случае более сложная, чем при кислотном разложении.

Для спектрофотометрического определения H_2S наибольшее применение нашла реакция образования метиленовой сини в связи с её высокой чувствительностью (коэффициент молярного поглощения ϵ по /II/ равен $35 \cdot 10^3$). Значительно реже для аналитических целей используется молибденовая синь, получающаяся при взаимодействии H_2S с парамolibдатом. Это можно объяснить прежде всего меньшей изученностью этой реакции, а также её меньшей чувствительностью (ϵ , рассчитанный по /10/, равен $11 \cdot 10^3$). С нашей точки зрения, эта реакция заслуживает большего внимания. О восстановлении молибдата под действием H_2S с образованием сини известно давно /12/. Для определения H_2S в воздухе Стокгаус /13/ сконструировал газоанализатор с использованием следующего реагента: 2 % парамolibдат аммония и 1 % сульфат аммония в 0,01 % H_2SO_4 . При поглощении сероводорода реагент принимал сине-зелёную окраску, полное развитие которой происходило через час. При сохранении ста-

бильности в течении 4 часов. Позднее подобный прибор был предложен Павленко /14/. Венгер использовал молибдат для обнаружения H_2S /15/. Трайбер /4/ отмечает, что реакции образования молибденовой сини под действием H_2S сильно зависит от чистоты реагентов и от pH раствора. Однако, никаких конкретных данных на этот счёт не приводит. Большое внимание изучению и отработке методик определения серы по молибденовой сини уделил Штратман /10/. Он установил, что реакция сильно зависит от кислотности реагента: воспроизводимые результаты получаются только при кислотности 0,2–0,6N H_2SO_4 , а влияние концентрации молибдата в пределах от 1 % до 5 % оставалось под вопросом. Реагент для поглощения и определения H_2S он готовил смешением трех частей раствора "А" (3,33 % молибдат аммония) и двух частей раствора "В" (0,5 мочевины в 1 л 2N H_2SO_4). При этом максимумы поглощения образующегося синего комплекса находились в области 550–600 нм. Методика была применена для определения H_2S в промышленных газах (после восстановления всей серы до H_2S с помощью водорода или раствора, содержащего 100г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 600мл концентрированной HCl и 400 мл воды) и в солях: Na_2SO_4 , $MgSO_4$, $CaSO_4$, $CuSO_4$ /10/. С молибдатным реагентом, предложенным Штратманом, проводили определение: органически связанной серы в промышленных газах /9/; сероводорода в природных водах /16/ и в газовой фазе, полученной при синтезе минералов /17/. В работах /3, 18–19/ сообщается о поведении молибденовых синей в зависимости от концентрации кислоты, молибдата аммония и других факторов. Установлено, что область существования синей, полученных под действием сероводорода, значительно расширяется с увеличением концентрации молибдата. Изучено подчинение закону Бера молибденовых синей, полученных при различных условиях. Результаты исследований были использованы при отработке методик определения серы в сложных объектах: сульфидах мышьяка, сульфогаллатах и сульфоарсенатах серебра, в некоторых силикатах и др. /3, 17–20/. Притом восстановление серы проводили с помощью смеси, предложенной Густафсон /5/, которая определение сероводорода проводила по реакции образования метиленовой сини. В отличие от нее в работах /3, 17–20/ сероводород не пропускался через промывную жидкость и не проводилось концентрирование H_2S (с помощью ацетата цинка). Полученный после восстановления H_2S сразу поглощался сернокислым раствором молибдата и затем проводилось фотометриро-

вание этого раствора. Последнее обстоятельство свидетельствует о большей специфичности реакции образования молибденовой сини по сравнению с метиленовой. А это, в свою очередь, ведёт к упрощению методик определения серы при сохранении достаточно удовлетворительной точности и правильности. К преимуществам "молибдатной" реакции следует также отнести доступность и бесцветность реагента, малую чувствительность к небольшим изменениям температуры.

Наша задача состояла в отработке методики микроопределения серы, после её восстановления до H_2S , по реакции образования молибденовой сини в бериллосиликатах группы гельвина.

Необходимость в микроопределении диктовалась не только высокой токсичностью бериллиевых соединений, но и малым количеством материала, предоставляемого аналитику для анализа.

I. Аппаратура и ход анализа

Все реактивы марки УДА или ХЧ; вода дистиллированная.

