

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИРОДНОГО ХРИЗОБЕРИЛЛА
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2012 г. Н. А. Громалова, В. В. Мальцев, Г. И. Дорохова, Н. И. Леонюк, В. С. Урусов

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**E-mail: gromalnat@mail.ru*

Поступила в редакцию 08.11.2010 г.

При кристаллизации хризоберилла и александрита из растворов в расплавах на основе Li_2CO_3 – MoO_3 , Bi_2O_3 – MoO_3 , PbO – V_2O_5 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, K_2MoO_4 – MoO_3 в качестве исходного соединения BeAl_2O_4 использовались обломки природного александрита и хризоберилла. Анализ морфологии и однородности полученных кристаллов позволил рассматривать растворитель Bi_2O_3 – MoO_3 как наиболее приемлемый, а их оптимальные цветовые характеристики (“качество” александритового эффекта) проявляются при добавлении Cr_2O_3 около 5 мол. %. Самые крупные кристаллы (до 10 мм) в этом случае получены из раствора в расплаве на основе PbO – V_2O_5 при соотношении кристаллообразующий компонент–растворитель 9 : 91 мас. %, что наряду с относительно низкой рабочей температурой (970°C) дает основание отнести этот тип растворителя к разряду перспективных.

ВВЕДЕНИЕ

Впервые кристаллы хризоберилла BeAl_2O_4 были получены в лабораторных условиях сплавлением в платиновом тигле шихты BeO , Al_2O_3 и CaCO_3 в присутствии H_3BO_3 [1]. В справочнике [1] сообщается и о синтезе этого минерала в графитовом тигле при нагревании до белого каления смеси BeF_2 , AlF_3 и V_2O_5 , а также при твердофазных реакциях $\text{Al}(\text{OH})_3$, BeOH и BeO , Al_2O_3 при температуре около 1400°C; в случае модификаций α - $\text{Be}(\text{OH})_2$ и γ - AlOOH синтез осуществлялся при 1200°C.

В настоящее время искусственные александриты в коммерческих масштабах выращивают в основном методом Чохральского, окраску придают ионами хрома. Полученные таким способом кристаллы содержат газовые пузырьки и случайные твердофазные включения треугольных и шестиугольных очертаний. В лабораторных условиях александрит также получают из раствора в расплаве V_2O_5 + PbO с добавлением натурального берилла и оксида хрома [2]. В Массачусетском технологическом институте, например, кристаллы хризоберилла и александрита выращивались при медленном охлаждении раствора–расплава на основе литий–молибдатного плавня, но их размер не превышал 3 мм [3]. Несколько лет спустя В. Боннер и Л. Ван-Эйтерт из лаборатории “Белл” при медленном охлаждении (0.5°C/ч) получили кристаллы размером до 4.4 см в поперечнике, используя сложный растворитель из PbO , PbF_2 , SiO_2 и V_2O_5 [4]. Александрит был получен методом Вернейля, однако в [4] данных о качестве кристаллов нет. Кроме того, александрит синтезировали гидротермальным методом, ими-

тирующим природный процесс; в этом случае кристаллы наиболее сложны в диагностике [5]. В лабораториях Сибирского отделения РАН [6] получают кристаллы как из раствора в расплаве, так и газотранспортными методами. На основе анализа диаграммы фазового равновесия Al_2O_3 – BeO в [7] реализован метод выращивания объемных монокристаллов хризоберилла и александрита из высококонцентрированного раствора BeAl_2O_4 в расплаве Al_2O_3 и BeO , что полностью исключило появление высокотемпературной β -модификации BeAl_2O_4 .

