

СЕКЦИЯ «ГЕОЛОГИЯ»

ПОДСЕКЦИЯ «КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ»

Раствор-расплавная кристаллизация и морфология кристаллов александрита и хризоберилла

Громалова Наталья Александровна

Аспирантка

Московский Государственный Университет им М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: gromalnat@mail.ru

Бериллиевая группа драгоценных камней широко используется в геммологии. Наиболее востребованными являются камни 1 группы: изумруд и александрит. Порой александрит ценится выше из-за своей редкости, уникальной красоты и разнообразия цветовой гаммы ограненного материала. Интерес к изумруду и александриту привел к необходимости синтезировать кристаллы, отвечающие ювелирному качеству.

В данной работе представлены результаты в области синтеза драгоценной разновидности хризоберилла – александрита из исходной шихты – хризоберилла. Использование природного сырья в качестве шихты - технологически безопасно и дает возможность утилизации отходов месторождения. Проведенные эксперименты по синтезу кристаллов александрита с различным составом изоморфных примесей, выявили заметное влияние на морфологию и окраску полученных кристаллов (рис.1).

Синтетические кристаллы получены в температурном интервале 1150-900 °С, в качестве растворителей были опробованы двухкомпонентные системы на основе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$, $\text{K}_2\text{O}-\text{MoO}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$.

Были определены условия и оптимальные соотношения компонентов растворителя и примесей хромофоров для получения монокристаллов александрита ювелирного качества. Морфология и качество кристаллов, с одной стороны, и цветовые характеристики, с другой, позволяют определить оптимальный растворитель - $\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$. «Качество» александритового эффекта наиболее выражено у кристаллов из экспериментов с дополнительным введением примеси Cr_2O_3 (без Fe_2O_3). Совместное введение примесей Cr_2O_3 и Fe_2O_3 дает отрицательный результат – ухудшение цвета, прозрачности и качества самих кристаллов.

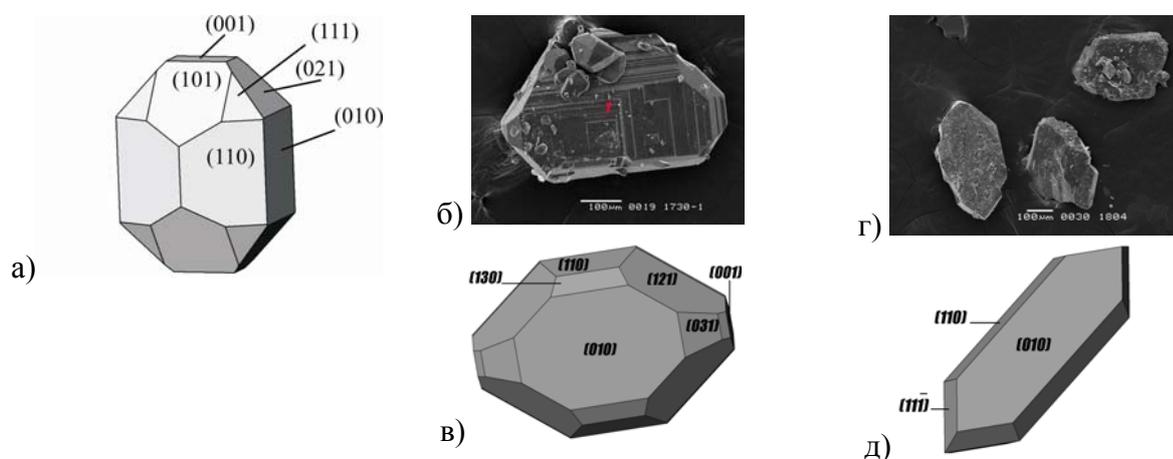


Рис.1. Морфология александрита: а) теоретический кристалл; б,в) кристалл, синтезированный с использованием $\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ в качестве растворителя и содержанием Cr_2O_3 5% и его компьютерная реконструкция; г,д) кристаллы, синтезированные с использованием $\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ в качестве растворителя и содержанием Cr_2O_3 5% и Fe_2O_3 5% и их компьютерная реконструкция.

