

**Московский Государственный университет имени М.В.Ломоносова**  
**Геологический факультет**  
**Кафедра кристаллографии и кристаллохимии**

Курсовая работа на тему:

**«Гранат»**

**Выполнила: студентка 105 группы**

**Попова Татьяна**

**Научный руководитель:**

**Волкова Елена Александровна**

**МОСКВА**

**2011 г.**

## Содержание:

Введение	3
Из истории камня	4
Происхождение и формы нахождения в природе	7
Кристаллографическая характеристика и физические свойства	9
Конечные члены группы	11
Иттрий – алюминиевый гранат	19
Применение ИАГ	20
Получение иттрий – алюминиевых гранатов	21
Получение окрашенных разновидностей иттрий-алюминиевых гранатов	24
Заключение	26
Список литературы	27

## *Введение*

*В каждом камне написана его история,  
надо только суметь ее прочитать  
А.Е. Ферсман*

Красота, долговечность, редкость – таковы три достоинства настоящего драгоценного камня. Драгоценные камни с незапамятных времен завораживают человека, ослепляя его чудесным блеском граней, игрой света и изумительными оттенками окраски. Особое значение и огромную ценность многие камни приобрели после того, как человек научился их обрабатывать, придавать камням сложную и разнообразную огранку, подчеркивая этим лучшие из тех свойств, которые им дала природа. В наше время натуральные драгоценные и поделочные камни приобрели еще большую ценность в связи с тем, что их природные ресурсы катастрофически истощаются. Спрос на драгоценные и поделочные камни неудержимо растет во всех странах мира, цены на них быстро повышаются, и поэтому понятно стремление человека научиться получать такие камни искусственным путем. Бурное развитие науки и техники в последние десятилетия сделало это желание вполне реальным.

Целью работы является ознакомление с кристалломорфологией, кристаллической структурой, генетическими особенностями граната, а также методами его синтеза. Работа выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова под руководством старшего преподавателя Волковой Елены Александровны.

## ***Из истории камня***

Группа минералов, известных под общим названием "гранаты", может служить примером того, что отнесение камня к разряду драгоценных определяется его редкостью. Благодаря большому количеству не слишком привлекательных желтовато-красных гранатов, которые поступали на рынок из копей бывшего королевства Богемии во второй половине прошлого столетия, эти минералы стали употребляться при изготовлении дешевых и зачастую малохудожественных ювелирных подделок и людьми, слывшими тонкими знатоками драгоценных камней, ценились очень невысоко. Однако, несмотря на тень, брошенную на это семейство самоцветов, они продолжают применяться и для изготовления первоклассных ювелирных изделий.

Возможно, и даже весьма вероятно, что во времена, когда ювелиры уделяли мало внимания науке о драгоценных камнях, многие гранаты получили другие названия из-за ошибок при их определении. Многие красивые алмадины и сейчас можно спутать с настоящими рубинами; их часто очень трудно различить, по крайней мере, на глаз.

«Некая леди однажды разбила один из камней в кольце с рубинами. Это кольцо принадлежало ее семье уже целое столетие, и было куплено в одной из ведущих ювелирных фирм в Лондоне. Леди отнесла кольцо своему ювелиру и попросила его заменить разбитый камень другим рубином. День или два спустя ювелир сообщил леди, что неразумно вставлять в это кольцо рубин, так как остальные камни в нем поддельные. Естественно, леди расстроилась, так как кольцо всегда высоко ценилось в ее семье. Она посоветовалась с другом, и тот предложил показать кольцо автору. Достаточно было одного взгляда, чтобы определить, что если кольцо носили столь долго, то камни в нем не могли быть поддельными, так как грани их сохранили совершенство полировки. Исследование на рефрактометре показало, что эти камни являются настоящими алмадинами, а не рубинами. Это красивое кольцо стоило, вероятно, лишь одну десятую часть той суммы, которую за него заплатили бы, если бы камни были действительно рубинами» (Г.Смит. 1984г.).

История происхождения названия "гранат", данного всему семейству этих минералов, довольно запутанна. В английский язык оно пришло из старофранцузского, в котором существовало слово, имевшее две формы - *gernat* и *grenat*, произошедшие от латинского *grenatus*. Корень последнего (*gar*) происходит от санскритского слова, означающего "стирать". Это значение в дальнейшем претерпело изменения. В греческом языке появилось слово *ουτροαν* (старик), а в латинском - слово *granum* (семя). Прилагательное *granatus* означает "имеющий много семян", и вследствие этого

существительное *granatum* прилагалось к плоду граната. Минерал, возможно, получил свое название из-за сходства окраски с окраской мякоти семян граната. Другое возможное происхождение названия минерала восходит к латинскому *granum*, означающему "зерно", а также "кошениль" и "красная краска"; при этом название связано с красным цветом - наиболее часто встречающейся окраской гранатов. (Элуэлл Д. 1986г.)