Опираясь на информацию об известных способах синтеза александрита [6], цель настоящей работы – использование различных раствор–расплавных систем в основном при умеренных температурах, т.е. в сравнительно “мягких” термических условиях для сравнительного анализа искусственных монокристаллов хризоберилла и александрита, полученных в широком диапазоне внешних параметров, и их дальнейшего изучения. Предпочтение отдано спонтанной раствор–расплавной кристаллизации как наиболее простой и доступной, исходя из имеющихся технологических возможностей. В качестве кристаллообразующего сырья использовался природный хризоберилл – нетоксичный при работе.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В опытах использовались кристаллизационные установки с максимальными температурами нагрева 1600, 1150°C при точности регулирования ± 0.1 – ± 0.3 °C. Кристаллообразующая шихта представляла собой обломки природного алек-

Таблица 1. Содержание основных примесей в природном александрите — кристаллообразующем компоненте исходной шихты (мас. %)

| Точка анализа | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ |
|---------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Образец 1 | | | |
| 1.1 | нпо | 2.52 | 0.72 |
| 1.2 | нпо | 2.78 | 0.64 |
| 1.3 | 0.03 | 2.59 | 0.76 |
| 1.4 | 0.02 | 2.75 | 0.73 |
| Образец 2 | | | |
| 2.1 | 0.24 | 0.36 | 0.29 |
| 2.2 | 0.09 | 0.43 | 0.15 |
| 2.3 | 0.28 | 0.40 | 0.14 |
| 2.4 | 0.49 | 0.35 | 0.17 |
| 2.5 | 0.56 | 0.45 | 0.20 |
| 2.6 | 0.34 | 0.40 | 0.10 |

Примечание. Нпо — ниже предела обнаружения.

сандрита и хризоберилла размером до 4–5 мм (Урал, г. Асбест, Малышевское рудопроявление). Содержание элементов-примесей в пересчете на оксиды в них (с шагом сканирования микронзонда около 1 мм) приведено в табл. 1. Эти кристаллы предварительно механически измельчались до тонкодисперсного состояния, причем фрагменты с наибольшим количеством посторонних включений, видимых невооруженным глазом, удалялись для минимизации вхождения примесей в выращиваемые кристаллы. В качестве растворителей использовались двухкомпонентные системы: Li₂CO₃–MoO₃, Bi₂O₃–MoO₃, PbO–V₂O₅, Na₂B₄O₇ и K₂MoO₄–MoO₃. Все реактивы обезвоживались в течение суток при 300–400°C в зависимости от типа соединения. Оксид молибдена для достижения постоянного веса требовал более длительного прокаливания (до нескольких суток) при температуре 500°C.

Кристаллизация осуществлялась в Pt-тиглях объемом 20 мл. На первом этапе смесь реагентов, составляющих растворитель и порошок природного хризоберилла, механически гомогенизировалась. Соотношение хризоберилл–растворитель менялось от 1 : 99 до 14 : 86 мас. %. Такая концентрация хризоберилла в шихте обусловлена его низкой растворимостью (первые единицы процентов в зависимости от типа растворителя) при температурах до 1150°C, т.е. в сравнительно “мягком” температурном режиме, что диктовалось возможностями кристаллизационных установок. Содержимое платинового тигля, закрываемого на время опыта крышкой, выдерживалось при мак-

симальной температуре несколько суток и медленно охлаждалось.

Одной из основных проблем при выращивании кристаллов хризоберилла из раствора-расплава системы Bi₂O₃–MoO₃, характеризующегося наибольшей плотностью среди систем, рассматриваемых в данной работе, является расслоение жидкой фазы на более легкую фракцию — природного хризоберилла и тяжелую — растворителя. Для получения более крупных монокристаллов в этом случае использовалось интенсивное перемешивание расплава.

После окончания эксперимента нерастворимый в концентрированной H₂SO₄ остаток изучался методами оптической и электронной микроскопии, ИК-, мессбауэровской спектроскопии (спектрометр MS 1104Em), гониометрии, монокристалльного рентгеновского эксперимента (дифрактометр Xcalibur Oxford Diffraction). Химический состав образцов, т.е. концентрации химических элементов с атомными номерами *Z* более восьми, определялся с помощью микрорентгено-спектральных анализаторов Camebax-microbeam и Cameca SX 50.