Кристаллизация редкоземельно-хромовых боратов.

Королева Мария Викторовна¹

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: koroleva_maria@pisem.net

Большинство кристаллов боратов с общей формулой $RM_3(BO_3)_4$, где R = иттрий или редкоземельный элемент, а $M = Al, Sc, Cr, Ga, Fe$, изоструктурны малораспространенному карбонатному минералу хантиту $CaMg_3(CO_3)_4$ [5]. К настоящему времени получено около 80 представителей этого семейства [3]. Изучены области их кристаллизации в различных многокомпонентных системах, растворимость, кинетика роста отдельных кристаллов. В результате структурных исследований установлен ряд новых модификаций. Достаточно подробно охарактеризованы их свойства. Благодаря широкому спектру возможных изоморфных замещений, они рассматриваются как полифункциональные материалы для нелинейной оптики, акустоэлектроники и лазерной техники [1, 3, 4].

Железо- и хромсодержащие представители этой группы - $RFe_3(BO_3)_4$ и $RCr_3(BO_3)_4$, кроме того, интересны своими уникальными магнитными и ферроэлектрическими свойствами, в частности, сосуществованием ферроэлектрического и ферромагнитного упорядочений [2,6]. В то же время условия их кристаллизации, состав, кристаллохимические особенности и морфология кристаллов изучены в недостаточной степени.

Данная работа посвящена спонтанной раствор-расплавной кристаллизации $NdCr_3(BO_3)_4$, $LuCr_3(BO_3)_4$, $LaCr_3(BO_3)_4$. Инконгруэнтно плавящиеся RCr -бораты получены из раствора в расплаве на основе $K_2Mo_3O_{10}$ и $K_2SO_4 \cdot 3MoO_3$. Концентрация бората в исходном растворе-расплаве составляла от 17 до 60 мас.%. Тигель с шихтой выдерживался в печи при $1150^\circ C$ до полной гомогенизации расплава. После этого температуру понижали до $900^\circ C$ со скоростью $0.5-2^\circ C/час$, а с $900^\circ C$ до $350^\circ C$ - по $10^\circ C/час$. В результате были получены хорошо ограненные кристаллы $NdCr_3(BO_3)_4$ размером до 3 мм. При замещении в шихте неодима лантаном наблюдалась кристаллизация нескольких фаз: $Cr(BO_3)$, $LaMoBO_6$ и $LaCr_3(BO_3)_4$. Синтезированные кристаллы $NdCr_3(BO_3)_4$ и $LaCr_3(BO_3)_4$ имеют удлиненный габитус и их огранка определяется небольшим числом простых форм. В нашем случае это ромбоэдр и две тригональные призмы.

Полученные результаты могут стать основой для выявления корреляции между условиями выращивания, составом, структурой и свойствами этих привлекательных с научной точки зрения материалов, так и для возможности их практического применения.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 07-05-00680

Литература

1. Dekker P., Dawes J.M., Piper J.A. et al., Opt. Commun. 2001. V. 195. P. 431.
2. Kuvandikov O.K., Sharkov Kh.O., Shodiev Z., Moostafoyev A., Eshmirzaeva M.A., Leonyuk N.I., Koporulina E.V., Mokhov A.V., Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, 2005, Book of Abstracts, pp. 258-259.
3. Leonyuk N.I., Leonyuk L.I., Prog. Cryst. Growth Charact. 1995. V. 31. P.179.
4. Leonyuk N.I., Maltsev V.V., Volkova E.A. et al. // Opt. Mat. 2007. V. 30. P. 161.
5. Mills A.D., Inorganic Chemistry, Vol.1, No. 4. November. 1962
6. Popova E.A., Leonyuk N.I., Popova M.N., Chukalina E.P., Boldyrev K.N., Tristan N., Klingeler R., Büchner B., Physical Review B, Vol. 76, 2007, 054446, pp. 1-8.