Вообще, в природе гранаты встречаются часто. Правда, камни хорошего качества, как в прошлом, так и сегодня – большая редкость. Самые красивые - оставили свой след в истории. Прекрасные фиолетово-красные гранаты можно увидеть на знаменитой «Шапке Мономаха», которая хранится в Оружейной палате Московского Кремля.

С давних времен драгоценные камни ценились как талисманы, оберегающие от недобрых сил. В наше время в некоторых областях Греции дети носят гранаты, считается, что с ними невозможно утонуть. Прежде во всем мире гранаты носили воины, надеясь, что они защитят их от ран и принесут победу, а после нее - мир и благоденствие.

Самые крупные пиропы были найдены в Чехии, а именно – в Северной Богемии. Один из них, размером с голубиное яйцо и весом 633,4 карата, хранится в музее Требница (Чехия), другой - весом 468,5 карата - в обрамлении более мелких пиропов и бриллиантов, украшает орден Золотого Руна. Раньше он принадлежал королям Саксонии, а сейчас хранится в сокровищнице музея «Зеленые своды» в Дрездене (Германия).

Можно сказать, что гранат в каком-то смысле прославил Чехию. В середине XVII века именно чешские гранаты стали очень популярными в Европе. Сегодня они известны во всем мире как богемские и славятся своим изяществом и красотой. Чешские ювелиры гранят гранаты по специальному рецепту: тридцать две грани для верхней и двадцать четыре - для нижней части камня – и выпускают изделия более чем двух тысяч образцов.

Лучшие чешские гранаты можно увидеть в музее маленького городка Требница. Здесь хранится знаменитый гранатовый набор, состоящий из ожерелья, двух браслетов, поясной пряжки, перстня и серег. Он состоит из четырехсот шестидесяти гранатов, уникальных по красоте и величине. Самый крупный из них имеет в диаметре 12,3 миллиметра. История этого набора весьма романтична. В семидесятитрехлетнем возрасте поэт Иоганн Вольфганг Гете приехал на чешский курорт, где познакомился с восемнадцатилетней красавицей Ульрикой фон Левецов и влюбился, как юноша. По его просьбе чешские ювелиры изготовили для Ульрики полную гранатовую "соуправу", по давней традиции содержащую шесть украшений.

Поверье, что гранат является камнем войны и тех, кто сражается, заставляло многих крестоносцев носить его. Тогдашние ювелиры часто получали заказы украсить гранатом перстень-печатку, пряжку пояса, рукоятку меча или щит. Считалось, что гранат,

как и многие другие камни красного цвета, может останавливать кровотечение, поэтому врачи прикладывали его к кровоточащим ранам. Даже сейчас солдаты стран Востока берут в бой красный гранат.

Древнее поверье о кровоостанавливающем действии граната породило и прямо противоположное воззрение - считалось, что гранат может наносить смертельные раны. Во время восстания в Индии в 1892 г. британские войска были окружены и обстреляны повстанцами, прятавшимися на границе Кашмира. Среди свинцовых пуль, сыпавшихся градом из допотопных ружей индусов, были и небольшие гранатовые пули, которые также нанесли британским "красным мундирам" немало серьезных, а порой и смертельных ран.

Чародеи Востока считали, что главное магическое свойство граната - рождать сильные страстные желания. Они утверждали, что на руке человека, одержимого страстью, гранаты начинают сильно блестеть, как бы наливаясь его кровью. Персы считали гранат "королевским камнем" и на поверхности наиболее крупных гранатов вырезали профиль властелина (<http://www.catalogmineralov.ru>).

## ***Происхождение и формы нахождения в природе***

Для гранатов характерна грубая штриховка на гранях. Часто встречаются сростки, друзы и кристаллические щётки, также изометричные зерна, метакристаллы, вкрапленность, зернистые агрегаты.

Гранаты распространены в магматических и контактово-метасоматических месторождениях. В месторождениях, связанных с метаморфическими кристаллическими сланцами, гнейсами и амфиболами. Некоторые из гранатов могут являться породообразующими минералами.

Алюминиевые гранаты (пиральспиты) - главным образом магматического происхождения. Пироп встречается в ультраосновных породах и образуется только в условиях высокого давления, он характерен для некоторых перидотитов, кимберлитов, а также серпентинитов. Шорломит - в нефелиновых сиенитах, альмандин и спессартин в гранитах и особенно в гранитных пегматитах. Спессартин встречается в гранитных пегматитах (в редкометальных пегматитах находят кристаллы ювелирного качества), в метаморфических породах и богатых марганцем скарнах, а альмандин бывает, типичен и для регионально метаморфизованных глиноземсодержащих осадков, в которых он часто образует порфиробласты, иногда за счёт ставролита, обычен в кристаллических сланцах и в гнейсах.. В западной части Норвегии в амфиболитах были найдены порфиробласты граната диаметром до 1 метра.