Таким образом, было проведено пять серий опытов в зависимости от типа растворителя с различными концентрациями растворов-расплавов, примесей Cr₂O₃, Fe₂O₃ и температурными условиями (табл. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В большинстве опытов получены монокристаллы хризоберилла и александрита размером до 2 мм. При визуальном сравнении под оптическим микроскопом кристаллы из серии, проведенной при использовании растворителя Bi₂O₃–MoO₃, выглядят совершеннее и в среднем крупнее, чем в экспериментах с использованием растворителей Li₂CO₃–MoO₃, K₂MoO₄–MoO₃ и Na₂B₄O₇. При использовании растворителя на основе PbO–V₂O₅ и соотношения кристаллообразующий компонент–растворитель 9 : 91 мас. % они достигают размера 10 мм (опыты 19, 20, табл. 2). Изменение данного соотношения до 14 : 86 и 8 : 92 мас. % приводит к уменьшению до 0.5 мм размеров, полученных при том же температурном режиме кристаллов, что связано с резким уменьшением температурного интервала зародышеобразования и кристаллизации.

Кристаллы хризоберилла или бесцветны, или окрашены в желтоватый и светло-зеленый цвета (опыты 1–3, 5–6). В первом случае это свидетельствует о захвате микровключений компонентов растворителя в основном Bi₂O₃, а во втором — Cr₂O₃ и Fe₂O₃ как из природного хризоберилла, изначально содержащего примеси этих элементов, так и дополнительных компонентов. При

Таблица 2. Условия экспериментов по раствор-расплавной кристаллизации

| Опыт | Соотношение кристаллообразующий компонент – растворитель, мас. % | Температурный интервал, t °С | Скорость охлаждения, t, град/ч | Дополнительные примеси, мол. % | | Химический состав основных примесей в выращенных кристаллах, мас. % | | | |
|---|--|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|--------------------------------|---------------------|-------------------------------|
| | | | | Cr ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | V ₂ O ₃ |
| I серия (Li ₂ CO ₃ –MoO ₃) | | | | | | | | | |
| 1" | 9 : 91 | 1400–1100 | 100 | | | 0.01–0.11 | 0.02–0.90 | 0.01–0.67 | 0.01–0.03 |
| 2" | 1 : 99 | 1140–980 | 2.5 | | | 0.02–0.16 | до 0.20 | нпо | нпо |
| 3" | 2 : 98 | 1150–980 | 0.8 | | | 0.34 | 0.49 | нпо | нпо |
| 4' | 4 : 96 | 1150–950 | 1.0 | 5 | | 0.98–6.93 | 0.14–2.18 | до 0.05 | 0.03–0.19 |
| II серия (Bi ₂ O ₃ –MoO ₃) | | | | | | | | | |
| 5" | 2 : 98 | 1150–1090 | 0.25 | | | 0.10–0.11 | 0.14 | нпо | нпо |
| 6" | 14 : 86 | 1140–980 | 0.1 | | | 0.13–0.16 | 0.01–0.44 | нпо | нпо |
| 7' | 4 : 96 | 1120–760 | 0.5 | 1 | | 0.09–2.28 | 0.02–0.59 | 0.01–0.35 | до 0.02 |
| 8' | 4 : 96 | 1120–760 | 0.5 | 3 | | 0.01–4.26 | 0.02–1.73 | до 0.01 | до 0.04 |
| 9' | 4 : 96 | 1120–760 | 0.5 | 5 | | 0.17–5.57 | 0.18–0.40 | 0.03–0.16 | 0.06 |
| 10' | 4 : 96 | 1150–950 | 1 | 5 | | 0.49–6.34 | 0.10–0.62 | 0.01–0.06 | до 0.01 |
| 11'/11" | 4 : 96 | 1130–1000 | 0.5 | 5 | | 0.25–9.14/0.17–0.80 | 0.04–0.79/2.33–5.45 | 0.01–0.47/0.01–0.11 | 0.01–0.05/0.01–0.03 |
| 12''' | 4 : 96 | 1200–900 | 0.5 | 50 | | 32.29–36.90 | 0.09–0.21 | до 0.02 | до 0.03 |
| 13'''' | 4 : 96 | 1130–870 | 1 | 5 | 7 | 0.20–9.39 | 0.69–1.64 | до 0.03 | до 0.07 |
| 14'''' | 4 : 96 | 1130–870 | 1 | 5 | 3 | 0.11–0.27 | 2.19–2.33 | 0.01–0.06 | до 0.07 |
| 15'''' | 4 : 96 | 1130–870 | 1 | 5 | 5 | 0.42–12.11 | 0.29–0.84 | 0.01–0.83 | до 0.03 |
| 16'''' | 4 : 96 | 1210–900 | 0.5 | | 50 | 0.01–0.94 | 0.01–9.35 | 0.01–0.97 | 0.01–0.26 |
| III серия (PbO–V ₂ O ₅) | | | | | | | | | |
| 17" | 14 : 86 | 1030–980–790 | 1–0.5 | | | не определен | | | |
| 18" | 8 : 92 | 1030–980–790 | 1–0.5 | | | не определен | | | |
| 19' | 9 : 91 | 970–890 | 1 | | | 0.01–0.63 | 0.55–0.81 | 0.06–0.37 | 0.01–0.06 |
| 20' | 9 : 91 | 970–890 | 1 | | | 0.01–6.23 | 0.18–0.82 | 0.01–0.42 | 0.01–1.66 |
| IV серия (K ₂ MoO ₄ –MoO ₃) | | | | | | | | | |
| 21' | 4 : 96 | 1150–950 | 1 | 5 | | 7.26–12.62 | 0.05–0.18 | 0.01–0.03 | 0.01–0.03 |
| V серия (Na ₂ B ₄ O ₇) | | | | | | | | | |
| 22' | 4 : 96 | 1150–950 | 1 | 5 | | 0.01–8.76 | 0.90–2.42 | 0.01–0.09 | 0.01–0.07 |