а) восстановительная смесь: 5,0 г гипофосфита отвешивают в круглодонную колбу с двумя отверстиями со шлифами (одно для холодильника, другое для подвода инертного газа); добавляют 50 мл ледяной уксусной кислоты и 200 мл концентрированной иодистоводородной кислоты. Кипятят час под током инертного газа со скоростью 30 мл/мин. Затем охлаждают, не отключая газа, 1,5-2 часа.

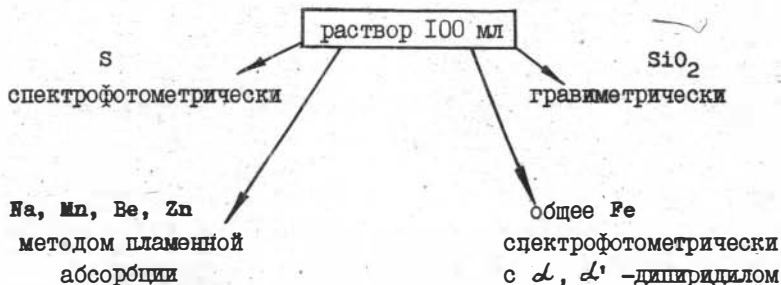
б) реагенты I и II для поглощения и определения H_2S готовят за 30 мин до работы следующим образом: I - сильноокислый - готовят смешением в отношении I:I 2 % по объему раствора H_2SO_4 (содержащего 0,5 г мочевины в 1 л раствора) и 4 % молибдата аммония; II - слабоокислый - готовят смешением в отношении I:I 0,6 % по объему раствора H_2SO_4 (содержащего 0,5 г мочевины в 1 л) и 1 % раствора молибдата аммония.

в) прибор для восстановления: реакционная колба, объемом 50 мл, с холодильником, соединена с помощью силиконового шланга с двумя приёмными цилиндрами: диаметром 3 см и длиной (основной части цилиндра) 10 см.

2. Разложение бериллийсодержащих силикатов

а) спеканием: 100–150 мг анализируемого силиката тщательно смешивают с 1 г смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnO}$ (4:1) в платиновом тигле; ставят в холодный муфель, доводят до 850° и спекают в течение часа. Спек выщелачивают горячей водой, фильтруют через синий фильтр и промывают 1 % раствором Na_2CO_3 (для проверки полноты разложения силиката полученный осадок озолят, прокалывают, добавляют 0,5–1 г соды и проводят повторное спекание). Фильтрат подкисляют до слабокислой реакции; добавляют 1 мл 30 % H_2O_2 ; подпаривают и используют для осаждения серы в виде BaSO_4 1 % раствором BaCl_2 . Фильтрат, полученный после второго спекания, используют для определения серы спектрофотометрически по реакции образования молибденовой сини.

б) сплавлением: навеску минерала 100 мг помещают в стеклоуглеродный тигель, где было предварительно расплавлено 0,5 г КОН; смачивают несколькими каплями спирта, после нагревания на плите в течение 1,5 часов ставят в холодный муфель, поднимают температуру до 450° , сплавляют 5 мин и выщелачивают водой. Полученный раствор подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции по универсальной индикаторной бумажке и добавляют 0,5 мл H_2O_2 для перевода всего марганца в Mn^{+2} . Раствор кипятят до полного разложения перекиси; водой доводят до определенного объема. Из полученного раствора берут 2–3 аликвоты, каждая из которых соответствует ~50 мкг. S для спектрофотометрического определения серы с молибдатом аммония. Остальной раствор используют для определения бериллия, кремния, железа и др. по схеме:



3. Ход анализа при восстановлении серы и её спектрофотометрическое определение

В а р и а н т 1. Непосредственно из навески: навеску образца или стандарта K_2SO_4 , соответствующую ~ 50 мкг серы, помещают в реакционную колбу; приливают 3 мл восстановительной смеси и присоединяют к холодильнику, соединённому с двумя приёмными цилиндрами, содержащими (в двух цилиндрах) 100 мл реагента I или II. Восстанавливают в токе инертного газа (со скоростью 30 мл/мин) при нагревании на плитке, имеющей форму колбонагревателя. Через 4–5 минут реагент в поглотителях синееет. Через 15 мин восстановление заканчивают; окрашенный реагент выливают из приёмников в стакан и через 40 мин проводят фотометрирование при $\lambda = 580$ нм ($l = 50$ мм). Раствор молибденовой сини, полученный после первого восстановления, не фотометрируют, так как оно проводится для устранения следовых количеств тяжёлых металлов (которые могут находиться на стенках аппарата) путём взаимодействия их с сероводородом.