Кальциевые гранаты - типичные метасоматические продукты в известковых породах. Гроссуляр ассоциирует с другими кальциевыми силикатами, такими, как везувиан, волластонит, диопсид, скаполит и др., он характерен для термически и регионально изменённых известковистых пород (известковых скарнов) и обычно является продуктом кальциевого метасоматоза. Андрадит образуется в ходе контактово-метасоматических и метаморфических процессов, часто встречается в скарнах в виде отдельных хорошо образованных кристаллов ромбододекаэдрического или тетрагонтриоктаэдрического облика (с характерной штриховкой на гранях) или образует сростки, друзы, кристаллические корки в трещинах и пустотах в ассоциации с магнетитом, эпидотом, хлоритами, пиритом, кварцем, кальцитом. Уваровит обычно находится в ассоциации с хромшпинелидами и хромовыми хлоритами в пустотах и трещинах альпийского типа как продукт пневматолитово-гидротермальных процессов в хромитоносных ультраосновных изверженных породах. Гранаты устойчивы к выветриванию, отчего широко распространены в россыпях. Однако при сильно

интенсивном выветривании железистые гранаты могут разлагаться с образованием лимонитов, а марганцовистые - замещаться гидроокислами марганца.

Месторождения гранатов многочисленны и разнообразны. Так, пироп в России широко известен в кимберлитах (где является спутником алмаза) и в эклогитах Якутии. Пироп, как и алмаз, формируется в условиях высокого давления, и приурочен к самым глубинным породам земной коры - кимберлитам. Первая алмазоносная кимберлитовая трубка в Якутии была найдена путем прослеживания ореола распространения пироба в речном аллювии. Пироп является постоянным спутником алмаза, и часто добывается параллельно с алмазом. Наиболее известны пиробы из месторождений Чехии, где они присутствуют в обломках базальтовой брекчии, включенной в перидотиты, и добываются из россыпей; изучение чешских месторождений показало, что они также приурочены к кимберлитовой трубке, но к не алмазоносной. Массовая добыча пиропов («капских рубинов») в Южной Африке практически свела на нет добычу ювелирного пироба в Чехии. Демантоид до недавнего времени был известен только на территории России и был открыт в 1874 г. в россыпях Бобровского месторождения на Среднем Урале, недалеко от Екатеринбурга. Там же было выявлено и его коренное месторождение. Добытые там экземпляры ювелирного качества очень высоко ценятся, но редко превышают в размере 5-10 мм. Для большинства уральских демантоидов типичны тонкие волокнистые включения биссолита, иногда создающие в них эффект «кошачьего глаза». Аналогичный демантоиду по составу и свойствам зелёный гранат был найден в 1990-х гг. в коренных месторождениях в Намибии и в Иране. Но Уральские демантоиды ценятся дороже, чем аналогичный зелёный гранат из других месторождений. Похожий на демантоид зелёный гранат ювелирного качества под названием цаворит был открыт в 1967г. в Африке и добывается в Танзании и Кении (в России мало известен). Уваровит впервые был обнаружен на Урале, замечательные щётки уваровита на хромите поступают в большом количестве с 1957 г. из шахты «Саратовская - Рудная» Саратовского месторождения, открытого в 1889 г.; позднее встречен также в Пиренеях, в Гималаях и в Силезии. Размеры отдельных кристалликов уваровита в щётках обычно не превышают 1мм., а образцы с кристаллами от 3 мм. и более относятся к уникальным (<http://mindraw.web.ru/mineral2.htm>, Элуэлл Д. 1986).