Примечание. Пустая ячейка означает, что дополнительные примеси не вводились; нпо – ниже предела обнаружения; ' – александритовый эффект различной степени насыщенности; '' – александритовый эффект отсутствует; ''' – непрозрачные, темно-зеленого цвета; '''' – в основном бурые с желтым оттенком.

Таблица 3. Параметры элементарных ячеек побочных фаз, полученных в ходе экспериментов по раствор-расплавной кристаллизации александрита и хризоберилла

| Опыт | Фаза | Параметры элементарной ячейки, Å | | | |
|------|---|----------------------------------|-----------|----------|----------|
| | | Настоящая работа | | [8] | |
| | | <i>a</i> | <i>c</i> | <i>a</i> | <i>c</i> |
| 12 | MgCr ₂ O ₄ магнезиохромит | 8.125 (3) | | 8.333 | |
| 12 | Cr ₂ O ₃ эсколаит | 5.0 | 13.8 | 4.958 | 13.587 |
| 16 | Fe ₂ O ₃ гематит | 5.038 (14) | 13.64 (2) | 5.038 | 13.472 |

введении в шихту Cr₂O₃ до 50 мол. % полученные кристаллы обладали насыщенным темно-зеленым цветом и были почти непрозрачные (опыт 12, табл. 2). Если добавка варьировала от 1 до 5 мол. %, то они имели зеленый цвет при дневном и фиолетово-розовый при электрическом освещении, т.е. в полной мере проявлялся “александритовый эффект” (ярко выраженный с добавлением Cr₂O₃ в количестве 5 мол. %). Оптимальный эффект отмечался в опытах 9–11 (табл. 2). При содержании в шихте Fe₂O₃ 50 мол. % (опыт 16, табл. 2) хризоберилл в основном бурый с желтым оттенком. Совместное добавление Cr₂O₃ и Fe₂O₃ (опыты 13–15) ведет к формированию полупрозрачных кристаллов с множеством бурых и серых тонов в основном цвете.

