

Выращивания Cr-содержащего топаза на затравку в сверхкритических водно-фторидных флюидах и некоторые его характеристики

В. С. Балицкий, Ю. Б. Шаповалов, Л. В. Балицкая, Д. В. Балицкий, Т. В. Сеткова
Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

balvlad@iem.ac.ru

Впервые выращены монокристаллы Cr-содержащего топаза, обладающего необычным александритовым эффектом и интенсивной флуоресценцией под воздействием ультрафиолетового излучения. Определены условия роста кристаллов и изучены их внешняя и внутренняя морфология.

Ключевые слова: Cr-содержащий топаз, гидротермальный рост кристаллов, морфология топаза, физические свойства

Ссылка: Балицкий, В. С., Ю. Б. Шаповалов, Л. В. Балицкая, Д. В. Балицкий, Т. В. Сеткова (2012), Выращивания Cr-содержащего топаза на затравку в сверхкритических водно-фторидных флюидах и некоторые его характеристики *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Введение

Топаз, как известно [Наумов и др., 1977], является полигенным минералом. Его кристаллизация отмечается в магматический, пегматитовый и гидротермальный этапы минералообразования, охватывая широкий диапазон температур (от 250 до 900°C) и давлений (от 30 до 200 МПа). Условия образования топаза в природе во многом были установлены благодаря экспериментальному и термодинамическому изучению его устойчивости и минеральным равновесиям. Экспериментальные исследования, как правило, сопровождались получением микроскопических кристаллов топаза [Rosenberg, 1972; Balitsky et al., 2002]. Монокристаллы топаза на затравку до последнего времени не выращивались. Это связано с тем, что природный топаз находит практическое применение только в качестве ювелирно-ограночного материала, уровень добычи которого удовлетворяет потребности рынка. Исключение составляет только наиболее редкая и ценная его разновидность – Cr-содержащий топаз. Выяснению возможности выращивания именно такой разновидности топаза в искусственных условиях посвящена представленная работа.

Методика, оборудование, материалы

При выборе методики выращивания монокристаллов Cr-содержащего топаза были учтены результаты ранее проведенных экспериментальных исследований по изучению изотермических реакций его с водными растворителями HF и KF (молярность от 10^{-4} до 10 м и 0 до 1,0 м, соответственно) в интервале температур 300–600°C и давлении 100 МПа. Это позволило установить поля стабильности топаза в зависимости от концентрации во флюиде HF и KF [Шаповалов, 1988]. В частности, оказалось, что для стабильности топаза в указанных реакциях растворы должны иметь высокую концентрацию HF ($3 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-1}$ м) и низкую концентрацию KF ($< 7 \cdot 10^{-3}$ м). Причем, с повышением температуры от 300 до 600°C поле стабильности топаза на диаграмме $\lg(m_{\text{HF}}) - \lg(m_{\text{KF}})$ заметно сужается и смещается в область более высоких концентраций HF. Граничные значения максимальной концентрации KF изменяются незначительно и лежат вблизи $\lg(m_{\text{KF}}) = -2.0$.

Одновременно выяснялось влияние термобарических параметров и состава флюидов на направление переноса кремнезема и глинозема при раздельном и совместном растворении кварца и топаза в гидротермальных флюидах различного состава в термоградиентных условиях при температурах 500–780°C и давлениях до 150 МПа [Балицкий и др., 2006]. Оказалось, что в гидротермальных фторидных флюидах топаз в термоградиентных условиях всегда переносится из относительно низкотемпературной зоны в более высокотемпературную зону. Это связано с ретроградным характером растворения топаза, т.е. температурный коэффициент растворимости (ТКР) имеет отрицательный знак. Растворение топаза становится более интенсивным при избытке в системе кремнезема. Поведение кварца в этих же растворах неоднозначно и отличается от поведения топаза: при низких плотностях флюида (менее 0.4 г/см³) кварц характеризуется также ретроградной растворимостью. Кремнезем в таких флюидах, подобно

БАЛИЦКИЙ И ДР.: ВЫРАЩИВАНИЯ Cr-СОДЕРЖАЩЕГО ТОПАЗА

глинозему, переносится в более высокотемпературную зону. Но в более плотных флюидах ТКР кварца становится положительным, и растворенный кремнезем переносится из более горячей зоны в менее горячую зону.

Выращивание монокристаллов топаза проводилось в автоклавах объемом 280 мл, изготовленные из жаропрочного Cr-Ni сплава ЭИ 437Б. Автоклавы устанавливались в групповые электрические печи с двухсекционными нагревателями. Продолжительность опытов составляла 30–60 суток. Кристаллы выращивались при температуре от 500 до 780°C, давлении от 20 до 180 МПа и разнице температур между нижним и верхним торцами автоклава от 20 до 100°C. Давление и плотность флюида в автоклавах оценивались по коэффициентам заполнения по $P-V-T$ диаграммам для чистой воды [Наумов и др., 1971]. Контроль температуры осуществлялся с помощью стандартного термоизмерительного прибора Термодат-25М1, оснащенных хромель-копелевыми термопарами, с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$.