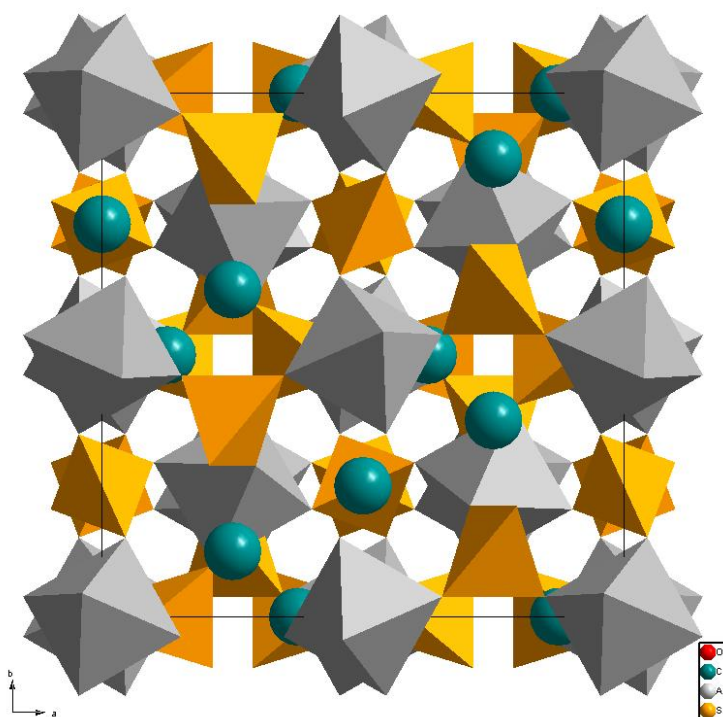


## ***Кристаллографическая характеристика и физические свойства***

Группа граната объединяет ряд изоструктурных видов с пространственной группой **Ia3d**. По своим кристаллографическим свойствам гранаты кристаллизуются в кубической сингонии. Симметрия кристаллов  $3L_44L_36L_23P_6P_6C = m3m = O_h$ . Для минерологов гранаты представляют особый интерес, т.к. они могут служить примером той легкости, с которой некоторые элементы замещают друг друга.

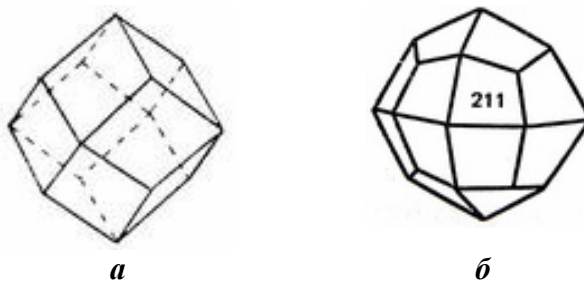
Эта группа включает ряд минералов с общей формулой  $R^{2+}_3R^{3+}_2(SiO_4)_3$ . Кубическая структура граната устойчива в весьма широком диапазоне катионных замещений. Изоморфным замещениям подвержены как позиция двухвалентного катиона  $R^{2+}$ , которая может быть занята Mg, Fe, Mn, Ca, так и позиция трехвалентного катиона  $R^{3+}$  - Al, Fe, Cr. Конечные члены группы: *пироп*  $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ , *альмандин*  $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ , *спессартин*  $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$  получили название ***пиральспиты***, а *гроссуляр*  $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ , *андрадит*  $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$  и *уваровит*  $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$  – ***уграндиты***.

Структура гранатов состоит из изолированных групп  $[SiO_4]$ , расположенных вдоль винтовой оси четвертого порядка (**рис. 1**).



***Рис. 1.*** Структура гранатов

Этим объясняется ромбододекаэдрический (**рис. 2 а**) и тетрагонтриоктаэдрический (**рис. 2 б**) габитус кристаллов, причем изменение соотношения между двухвалентными и трехвалентными катионами, по-видимому, может быть ответственным за преобладание ромбододекаэдрического облика для кальциевого ряда гранатов, а



**Рис. 2. Типичные габитусы кристаллов граната: ромбододекаэдр (а), тетрагонтриоктаэдр (б)**

тетрагонтриоктаэдрического – для алюминиевого (И. Костов 1971). Анализ координационных чисел -  $KЧ_{Ca} = 8$ ,  $KЧ_{Al} = 6$ ,  $KЧ_{Si} = 4$  – показывает отсутствие в структуре гранатов плотнейшей упаковки из анионов. Однако структура этих кристаллов достаточно компактна, прочна и обладает свойством вязкости вследствие существования в ней закономерно переплетенных нитей (колонок) из прочно связанных между собой Al – октаэдров и Ca – восьмивершинников. Кристаллические структуры гранатов интересны еще и тем, что в них каждый сорт атомов занимает пустоты в соответствии с их размерами: самые мелкие атомы Si ( $r_{Si} = 0.4 \text{ \AA}$ ) располагаются в тетраэдрических пустотах, более крупные атомы Al ( $r_{Al} = 0.53 \text{ \AA}$ ) – в октаэдрах, и самые крупные атомы Ca ( $r_{Ca} = 1 \text{ \AA}$ ) – в искаженных томпсоновских кубах (Ю.К. Егоров-Тисменко, 2005).

Спайность у гранатов отсутствует, удельный вес колеблется в пределах 3,47 – 3,83, твердость составляет до 7,5 для люминиевых гранатов и до 5,5 для кальциевых. Гранаты в основном изотропны, однако кальциевые представители часто оптически аномальны, в них обнаруживаются оптически одноосные и двуосные секториальные участки. Это может объясняться тем, что в структуру входят крупные по размеру атомы кальция, вносящие в нее некоторое искажение. Цвет красный, ярко-красный, оранжевый, лиловый, зеленый, фиолетовый, черный, хамелеоны (при свете солнца – синевато-зеленый, под светом электрической лампы – лилово-зеленый). Блеск стеклянный, жирный, излом неровный, до раковистого (И. Костов, 1971).