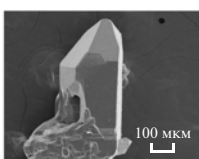
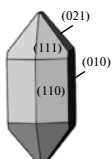
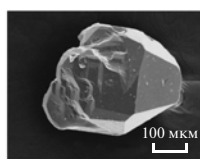
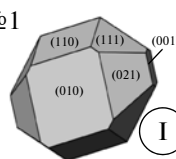
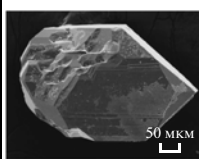
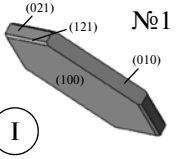
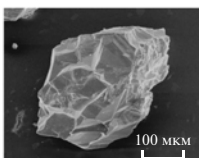
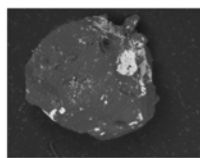
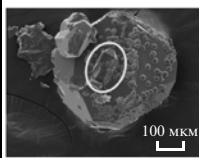
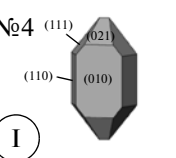
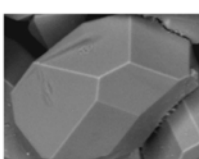
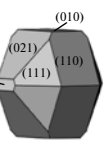
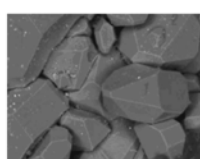
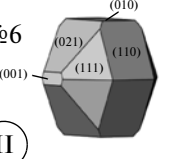
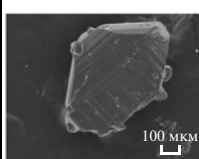
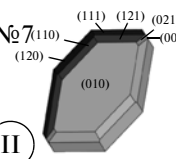
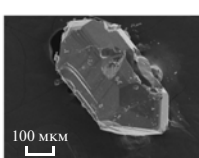
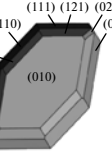
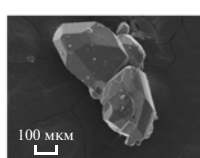
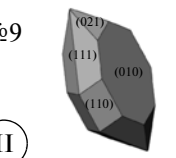
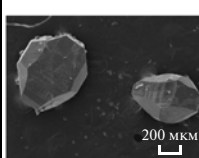
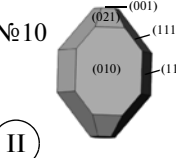
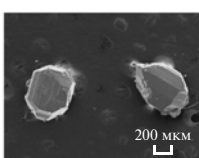
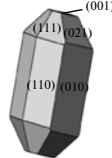
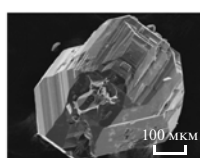
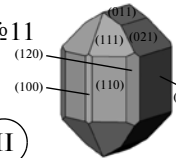
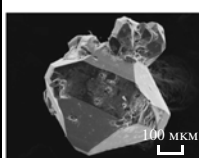
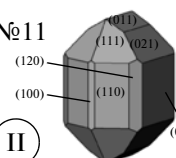
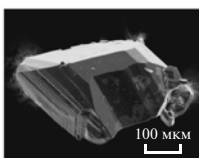
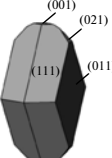
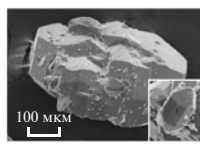
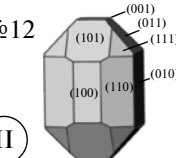
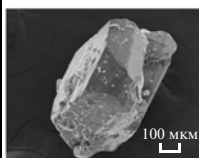
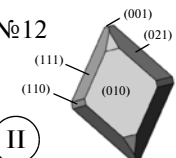
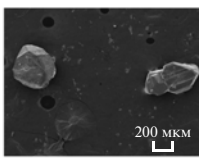
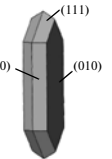
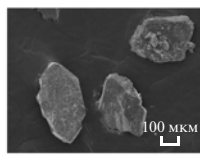