¹ Автор выражает признательность научному руководителю с.н.с. Мальцеву В.В. за помощь в подготовке тезисов.

Структурное положение трехвалентного хрома в тетраэдрических позициях минералов со структурой шпинели

Николаев Анатолий Германович

инженер

Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова–Ленина, Казань, Россия

E-mail: anatolij-nikolaev@yandex.ru

Ранее по данным оптической спектроскопии хромшпинелидов были детально рассмотрены их кристаллохимические неоднородности [Бахтин, 2006; Николаев, 2006]. В спектрах некоторых образцов в районе 480 нм отмечается слабая широкая полоса поглощения, которая имеет неизвестную природу. В природных хромшпинелях за окраску отвечают элементы группы железа – Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} . Для интерпретации этой полосы, препараты были отобраны с одного образца и были отожжены при температуре 800°C в течение трех часов. Отжиг проводился в окислительной и восстановительной атмосфере для нахождения изменения интенсивности полос поглощения для ионов железа. Результаты получились следующие: при окислительной обстановке полоса поглощения которая располагается в инфракрасной области полностью исчезла, это полоса отвечала переходу в $\text{Fe}^{2+}_{\text{VI}}$, а при восстановительной обстановке она незначительно увеличилась. Остальные полосы поглощения значительных изменений не дали.

Было предположено, что за данную полосу 480 нм отвечает ион хрома. Были выполнены расчеты параметров кристаллического поля и параметра Рака В для октаэдрического и тетраэдрического окружения, т. к. в шпинели эти две позиции могут заселяться катионами [Марфунин, 1974; Свиридов, 1976]. Для октаэдра полосы Cr^{3+} поглощения были взяты из оптических спектров поглощения и для них параметр Рака В равен 606 см^{-1} . Для тетраэдра полосы поглощения смещаются в инфракрасную область спектра $Dq_{\text{тетр}} = 4/9 Dq_{\text{окт}}$. И по расчетам они должны находиться на длинах волн 945 и 1282 нм. Исходя из этого, был рассчитан параметр Рака В и переход ${}^4T_1 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4P)$ для тетраэдрической позиции. Параметр Рака В составил 468 см^{-1} , а энергия перехода равна 451 нм. Это показывает, что полоса поглощения 480 нм отвечает переходу ${}^4T_1 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4P)$ в ионах Cr^{3+} в тетраэдрической позиции хромшпинели, а разница создается из-за межэлектродных взаимодействий в кристаллическом поле. Это также подтверждается результатами отжига, поглощение в УФ области в основном связано с переносом заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. В препаратах после отжига интенсивность поглощения в УФ области не менялась и это может говорить о наложенном механизме переноса заряд $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}_{\text{IV}}$. Ранее Cr^{3+} в тетраэдрической позиции находили только в синтетических материалах [Бахтин, 1990].

Литература

1. Бахтин А. И., Лопатин О. Н., Денисов И. Г., Быков А. В. Электронные спектры ионов хрома в синтетическом форстерите // Спектроскопия, кристаллохимия и реальные структура минералов и их аналогов. Изд-во КГУ, 1990. с. 62-68.
2. Бахтин А. И., Лопатин О. Н., Николаев А. Г., Сабиров А. М. Кристаллохимические особенности хромшпинелидов по данным оптической спектроскопии // Современные методы минералого-геохимических исследований как основа выявления новых типов руд и технологии их комплексного освоения. Материалы годового собрания РМО. СПб, 2006. с. 114-116.
3. Марфунин А. С. Введение в физику минералов. М.: Недра, 1974. 328 с.
4. Николаев А. Г., Сабиров А. М. Кристаллохимические особенности хромшпинелидов из офиолитовых формаций по данным оптической спектроскопии // Материалы XIII международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Т. II. М.: Изд-во МГУ, 2006. с. 84-85.
5. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 266 с.