## **Конечные члены группы**

**Пироп** (Рис 3 а,б) - гранат, имеющий рубиново-красную окраску, был одной из наиболее часто встречающейся разновидностью граната. В чистом виде – это бесцветный магнезиальный алюмосиликат с формулой  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ , но он почти всегда содержит довольно большую примесь закисного железа и, таким образом, приближается по составу к альмандину. Действительно, трудно провести резкое различие между двумя этими разновидностями; обе они относятся к драгоценным гранатам. Пироп имеет малиновую окраску, иногда с лиловым оттенком, особенно если по составу он приближается к альмандину. Камни с желтоватым оттенком имеют гораздо меньшую ценность. Название минерала происходит от греческого слова «огнеподобный», что, очевидно, намекает на его характерный цвет. Попытки стимулировать торговлю камнями, давая им претенциозные названия, не отражающие того, чем эти камни являются в действительности, весьма предосудительны, и такие названия, как «капский рубин», «аризонский рубин», «колорадский рубин», «американский рубин», «аделаидский рубин» и «канди-шпинель», относящиеся к материалу, добытому на различных месторождениях, должны быть отброшены. «Эли-рубины» являются пиропами из местности Эли-Несс в Шотландии. Показатель преломления пироба варьируется от 1,730 до 1.751, а плотность – от 3,65 до 3,80, но поскольку пироп постепенно переходит в альмандин, верхние пределы этих констант условны. Соответствующие величины для камней из Южной Африки колеблются от 1.740 до 1.750 и от 3,68 до 3,73, а для камней из Шри-Ланки от 1,730 до 1,750 и от 3,65 до 3,80. Пироп несколько тверже кварца твердость его  $7 \frac{1}{4}$  по шкале Мооса. Подобно другим гранатам, пироп легко определить по отсутствию дихроизма и по показателю преломления. Кристаллы пиропы иногда достигают значительных размеров. Говорят, что кайзер Рудольф II обладал одним из крупнейших экземпляров стоимостью 45 000 талеров (около 7000 фунтов стерлингов). В бывшем Императорском казначействе в Вене хранился красный пироп величиной с куриное яйцо. Другой камень, размером с голубиное яйцо, хранится в музее «Зеленые своды» в Дрездене, а камень весом 468,5 карата украшает Орден Золотого Руна, принадлежавший королям Саксонии.

Огромное количество мелких красных пиропов, преимущественно со слабым желтоватым оттенком, добывалось на обширной площади близ Требница в бывшей Богемии. В прошлом веке в Билине было создано гранильное производство и процветала торговля этими камнями, но позднее в связи с конкуренцией со стороны более высококачественного материала, добываемого в других местах, особенно в Южной Африке, и в связи с тем, что богемские пиропы вышли из моды, гранильные фабрики

были закрыты. Красивые пиропы встречаются вместе с алмазами в синей земле на южноафриканских рудниках. Подобные камни обнаружены в шт. Аризона и Колорадо в США, а также в Австралии, Замбии, Аргентине, Бразилии и Мексике. Отличный материал, обогащенный железом и поэтому приближающийся к альмандину, добыт из роговообманковых сланцев и образовавшихся за их счет обломочных отложений, распространенных близ Намапуты в провинции Линди в Танзании.



*Рис. 3 а. Окатанные зёрна граната из россыпей. Альмандин, Карелия (слева) и пироп, Якутия (справа). Поле 6см*



*Рис. 3б. Пиропы разных оттенков и хризолиты (св. зелёные) из алмазных россыпей Якутии (<http://geo.web.ru/mindraw/mineral2.htm>)*

**Спессартин** (Рис 4.) - Если бы ювелирные спессартины встречались в достаточном количестве, их розово-красный цвет обеспечил бы им широкое использование в ювелирном деле. Название «спессартин» употребляется для обозначения марганцевого алюмосиликата с формулой  $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$ , но почти во всех спессартинах часть марганца замещена двухвалентным железом, а часть алюминия – трехвалентным железом. Название «спессартин» происходит от названия местности, где он был найден, - плато Шпессарт, расположенного на северо-западе Баварии. Цвет спессартина обычно кроваво-красный или коричневато-красный, но может быть также желтым или оранжево-коричневым. Он зависит от содержания марганца и изменяется под воздействием солнечного света. Показатель преломления и плотность спессартина высоки и варьируются от 1,79 до 1,81 и от 4,12 до 4,20 соответственно. Твердость его слегка превышает твердость кварца и равна  $7 \frac{1}{4}$  по шкале Мооса. Хорошие ювелирные спессартины очень редки и не поступают регулярно на рынок. Красивый спессартин весом 12,01 метрического карата, в котором часть марганца замещена железом, находится в Геологическом музее в Лондоне. Спессартин, несколько напоминающий некоторые гроссуляры, найден в содержащих самоцветы галечниках на Цейлоне, в известняках и аллювиальных галечниках в шт. Минас-Жерайс в Бразилии, в Амелиа-Корт-Хауз в шт. Виргиния и в Рамоне в округе Сан-Диего в Калифорнии в США, а также на месторождении Брокен-Хилл в Новом Южном Уэльсе в Австралии. Желтовато-оранжевые кристаллы встречаются в пегматитах на Мадагаскаре. Недавно в районе Голканда в Бразилии найдены оранжево-красные кристаллы.