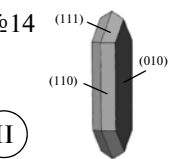
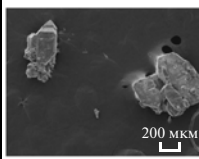
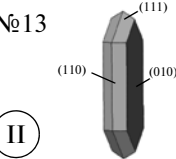
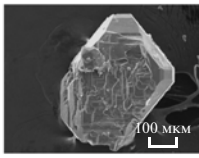
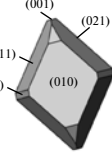
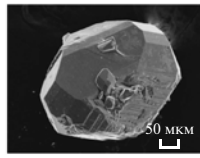
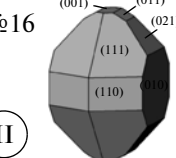
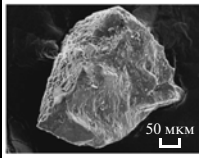
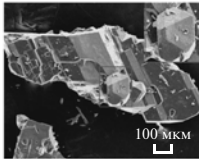
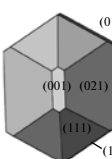
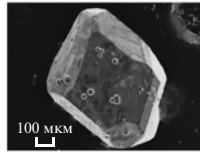
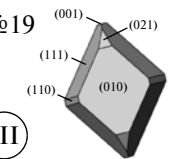
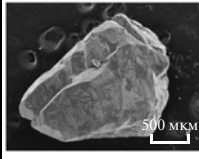
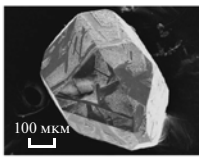
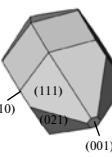
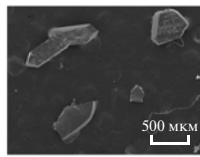
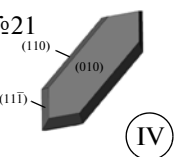
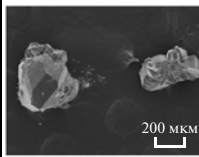
Для всех синтезированных кристаллов с учетом электронной микроскопии получены снимки большого увеличения и с помощью программы WinSHAPE [8] построены их полногранные формы (рисунок). Практически во всех случаях для хризоберилла характерна разнообразная огранка, что свидетельствует о кристаллизации в широком диапазоне внешних параметров. Габитус синтезированных кристаллов изменяется от ромбопризматически пинакоидально бипирамидального до пинакоидально ромбопризматическому ромбопризматического. В расплаве состава Li₂CO₃–MoO₃ образуются два типа кристаллов: удлинненно-пластинчатого и псевдоизометричного обликов, что связано с кристаллизацией в различных областях тигля. Кристаллы с наиболее богатой огранкой отмечены в серии на основе Bi₂O₃–MoO₃ раствора-расплава. Для серии с использованием в каче-