**Общая характеристика зорита и его синтетического аналога (ETS-4)
Исследование ионного обмена в зорите и ETS-4 1**

*Спиридонова Дарья Валерьевна, Бритвин Сергей Николаевич,
Кривовичев Сергей Владимирович¹*

аспирант, к. г.-м. н., д. г.-м. н.

*Санкт-Петербургский государственный университет, геологический факультет,
Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: dasha@crystalspb.com

Титаносиликаты и другие материалы, обладающие структурами со смешанными тетраэдрически-октаэдрическими каркасами, вызывают повышенный интерес как материалы, применяемые в различных областях промышленности, таких как катализ, разделение газов, накопление и аккумуляция энергии, оптоэлектроника, очистка воды от органических загрязняющих веществ, а также очистка и захоронение радиоактивных отходов. Одним из примеров таких материалов является синтетический аналог зорита $\text{Na}_6\text{Ti}(\text{Ti},\text{Nb})_4(\text{Si}_6\text{O}_{17})_2(\text{O},\text{OH})_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n:10-11$, получивший название ETS-4 (Engelhard Titanium Silicate-4), в настоящее время используемый в промышленности в широком масштабе. Кристаллическая структура зорита и ETS-4 представляет собой микропористый каркас, заполненный катионами и молекулами воды. Предшествующие исследования показали возможность обмена катионов и молекул H_2O на ионы других металлов, в частности, на ионы токсичных и радиоактивных элементов, таких как Pb^{2+} , Cs^+ (Pb-, Cs-зориты, Зубкова и др. 2005, 2006), Sr^{2+} (Sr-ETS-4, Braunbarth и др. 2000 и Nair и др. 2001). Условия ионного обмена являются немаловажным фактором, который способен влиять на сам процесс обмена. Поэтому становится актуальным как детальное исследование кристаллических структур ион-замещенных форм кристаллов, так и изучение факторов, способных влиять на ход процесса, степень обмена, одним из таких факторов является pH раствора, в котором происходит ион-обменная реакция.

Данное исследование направлено в основном на изучение ион-обменных реакций в зорите и ETS-4, а также зависимости изоморфной емкости зорита от pH обменного раствора. Проведена серия ион-обменных экспериментов с различными катионами металлов, определены химические составы Cs-, Rb-, Ag-, Tl-замещенных форм зорита, а также уточнены их кристаллические структуры. Интересным фактом, выявленным в ходе ряда экспериментов, является четкая зависимость величины изоморфной емкости зорита от pH обменного раствора. Согласно данным, полученным в ходе химического анализа, а также структурных исследований Cs-, Rb-, Ag-, Tl-замещенных форм зорита, обмен ионов натрия в структуре зорита на другой катион более глубоко проходит в нейтральной и щелочной средах, что, по всей видимости, обусловлено процессами депротонирования титаносиликатного каркаса.

Литература

1. Зубкова, Н.В., Пушаровский, Д.Ю., Гистер, Г., Пеков, И.В., Турчкова, А.Г., Чуканов, Н.В., Тиллманнс, Е. (2005). Кристаллическая структура K- and Cs-замещенных форм зорита. Кристаллография, Т. 50, стр.367–373.
2. Зубкова, Н.В., Пушаровский, Д.Ю., Гистер, Г., Пеков, И.В., Турчкова, А.Г., Тиллманнс, Е., Чуканов, Н.В. (2006). Кристаллическая структура Pb-замещенной формы зорита. Кристаллография, Т. 51, стр. 379–382.
3. Braunbarth, C., Hillhouse, H.W., Nair, S., Tsapatis, M., Burton, A., Lobo, R.F., Jacubinas, R.M. and Kuznicki, S.M. (2000). Structure of strontium ion-exchanged ETS-4 microporous molecular sieves. Chemistry of Materials, vol. 12, pp. 1857–1865.