**Рис. 4. Спессартин, кристалл ~6см. Лолиондо/Loliondo, Танзания. Образец фирмы Русские Минералы (<http://geo.web.ru/mindraw/mineral2.htm>)**

Название *Гроссуляр* (Рис. 5) - происходит от ботанического термина, обозначающего «крыжовник». Минерал назван так из-за окраски и внешнего облика многих его кристаллов. Золотисто-желтый гроссуляр известен под названием коричневого камня, такое название связано с окраской. Гроссуляр является самым обычным из кальциевых гранатов. В идеальном случае его состав отвечает формуле  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ , но алюминий может в нем широко замещаться трехвалентным железом и хромом. Цвет гроссуляра бледный оливково-зеленый, желтоватый, оранжевый, розовый или красновато-коричневый, но в ювелирном деле находят применение преимущественно желтоватые и оранжевые камни. Зеленоватые камни цвета крыжовника, или розовато-красные камни обычно недостаточно прозрачны, для того чтобы удовлетворять требованиям, предъявляемым к самоцветам. Коричневые камни, как правило, зернисты, как будто они состоят из мельчайших зерен. Эта особенность легко наблюдается в лупу с умеренным увеличением. Показатель преломления гроссуляра обычно колеблется от 1,741 до 1,748. Плотность его меняется в пределах от 3,60 до 3,80. Твердость гроссуляра несколько больше, чем кварца. В пламени паяльной трубки он легко плавится с образованием зеленоватого стекла

Ювелирный гроссуляр довольно часто встречается в галечниках Цейлона в тесной ассоциации с цирконом, имеющим почти такой же внешний вид. Прозрачные зеленые, желтые и коричневые гроссуляры обнаружены в Танзании. Были представлены несколько образчиков ювелирного зеленого гроссуляра из Пакистана. Красивые желтые кристаллы найдены на руднике «Джефферсон» близ Асбестоса в провинции Квебек в Канаде. Гроссуляры из других месторождений очень красивы как музейные образцы, однако они недостаточно крупные и недостаточно чистые для огранки. Одно время хорошие камни поставляло месторождение в Швейцарии, но оно давно истощилось. Красивые коричневато-зеленые кристаллы происходят с реки Вилюй, притока сибирской реки Лены. Гроссуляр найден вместе с другими гранатами — альмандинами и пиропами — на востоке Бразилии.



*Рис. 5. Гроссуляр, тетрагон-триоктаэдрический кристалл 2см. в породе. Чернышевск, р.Виллой, у устья р.Ахтаранда, Якутия (<http://geo.web.ru/mindraw/mineral2.htm>)*

**Андрадит** (Рис 6 а,б). Некогда с презрением отвергнутый как обычный гранат, андрадит занял место в ряду выдающихся драгоценных камней с открытием его великолепной разновидности, которой было дано имя «демантоид». Лучшие его кристаллы имеют изумрудно-зеленый цвет, который, однако, может изменяться до фисташкового и оливково-зеленого. Без сомнения, такой цвет минерала обусловлен присутствием хрома.

Андрадит — это кальциево-железистый силикат с формулой  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ , но обычно состав его сильно варьирует. Например, часть кальция может замещаться магнием или марганцем, а трехвалентное железо — алюминием.

Показатель преломления демантоида большой — 1,888—1,889, и поэтому бриллиантовая огранка этих камней дает хорошие результаты. Плотность демантоида также велика и меняется от 3,82 до 3,85. К сожалению, демантоид — наиболее мягкий из гранатов. Его твердость всего лишь 6 1/2 по шкале Мооса. Из-за своей сравнительной мягкости демантоиды используются лишь для изготовления подвесок и ожерелий, в которых вероятность повреждения камней мала. Демантоид является наиболее ценным из гранатов.

Демантоиды найдены лишь на Урале, причем наилучшие экземпляры происходят из Сысертского района, где они встречаются в серпентинитах на речке Бобровка, притоке реки Чусовой. Небольшие красивые кристаллы желтого андрадита найдены в долине Ала в Италии и в Церматте в Швейцарии, но они очень малы и непригодны для ювелирных изделий.