стве растворителя K₂MoO₄–MoO₃ отмечены кристаллы пластинчатого облика, в опытах в присутствии расплава на основе буры Na₂B₄O₇ характерны мелкие кристаллы (до 0.5 мм), реконструкция которых невозможна.

Для всех серий экспериментов с введением дополнительных примесей Cr₂O₃ и/или Fe₂O₃ отмечено их неравномерное вхождение в кристаллы; при этом зоны, обогащенные Cr₂O₃, обеднены Fe₂O₃ и – наоборот. Например, в опыте 13 содержание примесей менялось от 0.20 до 9.39 мас. % для Cr₂O₃ и от 0.69 до 1.64 мас. % для Fe₂O₃ (табл. 2). Аналогичная картина наблюдалась при отсутствии дополнительных примесей, когда использовался раствор хризоберилла в расплаве PbO–V₂O₅ (опыт 20, табл. 2). Для этой серии зафиксирован также неравномерный захват ванадия растущими кристаллами (от 0.01 до 1.66 мас. % V₂O₅). Кристаллы хризоберилла, полученные в системах на основе Li₂CO₃–MoO₃ и Bi₂O₃–MoO₃ без добавление примесей Cr и Fe, по данным электронно-зондового анализа имеют достаточно однородный состав. В некоторых синтетических кристаллах содержания примесных Cr и Fe ниже, чем в исходном кристаллообразующем природном веществе (опыты 1–3, 5–6) (табл. 1, 2).

В ряде экспериментов избыток железа инициирует образование побочной тонкодисперсной фазы состава Fe₂O₃, что подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии. Иногда идентифицировались и другие фазы, кристаллизующиеся из компонентов раствора-расплава. С введением в расплав Cr₂O₃ и Fe₂O₃ в высоких концентрациях (50 мол. %) эти оксиды формируют собственные визуально различимые фазы (опыты 12, 16, табл. 2). Максимальное содержание Cr₂O₃ (до 37 мас. %) отмечено в кристаллах из опыта 12, для Fe₂O₃ (до 9 мас.%) – в опыте 16. В случае эксперимента 12 выделены прозрачные кристаллы красного (фаза магнезиохромит – MgCr₂O₄) и темно-зеленого (эсколаит – Cr₂O₃) цветов с параметрами элементарных ячеек, приведенных в табл. 3. В опыте 16 присутствует непрозрачная фаза с металлическим блеском – гематит Fe₂O₃ (табл. 3). В ряде случаев (опыты 6, 11 и др.) кристаллизуется Bi₂O₃, что подтверждается данными электронно-зондового анализа. В опытах 18–19 с добавлением в шихту природного берилла последний кристаллизовался в виде собственной фазы изумрудно-зеленого цвета, что подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Морфология и идеализированная модель кристаллов хризоберилла и александрита, полученных в экспериментах по раствор-расплавной кристаллизации; слева сверху – номер опыта, римская цифра в кружке – номер серии опыта с использованием различных растворителей: I – Li₂CO₃–MoO₃; II – Bi₂O₃–MoO₃; III – PbO–V₂O₅; IV – K₂MoO₄–MoO₃; V – Na₂B₄O₇.