¹ Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта РНП 2.1.1.3077

Конструирование и анализ неупорядоченных атомных конфигураций в тройной оксидной системе корунд-эсколаит-гематит.

Талис Р.А.¹

магистр 1-ого года обучения,

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

На основе оригинального подхода авторов, изложенного в [1] продолжена работа над модернизацией программного пакета ODSS, позволяющего создавать и анализировать атомные конфигурации, приближенные к статистически неупорядоченному твердому раствору замещения. В настоящее время пакет состоит из трех основных программ: Binar, Relax и Gistogramma.

Модернизированная версия программы Binar позволяет в рамках более совершенного алгоритма находить в рамках ячейки конечного размера максимально неупорядоченную атомную конфигурацию произвольного состава, содержащего в эквивалентных позициях до 5 сортов атомов, изоморфно замещающих друг друга. В качестве критерия степени неупорядоченности конфигурации используется величина квадратов отклонений числа разнородных пар атомов во второй координационной сфере случайной конфигурации от статистической теоретической гистограммы (критерий согласия Пирсона). Множество конфигураций анализируется на величину отклонения от идеальной статистической гистограммы частоты встречаемости разнородных вторых соседей для каждого состава (критерий χ^2). Идеальную неупорядоченную конфигурацию находят методами комбинаторики с поправкой на относительную концентрацию каждого компонента. Такой подход был протестирован авторами на ряде бинарных систем [2,3]. К его достоинствам можно отнести: наличие количественной оценки качества случайной конфигурации, возможность в рамках конечной ячейки максимально приблизиться к статистически неупорядоченному распределению в бесконечном кристалле, а также возможность в дальнейших расчетах обойтись одной «оптимальной» конфигурацией, что немаловажно для минимизации расчетного времени.

Программа Gistogramma позволяет провести анализ конечного атомного расположения внутри большой по размерам сверхячейки и построить гистограммы межатомных расстояний с целью дальнейшего изучения локальной структуры твердого раствора и степени релаксации атомных позиций, что немаловажно для интерпретации сложной экспериментальной информации.

Программа Relax позволяет провести анализ абсолютных атомных смещений атомов из их стартовых позиций. При этом авторами была введена величина «подвижность атома» ω_i , определяемая как:

$$\omega_i = \sum_{j=i+1, n} (R_{i-j} - R'_{i-j})^2 / n,$$

где n – число частиц в сфере заданного радиуса, $R_{i-j} - R'_{i-j}$ – разность между начальным и конечным расстоянием для заданной пары атомов. Помимо этого, для катионов можно, задав радиус первой координационной сферы оценить податливость каждой катионной позиции, согласно Долласу [4].

Для тестирования модернизированного программного продукта была выбрана тройная оксидная система корунд Al_2O_3 – гематит Fe_2O_3 – эсколаит Cr_2O_3 . в рамках которой были сконструированы и проанализированы оптимальные конфигурации с катионным соотношением 1:1:4, 2:3:1 и 1:1:1. Полученные конфигурации были использованы в последующих энергетических расчетах структурных, упругих и термодинамических свойств твердых растворов по программе GULP [5].

Литература

1. Ерёмин Н.Н., Деянов Р.З., Урусов В.С. // Физика и химия стекла, 2008, 34, 9-18.
2. Ерёмин Н.Н., Талис Р.А., Урусов В.С. // Кристаллография, 2008, (в печати).
3. Урусов В.С., Петрова Т.Г., Леоненко Е. В., Ерёмин Н.Н. // Вестник Московского университета. Сер. 4 (Геология) №2, 2007, С. 58-63.
4. Dollase W.A. // Phys. Chem. Minerals 1980, V6, 295-304]
5. Gale J.D., Rohl A.L. (2003) The General Utility Lattice Program. // Mol. Simul., 29, p.291.

¹-Автор выражает признательность Ерёмину Н.Н., Урусову В.С. и Деянову Р.З за помощь в выполнении работы и при подготовке тезисов.