*Рис. 6 а. Андрадит с эпидотом и магнетитом, образец 8см. Дашкесан, Азербайджан*



*Рис. 6 б. Андрадит, друза кристаллов 9см. Синереченское месторождение, Приморье*  
[\(<http://geo.web.ru/mindraw/mineral2.htm>\)](http://geo.web.ru/mindraw/mineral2.htm)

**Уваровит** (Рис. 7). Очень красивая зеленая разновидность граната, известная под названием «уваровит», представляет собой кальциево-хромовый силикат с формулой  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ , но часть хрома в нем всегда замещена алюминием. Он назван в честь графа С. С. Уварова, президента Санкт-Петербургской Академии наук. Яркий цвет уваровита, без сомнения, связан с присутствием хрома. Этот минерал довольно твердый — твердость  $7\frac{1}{2}$  по шкале Мооса, но в ювелирном деле он не применяется, так как никогда не дает достаточно крупных кристаллов, которые можно было бы огранить. Показатель преломления уваровита высок — 1,87, в то время как плотность относительно низкая — около 3,77. В отличие от родственных разновидностей гранатов уваровит не плавится в пламени обычной паяльной трубки.



Уваровит впервые был обнаружен на Урале, а позднее встречен и в других частях мира, в частности в Пиренеях, в Гималаях и в Силезии.

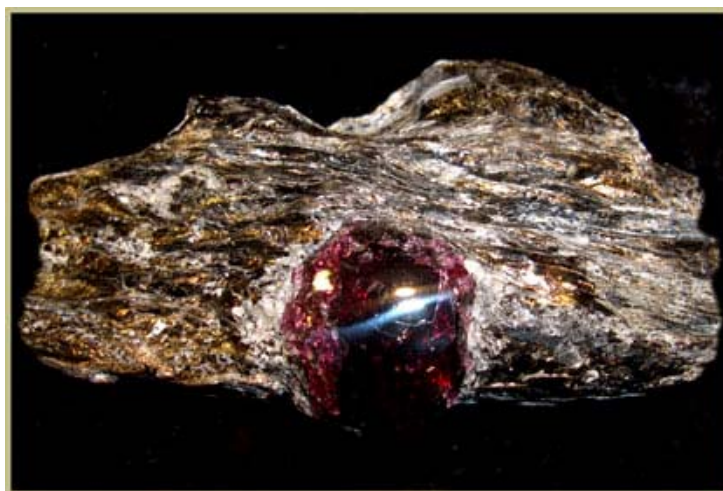


*Рис. 7. Щётка кристаллов уваровита на хромите, образец 9 см. Сарановское месторождение, Пермский край, Ср. Урал (<http://geo.web.ru/mindraw/mineral2.htm>)*

**Альмандин** (Рис. 8) - является конечным членом изоморфного ряда и представляет собой железисто - алюминиевый гранат с формулой  $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ , но состав его сильно варьируется, и, невозможно провести точную границу между ним и пиропом. Цвет альмандина малиновый и фиолетово – или сизо-красный, но с увеличением железа он становится коричневым, черным, непрозрачным и непригодным для обычных ювелирных целей. Его название – искаженное слово «алабандин», по местности Алабанда в Малой Азии, где во времена Плиния обрабатывали и продавали наиболее красивые камни. Иногда альмандин называли сириамским гранатом, потому что такие камни обрабатывали и продавали в Сириаме, бывшем некогда столицей древнего королевства Пегу, которое сейчас является частью Нижней Бирмы. Малиновые камни, ограненные в форме кабошона, прежде широко применялись для отделки металлических изделий, а в середине прошлого века были популярны как украшения. Сейчас мода на них возвратилась. Такие камни заслуженно назывались карбункулами – от латинского «искорка». Показатели преломления и плотность камней, относимых к альмандинам, превышают верхний предел этих констант для пиропов. Однако начальные члены ряда с показателями преломления 1,75 – 1,78 и плотностью 3,80 – 3,95 намечают существование промежуточных членов изоморфного ряда пироба – альмандина, для которых предложено название «пирандин». Наибольшая величина констант для драгоценного альмандина

равны приблизительно 1,81 и 4,20. Альмандин является одной из наиболее твердых разновидностей граната; его твердость равна  $7\frac{1}{2}$  по шкале Мооса.