В а р и а н т 2. С предварительным разложением образца подходящим способом. В частности, либо спеканием, либо сплавлением, описанными выше. Для этого из растворов, полученных после разложения, берут по 2–3 аликвоты для каждой анализируемой пробы и 4 аликвоты стандартного раствора K_2SO_4 . Наливают в реакционные колбочки и высушивают в сушильном шкафу при 110–120° досуха. К высушенному остатку добавляют 5 мл восстановительной смеси и далее поступают, как в варианте I. За один день выполняется серия, соответствующая 20–25 аликвотам.

В а р и а н т 3. Используют при определении серы в количестве 50 мкг. Анализ проводят аналогично описанным выше I и 2, уменьшая только объем реагента (вместо 100 мл берут от 10 до 50 мл в зависимости от содержания серы) и в качестве рабочей волны используют не только $\lambda = 580$ нм, но и 760 нм. В связи с уменьшением количества реагента для поглощения H_2S пользуются приёмными цилиндрами меньшего диаметра (без уменьшения его высоты). При объеме реагента < 25 мл и содержании серы < 10 мкг работают одним приёмным цилиндром.

Для устранения возможного влияния со стороны различных факторов: солей, получающихся при нейтрализации, сопутствующих сере

компонентов, примесей, появляющихся в процессе анализа, и т.д., необходимо расчёт серы вести в пробе по стандартному образцу близкого состава с известным содержанием серы, проведённым через весь ход анализа, независимо от того, какой вариант использовался для определения серы. Одновременно с анализируемыми пробами и стандартным образцом ведут холостой опыт.

Результаты и обсуждение

Бериллосиликаты группы гельвина в основном представляют тройные твёрдые растворы - гельвин ($3\text{Mn}[\text{BeSiO}_4]\text{MnS}$), даналит ($3\text{Fe}[\text{BeSiO}_4]\text{FeS}$), гентгельвин ($3\text{Mn}[\text{BeSiO}_4]\text{ZnS}$) /2I/. Разнообразие и сложность состава видны из табл. I.

Таблица I
Содержание сопутствующих сере компонентов в "гельвинах"

Образец	Компоненты, в %					
	Al_2O_3	SiO_2	ZnO	MnO	Fe_2O_3	BeO
К-63 гельвин Уральский		29,96	11,70	21,13	21,20	10,84
К-63-11 --		30,18	5,43	24,78	19,25	13,49
К-63-12 --		31,15	4,41	23,13	19,43	13,72
К-63-2I --		27,00	7,50	26,56	15,29	15,45
К-63-3I --		31,22	6,56	26,47	15,19	13,04
Даналит синтетический 247	6,52	31,63	-	2,49	45,19	11,82
Даналит забайкальский К-1	5,76	35,69	1,75	8,03	28,48	12,82
Даналит уральский К-2	7,18	28,02	3,98	18,26	18,13	13,53
Даналит 73 - синтетический	5,85	35,34	-	0,50	45,76	14,59
Гентгельвин I-К-5 --	8,81	33,12	47,93	-	-	7,49
Гельвин -- К-4	5,54	26,76	-	40,45	-	10,56

В табл.2 приведены результаты определения серы по реакции образования молибденовой сини из навесок I-I,5 мг с реагентом II по варианту I.

Таблица 2

Спектрофотометрическое определение серы
в бериллосиликатах по варианту I

Номер	Образец	Сера, в %	Отклонение от среднего из 2-х, отн. %
I	Даналит забайкальский К-1	4,8	4,8
2	Даналит уральский К-2	3,4	2,6
3	Даналит синтетический К-3	3,6	5,5
4	Гельвин синтетический К-4	5,7	5,3
5	Гентгельвин I-K-5	0,4	0

Из табл.2 видно, что воспроизводимость результатов для двух параллельных навесок не превышает 6 отн. %. Учитывая сложность образца и величину навески, эту воспроизводимость можно признать хорошей, если правильность результатов была удовлетворительной. Однако, только в образцах первом и четвертом результаты близки к полученным классическим методам, согласно которому в представленных в табл.2 силикатах содержится 5,2-5,4 % серы. Во втором и третьем образцах результаты получились заниженными, а в пятом образце сера практически не найдена. Установлено, что это связано с неполнотой разложения минерала используемой восстановительной смесью. Увеличение количества восстановительной смеси и времени нагревания от 15 до 30 мин не улучшило результатов. В связи с трудностью разложения бериллийсодержащих силикатов восстановительной смесью была сделана попытка определения серы в них по варианту 2 с предварительным разложением со щелочью.