Исходные растворы готовились на основе водного бидистиллята и фторида алюминия (AlF_3), который засыпался на дно автоклава. Фторидный флюид формировался в процессе нагрева автоклава за счет растворения в растворе AlF_3 . Примесь хрома специально в автоклав не вводилась, т.к. он поступал в раствор за счет весьма незначительного растворения стенок автоклава. Рост топаза осуществлялся на затравочных пластинках размером $2 \times 4 \times 6 \times 50 \div 70$ мм, вырезанных параллельно граням $\{001\}$, $\{110\}$ и $\{120\}$ из кристаллов Волынского месторождения (Украина). Затравки подвешивались на медной проволоке на рамках в нижней зоне автоклава. Шихта, состоящая из смеси обломков топаза размером 10–12 мм в поперечнике и стержней синтетического кварца ZY- и ZX-ориентаций размером $2 \times 4 \times 30 \div 50$ мм, размещалась в верхней зоне автоклава. Для создания более контрастного перепада температур зоны отделялись друг от друга перфорированной диафрагмой с суммарной площадью отверстий 10–15 %. Морфология внутреннее строение выращенных кристаллов изучались под бинокулярным (МБС-9) и поляризационным (Amplival ро – d) микроскопами; оптические параметры определялись иммерсионным методом. Химический состав выращенных кристаллов определялся на микрозонде CamScan MV2300. Рентгенофазовый анализ проводился порошковым методом на дифрактометре АДП2-01, тип анода Co (длина волны 1,79021 Å). Люминесценция топаза наблюдалась под стандартной ртутной лампой и ультрафиолетовым лазером (EnSpectrR532) со съемкой соответствующего спектра. Для выяснения влияния ионизирующего облучения на выращенный топаз подвергался γ -облучению (доза 5 Мрад источник, ^{60}Co) и воздействию электронов высоких энергий на линейном ускорителе (доза 12 Мв).

Результаты и обсуждение

Наиболее интенсивный рост топаза отмечался в направлении $[001]$ при температурах 700–730°C как при низких (10–20%), так и более высоких (40–50%) заполнениях автоклавов (давление порядка 40–70 и 150–200 МПа, соответственно). Абсолютные значения скоростей роста не превышали первые десятые доли миллиметра в сутки. На кристаллах проявились практически все известные для природного топаза грани (пинакоид $\{001\}$, призмы $\{110\}$, $\{120\}$, ромбоэдры $\{111\}$, $\{021\}$ и др.) (рис. 1). Поверхность их, как правило, гладкая или покрыта холмиками роста правильной и усложненной формы часто с отчетливыми концентрическими слоями (рис. 2а,б,в).



Рис. 1. Внешняя морфология монокристаллов Cr-содержащего синтетического топаза

Иррациональные поверхности роста имеют грубый регенерационный рельеф, сложенный ромбоэдрическими и призматическими пирамидками с поперечным размером до 0.5 мм. Кристаллы характеризуются отчетливым секториально-зональным строением, выявляемым в поперечных срезах, благодаря изменению направления зон, параллельных тем или иным

БАЛИЦКИЙ И ДР.: ВЫРАЩИВАНИЯ Сr-СОДЕРЖАЩЕГО ТОПАЗА

граням (рис. 3). Зоны часто декорируются присутствием в них многочисленных первичных флюидных включений, размером от тысячных до десятых долей миллиметра. Помимо секторов и зон роста, в нарощем слое в поляризованном свете нередко проявляется тонкая волокнистая текстура нарощего слоя, вызванная регенерационным механизмом роста некоторых граней. Наросший слой выращенного топаза имеет первичную голубовато-зеленую окраску (рис. 4а).

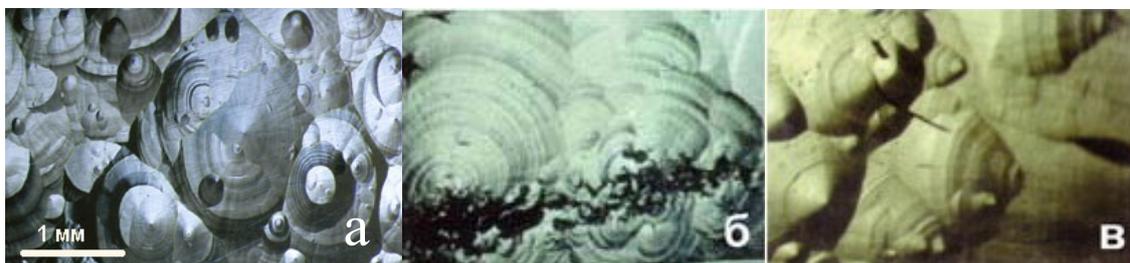


Рис. 2. Вицинальный характер рельефа граней пинакоида {001} (а), призмы {101} (б) и бипирамиды {113} (в) синтетического Cr-содержащего топаза

Подобно природному топазу, синтетический топаз окрашивается под воздействием ионизирующего облучения в интенсивный красновато-коричневый цвет, который исчезает под воздействием повышенной температуры (200–250°C). Микрондовым рентгеноспектральным анализом в нарощем слое выращенного топаза установлено до 0.5 мас. % хрома. При электрическом освещении цвет выращенного топаза изменяется на красновато-фиолетовый (рис. 4б), а под воздействием ультрафиолетового излучения в нем проявляется интенсивная флюоресценция пурпурно-красного цвета. Оптические и флуоресцентные спектры указывают, на то, что первичная окраска выращенных кристаллов топаза связаны с изоморфным вхождением в в его структуру Cr^{+3} .