| | | | | | |
|--|--|--|--|--|---|
|  <p>№1 100 МКМ I</p> |  <p>(021) (111) (010) (110)</p> |  <p>№1 100 МКМ I</p> |  <p>(110) (111) (001) (010) (021)</p> |  <p>№1 50 МКМ I</p> |  <p>(021) (121) (010) (100)</p> |
|  <p>№2 100 МКМ I</p> | <p>реконструкция затруднена</p> |  <p>№3 100 МКМ I</p> | <p>реконструкция затруднена</p> |  <p>№4 100 МКМ I</p> |  <p>(111) (021) (110) (010)</p> |
|  <p>№5 100 МКМ II</p> |  <p>(010) (021) (110) (111) (001)</p> |  <p>№6 100 МКМ II</p> |  <p>(010) (021) (110) (111) (001)</p> |  <p>№7 100 МКМ II</p> |  <p>(111) (121) (021) (110) (120) (010) (001)</p> |
|  <p>№8 100 МКМ II</p> |  <p>(110) (111) (121) (021) (120) (010) (001)</p> |  <p>№9 100 МКМ II</p> |  <p>(021) (111) (010) (110)</p> |  <p>№10 200 МКМ II</p> |  <p>(021) (001) (111) (010) (110)</p> |
|  <p>№11 200 МКМ II</p> |  <p>(001) (111) (021) (110) (010)</p> |  <p>№11 100 МКМ II</p> |  <p>(011) (021) (111) (120) (110) (100) (010)</p> |  <p>№11 100 МКМ II</p> |  <p>(011) (111) (021) (120) (110) (100) (010)</p> |
|  <p>№11 100 МКМ II</p> |  <p>(001) (021) (111) (011)</p> |  <p>№12 100 МКМ II</p> |  <p>(001) (011) (111) (101) (110) (100) (010)</p> |  <p>№12 100 МКМ II</p> |  <p>(001) (021) (111) (110) (010)</p> |
|  <p>№15 200 МКМ II</p> |  <p>(111) (110) (010)</p> |  <p>№14 100 МКМ II</p> |  <p>(111) (110) (010)</p> |  <p>№13 200 МКМ II</p> |  <p>(111) (110) (010)</p> |
|  <p>№16 100 МКМ II</p> |  <p>(001) (021) (111) (110) (010)</p> |  <p>№16 50 МКМ II</p> |  <p>(001) (011) (021) (111) (110) (010)</p> |  <p>№17 50 МКМ III</p> | <p>реконструкция затруднена</p> |
|  <p>№18 100 МКМ III</p> |  <p>(010) (001) (021) (111) (110)</p> |  <p>№19 100 МКМ III</p> |  <p>(001) (021) (111) (110) (010)</p> |  <p>№20 500 МКМ III</p> | <p>реконструкция затруднена</p> |
|  <p>№20 100 МКМ III</p> |  <p>(111) (010) (021) (001)</p> |  <p>№21 500 МКМ IV</p> |  <p>(110) (010) (111)</p> |  <p>№22 200 МКМ V</p> | <p>реконструкция затруднена</p> |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперименты по спонтанной кристаллизации хризоберилла и его разновидности александрита показали, что системы $\text{Vb}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$ и $\text{PbO—V}_2\text{O}_5$ более предпочтительны. Самые крупные кристаллы (до 10 мм) получены из раствора хризоберилла в расплаве $\text{PbO—V}_2\text{O}_5$ при соотношении кристаллообразующий компонент — растворитель 9 : 91 мас. %, что наряду с относительно низкой температурой 970°С дает основание отнести его к разряду перспективных.

Оптимальные цветовые характеристики (“качество” александритового эффекта) проявляются при добавлении Cr_2O_3 около 5 мол. %.

Следы Mo и Vb обнаружены во всех полученных кристаллах. При использовании растворителя $\text{Vb}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$ зачастую отмечался захват Vb_2O_3 растущими кристаллами, что приводило к окрашиванию их в желтый цвет и снижению качества выращенных монокристаллов.

В отличие от кристаллов, полученных с введением в исходную шихту дополнительных примесей Cr_2O_3 и Fe_2O_3 , состав хризоберилла без их добавления, синтезированного на основе $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—MoO}_3$ и $\text{Vb}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$, достаточно однороден и соответствует формуле VbAl_2O_4 .

Авторы выражают благодарность Н.Н. Ереми-ну за помощь в представлении результатов росто-вого эксперимента, А.А. Кременецкому, а также И.М. Куликовой, О.А. Набелкину и И.А. Брызгалову за проведение электронно-зондового анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Минералы*. Справочник. Т. 2. Вып. 3. 1972. 676 с.
2. Букин Г.В., Волков С.Ю., Матросов В.Н. и др. // Квантовая электроника. 1978. Т. 5. № 5. С. 1168.
3. Farrell E.F., Fang J.H. // J. Am. Ceram. Soc. 1964. V. 47. P. 274.
4. Bonner W.A., van Uitert L.G. US Pat, 3. 370.963. 1968.
5. Элзулл. Д. Искусственные драгоценные камни. М.: Мир, 1986. 160 с.
6. Родионов А.Я., Новгородцева Н.А. // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов. Новосибирск, 1988. С. 182.
7. Винник Д.А. // Тр. Всерос. конф. “Химия твердого тела и функциональные материалы”. Екатеринбург, 2008. С. 65.
8. <http://www.shapesoftware.com>
9. <http://www.database.iem.ac.ru>