Результаты, полученные по варианту 2, а также весовым методом (после разложения навески величиной 100 мг однократным спеканием со смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnO}$) представлены в табл.3. Расчет результатов при варианте 2 проводился по стандартному образцу K_2SO_4 с учётом поправки, связанной с влиянием солей, получающих-

Сравнительные результаты определения серы
в бериллиевых силикатах

Образец	Найдено серы в % методами			Отклонение от весового (с поправкой), отн. %
	предло- женным	в е с о в ы м		
		без поправки	с поправкой	
Гельвин К-63	5,3	5,2	5,6	+5,4
"- 63-II	5,7	5,2	5,6	-1,8
"- 63-I2	5,7	5,2	5,6	-1,8
"- 63-2I	5,6	5,4	5,8	+3,6
"- 63-3I	5,7	5,4	5,8	+1,7

* Средняя поправка на серу, которая осталась в нерастворимом остатке при однократном спекании с $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnO}$ в других подобных минералах.

ся при нейтрализации щелочных растворов, на восстановление серы. Для оценки этого влияния проводили восстановление одного и того же количества K_2SO_4 в отсутствии и присутствии солей. Установлено, что занижение в разные дни было неодинаковым и находилось в пределах 5-30 отн.%. По предварительным данным, это можно объяснить изменением со временем применяемой для восстановления иодистоводородной кислоты, которая легко разрушается при стоянии, особенно после того, как вскрыта заводская упаковка бутылки.

Следует отметить, что в варианте 2 требуется большее количество восстановительной смеси, чем при варианте I. Так, было установлено, что при использовании 3 мл смеси (как это рекомендовано для варианта I) и при недостаточно энергичном перемешивании ошибка отклонения от среднего из двух составляла 14 отн.%. При 5 мл смеси и при хорошем перемешивании (для достаточного "смачивания" стенок колбочки, на которых находился высушенный осадок) ошибка уменьшалась до 1-2,5 отн.%.

Результаты при весовом методе ниже полученных предложенным способом (табл.3). Учитывая то обстоятельство, что некоторые сульфиды и сульфосоли при однократном спекании разлагались не полностью /3/, можно было объяснить имеющееся расхождение непол-

нотой разложения силиката при однократном спекании с $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnO}$. И действительно, экспериментом было установлено, что в случае бериллийсодержащих силикатов однократного спекания недостаточно. Поэтому либо необходимо проводить повторное спекание остатка после его выщелачивания, либо делать поправку на это занижение. С учётом такой поправки результаты двух методов различались не более чем на 5,4 отн. % (табл. 3). Их совпадение можно считать вполне удовлетворительным.

Таким образом, предложенный способ, позволяя получать достаточно воспроизводимые и правильные результаты, имеет еще вполне определенные преимущества перед весовым методом:

а) не требует длительного отделения кремнекислоты, поэтому можно использовать для разложения, кроме спекания, также и сплавление, в частности с КОН. По сравнению со спеканием оно более быстрое; растворы получаются, как правило, без осадка (это позволяет легче, чем при спекании, контролировать полноту разложения образца).

б) определение серы ведётся из того же самого раствора, который готовят для определения других элементов Be, Si, Mn, Na, Zn, Fe (см. схему). Это позволяет установить более правильные соотношения между указанными элементами и серой (так как анализ ведётся из одной и той же навески) и провести определение серы из малого количества образца (~3 мг). Последнее обстоятельство существенно, потому что в распоряжении аналитика имеется, как правило, 0,1–0,2 г (в редких случаях 0,5 г) синтетических минералов группы гельвина. Из такого количества трудно выделить навеску образца весом 0,1 г, необходимую только для единичного определения серы классическим методом. Предложенная методика позволяет проводить несколько параллельных определений, а следовательно, есть возможность для использования преимуществ статистической обработки результатов.