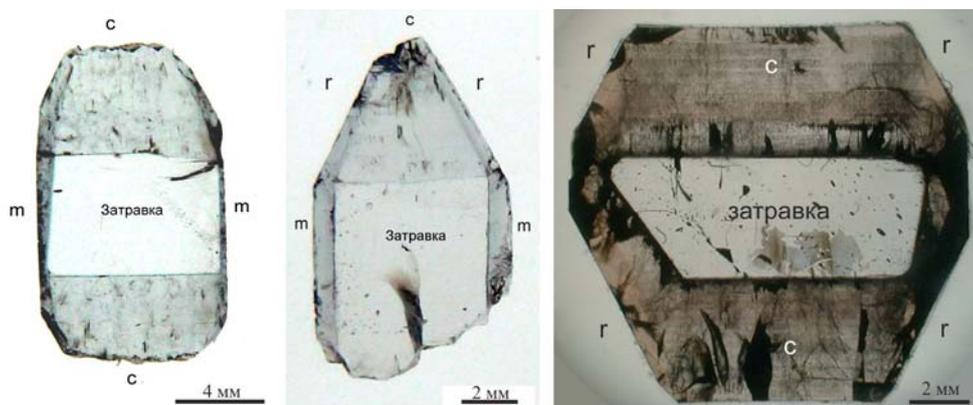


Рис. 3. Секториально-зональное строение синтетического Cr-содержащего топаза

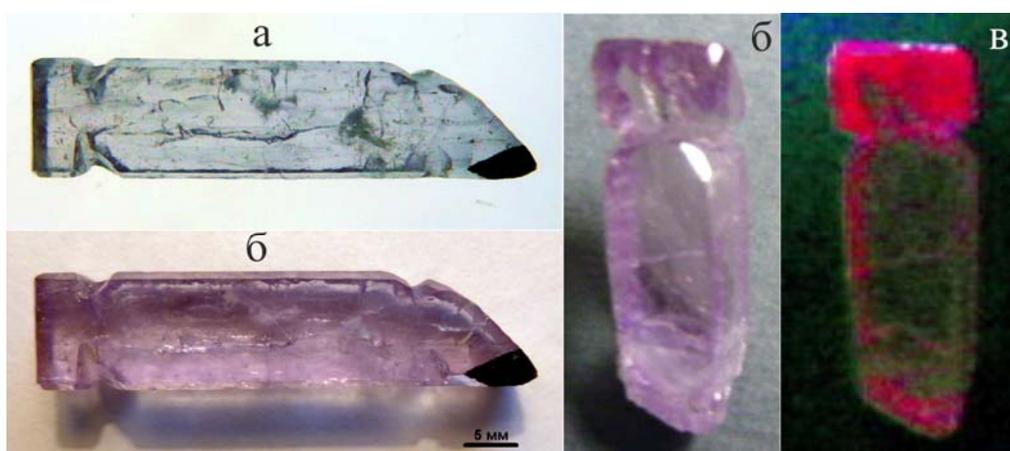


Рис. 4. Окраска синтетического Cr-содержащего топаза при дневном (а), электрическом (б) и ультрафиолетовом (в) освещении

БАЛИЦКИЙ И ДР.: ВЫРАЩИВАНИЯ Сr-СОДЕРЖАЩЕГО ТОПАЗА

Заключение

В результате исследований впервые выращены монокристаллы Cr-содержащего топаза, обладающего необычным александритовым эффектом и интенсивной флуоресценцией под воздействием ультрафиолетового излучения.

Литература

Балицкий, В. С., Д. В. Балицкий, С. Д. Балицкий, К. Аурисичио, М. А. Рома (2006). Особенности переноса кремнезема и глинозема в сверхкритических водных флюидах и выращивание в них монокристаллов топаза, *Геохимия*, № 2, сс. 204–211.

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

Наумов, В. Б., В. И. Коваленко, Г. Ф. Иванова, Н. В. Владыкин (1977). Генезис топаза по данным изучения микровключений, *Геохимия*, № 3, сс. 323.

Шаповалов, Ю. Б. (1988). Минеральные равновесия в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HF$ при $T=300-600^{\circ}C$ и $P=1000$ бар, *Очерки физико-химической петрологии*, Том. 15, сс. 160–167.

Balitsky, V. S., L. T. Balitskaya, J. E. Shigley (2002). Experimental study of the simultaneous dissolution and growth of quartz and topaz, *Journal of Crystal Growth*, v. 237-239, N 1-4, сс. 833–836.

Rosenberg, P. E. (1972). Compositional variations in synthetic topaz, *American Mineralogist*, v. 56, pp. 168–187.