в) возможно определение малых количеств серы в растворах после повторных спеков, в фильтрах от BaSO_4 , а также в продуктах синтеза при низком её содержании. При этом используют вариант 3, который позволяет повысить предел обнаружения серы за счёт уменьшения объемов молибдатных реагентов, а также (при работе с реагентом II) за счёт предпочтительного использования $\lambda = 760$ нм. При $\lambda = 760$ нм имеется отклонение от закона Бера в на-

чале калибровочной кривой /18/. Однако, это отклонение незначительно. Одновременное проведение восстановления анализируемой пробы и стандарта с близким количеством серы сводит к минимуму ошибку, связанную с этим отклонением.

Литература

1. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. М.: Наука, 1975. 62 с.
2. Книпович Ю.Н., Морачевский Ю.В.—Анализ минерального сырья. Л.: Госхимиздат, 1956, с.178—180.
3. Богданова В.И., Предеина Л.М., Галай Г.И. К методике определения S, As в халькогенидах и сере. — В кн.: Исследование физических свойств и состава синтетических минералов и монокристаллов. Новосибирск, 1981, с.28—29.
4. Freiberg E., Koren H., Gierlonger W. Beitrag zur kolorimetrischen Bestimmung von Sulfidionen. — Mikrochim. Acta, 1952, v.40, p.32—36.
5. Gustafson L. Determination of ultramicro amounts of sulphate as methylene blue. — Talanta, 1960, v.4, p.236—243.
6. Davis J.B., Lindstrom F. Spectrophotometric Microdetermination of Sulfate. — Anal. Chem., 1972, v.44, p.524—532.
7. Watson A., Grallath E., Kaiser G., Tolg. G. Microtitrimetric determination of sulphur in metals in the low gg^{-1} range after wet or dry evolution of hydrogen sulphide. — Anal. chim. acta, 1978, v.100, p.413—428.
8. Roth H. Kolorimetrische Bestimmung kleinster Mengen Schwefel. Mikrochim. Acta, 1951, v.36/37, p.379—392.
9. Struck C.H. Verfahren zur Bestimmung des organisch gebunden Schwefels in Koksofegas. — Brennstoff - Chemie, 1965, v.46, p.104—106.
10. Stratmann H. Eine mikroanalytische Methode zur Bestimmung von SO_2 in atmospheric. — Mikrochim. acta, 1954, N 6, p.668—760.
11. Jonson C.M., Nishita H. Microestimation of Sulfur. In Plant Materials, Soils, and Irrigation Waters. — Analyt. Chem., 1952, v.24, p.736—742.

12. Biltz W. Beitrage zur Theorie des Farbevorganges.- Berichtl der geutschen chemischen Geseleschaft, 1905, v.38, p.2963-2977.

13. Stackhaus W.E. A Hydrogen Sulphide Recorder. - Instruments, 1939, v.12, p.28-289.

14. Павленко В.А. Автоматические промышленные газоанализаторы. - Зав.лаб., 1954, т.20, с.868-873.

15. Wenger P.E., Monnuer D., Pamm I. Dosage semi - quantitativ des anions nu sonfre (sulfhydrique, sulfureux, sulfurique, thiosulfurique et persulfurique). - Helv. Chim. Acta, 1949, v.32, p.1865-1867.

16. Robke H. Eine Mikromethode zur Bestimmung von freien Schwefelwasserstoff und Sulfiden in Wasser and Abwasser mit kolorimetrischer Auswertung. - GWF Wasser Abwasser. - 1973, Bd.114, s.334-336.

17. Богданова В.И., Годовиков А.А., Чульжанова М.Г., Калинина Т.А. Методика определения газов над синтезированным веществом. - В кн.: Физико-химические условия процессов минералообразования по теоретическим и экспериментальным данным. Новосибирск, 1976, с.169-175.

18. Bogdanova V.I. Spectrophotometric determination of sulphur after its reduction to hydrogen sulphide. - Mikrochimica Acta, 1983, p.193-201.

19. Богданова В.И., Предеина Л.М., Козьменко О.А., Кулагина Д.А. Определение серы в различных объектах. - В кн.: Аналитическая химия Сибири-82. (Тез. докл.), Тюмень, 1982. 61 с.

20. Федорова Ж.Н., Богданова В.И. Синтез и состав диморфитом. - В кн.: Проблемы теоретической и генетической минералогии. Новосибирск: Наука, 1981, с.46-51.

21. Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра, 1975, с.388-390.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

I. СУЛЬФИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Ненашева С.Н., Синякова Е.Ф. Исследование системы Ag-Ga-S	3
Ильяшева Н.А., Ненашев Б.Г., Синяков И.В., Синяко- ва Е.Ф. Изучение системы HgS-Ga ₂ S ₃ методом нап- равленной кристаллизации	15
Ненашева С.Н., Калинина Т.А. Синтез некоторых минера- лов рода станнина	21
Годовиков А.А., Куряева Р.Г. Особенности взаимодейст- вия Al и Ga со стеклообразным As ₂ S ₃	30
Куряева Р.Г. Взаимодействие стеклообразного As ₂ S ₃ с переходными металлами	35
Гуров В.В., Федорова Ж.Н. Оптико-тензометрическое ис- следование пара над As ₂ S ₃ и As ₄ S ₄	40
Колонин Г.Р. Об устойчивости гидросульфидных комплек- сов рудообразующих металлов	44
Кулебакин В.Г., Лаптев Ю.В. О привносе железа в суль- фиды и арсениды при их обработке в планетарной мельнице	50

II. ОКСИДНЫЕ И СИЛИКАТНЫЕ СИСТЕМЫ

Казанцева Л.К., Калинин Д.В., Денискина Н.Д. Кинетика роста монодисперсных сферических частиц кремнезе- ма при синтезе благородного опала	59
Панчуркин С.Д., Калинин Д.В. Кинетическая модель реак- ции аморфный кремнезем - α - кристобалит. Влия- ние давления пара воды	65
Каргальцев С.В. Изучение особенностей роста кристаллов искусственного турмалина	73
Лебедев А.С., Докукин А.А. Влияние давления на вхожде- ние воды в берилл при гидротермальном синтезе ...	79

Пугачев А.И. О влиянии P_{O_2} на структурные примеси железа в гидротермальном берилле.....	87
Маслов В.А. Возможности метода изотермического насыщения для исследования растворимости и фазообразования в многокомпонентных системах	93
Маслов В.А., Мороз В.П. Использование метода индуцированной зональности для исследования процесса кристаллизации из раствора-расплава	100
Михайлов М.Ю. Экспериментальное изучение реакции пета-лит $\rightarrow \alpha$ -сподумен+кварц	104
III. СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ФАЗ	
Солнцев В.П., Букин Г.В., Кляхин В.А., Лохова Г.Г., Пугачев А.И. Природа центров окраски и ЭПР железосодержащих бериллов	109
Солнцев В.П., Рипинен О.И. Исследование электронной структуры комплексов ванадия в фенаките методом ЭПР и оптической спектроскопии	119
Елисеев А.П., Юркин А.М., Е.Н.Федорова, Е.Г.Самойлова. Фотолуминесценция александрита $BeAl_2O_4:Cr^{3+}$	123
Елисеев А.П., Юркин А.М., Федорова Е.Н., Самойлова Е.Г., Матросова Т.А. Спектроскопические характеристики бериллата лантана, активированного ионами редких земель	132
Федоров И.И. Рентгенографическое изучение графита, перекристаллизованного в марганец-никелевом расплаве при высоком давлении	146
Чепурнова Г.А., Ильин А.Г. Исследование микротвердости синтетических и природных бериллов	150
IV. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	
Богданова В.И., Козьменко О.А., Горчакова Л.А. Спектрофотометрическое определение серы после восстановления до H_2S в бериллийсодержащих минералах.....	155

Доп. темат. план, 1984, поз. 33.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
СУЛЬФИДНЫХ И СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

Сборник научных трудов

Ответственный редактор

Герман Разумникович Колонин

Утверждено к печати
Институтом геологии и геофизики СО АН СССР

Редактор Р.Н. Ильина

Технический редактор Н.Н. Александрова

Подписано к печати 28.12.84. МН 06523.
Бумага 60x84/16. Печ.л. 10,5. Уч.-изд.л. 9,8.
Тираж 400. Заказ 61. Цена 70 коп.

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