Хотя альмандин – достаточно распространенный минерал, ювелирные камни встречаются редко. Он открыт в содержащих самоцветы галечниках Цейлона, хотя и не в таких больших количествах, как гроссуляр. Альмандин найден также в кристаллических роговообманковых сланцах близ Тринкомали на северо-восточном побережье Цейлона. Хорошие камни добывались в различных частях Индии. Бразилия поставляла хороший материал, особенно из района Минас-Новас в шт. Минас-Жерайс, из района Рио-де-Жанейро, а также из монацитовых песков, распространенных вдоль морского побережья. Альмандин встречается в Мадагаскаре, в Австралии, Уругвае и во многих районах США. (Г.Смит. 1984г.)



*Рис. 8. Альмандин в мусковитовом сланце. Одиночный метакристалл 2см.  
Кительское месторождение, Карелия (<http://geo.web.ru/mindraw/mineral2.htm>)*

## *Иттрий - алюминиевый гранат*

В настоящее время основная масса технически ценных кристаллов выращивается из расплавов. Преимущество синтеза минералов из расплавов заключается в больших скоростях роста, возможностях наблюдения за растущим кристаллом и границей раздела фаз (жидкой-твердой), что позволяет вносить коррективы в процесс выращивания.

Наибольшее распространение среди синтетических гранатов получили иттрий-алюминиевые (ИАГ), гадолиний - галлиевые (ГГГ) и иттрий-железистые (ИЖГ) гранаты, являющиеся перспективным матричным материалом для лазеров непрерывного действия.

Кроме того, кристаллы ИАГ и особенно ГГГ находят широкое применение в качестве подложек для ферромагнитных пленок счетно-решающих устройств. Именно возможность широкого использования указанных кристаллов в научных и технических целях стимулировала развитие работ по их синтезу и выращиванию.

Кристаллы ИАГ представляют собой большую группу соединений, обладающих структурой природных гранатов и имеющих состав, соответствующий формуле  $A_3B_2(VO_4)_3$  или  $A_3B_5O_{12}$ . В ней роль катионов - А выполняют иттрий и редкоземельные элементы, катионов В — алюминий, скандий, галлий и переходные элементы III-IV групп таблицы Менделеева. При этом В - катионы, в отличие от природных гранатов, одновременно входят и в анионную группу, заменяя анионный комплекс.

Беспримесные иттрий-алюминиевые гранаты бесцветны. Введение различных примесных компонентов позволяет получить гранаты различного цвета и оттенков.

Иттрий - алюминиевые гранаты могут быть выращены различными методами. Однако в промышленных масштабах кристаллизация их осуществляется в основном из расплавов методом Чохральского и направленной кристаллизации (зонной плавки) и в меньшей степени из раствора в расплаве. (С.А. Смирнова, Л.Н. Казакова, О.А. Егорычева)

## *Применение ИАГ*

Способность различных веществ светиться под воздействие потока электронов привела к созданию электронно-лучевых приборов (ЭЛП), без которых сегодня невозможно представить современные средств отображения, обработки и регистрации информации.

Основным элементом этих приборов является люминесцентный экран преобразующий энергию электронного пучка в видимое излучение. Он изготавливается из катодолюминесцентного материала, сформированного на несущей светопрозрачной или отражающей подложке. Традиционными катодолюминофорами долгое время оставались порошки различных неорганических соединений, например, сульфидов цинка, кадмия и др. Такие порошковые экраны большой яркостью свечения, но им присущи существенные недостатки, такие, как значительное светорассеяние, неравномерность свечения и большой уровень оптических шумов в излучении. Со временем получили распространение монокристаллические композиции и, наконец, монокристаллы. Именно последние позволили создать принципиально новые ЭЛП, характеризующиеся очень высоким световым и энергетическим световыходом, значительной радиационной и тепловой устойчивостью к действию мощных электронных пучков и высокой разрешающей способностью.

К числу наиболее перспективных монокристаллов, которые нашли применение в качестве ЭЛП, относится ИАГ, активированный различными элементами. Оказалось, что объемноактивированные монокристаллы ИАГ выдерживают большие (порядка  $j = 10 \text{ мкА/см}^2$ ) плотности тока и ускоряющее напряжение ( $U=10\text{кВ}$ ), что позволило существенно повысить яркость и разрешающую способность экранов.

Было установлено, что наиболее перспективными для использования в ЭЛП являются кристаллы ИАГ, активированные церием, самарием, тербием, европием скандием.

Среди кристаллов, используемых в качестве активных лазерных сред, по-прежнему, как и 15-20 лет назад, ведущее место принадлежит рубину и ИАГ. Это становится понятным, если принять во внимание, что названные кристаллы обладают отличными механическими и кристаллохимическими свойствами.

Лазерные кристаллы ИАГ должны удовлетворять следующим требованиям: быть оптически однородными, не содержать твердых и газовых включений, примесей посторонних химических элементов, термоупругих напряжений, возникающих в процессе роста, а также иметь равномерное распределение активатора в объеме кристалла.

## ***Получение иттрий – алюминиевых гранатов***

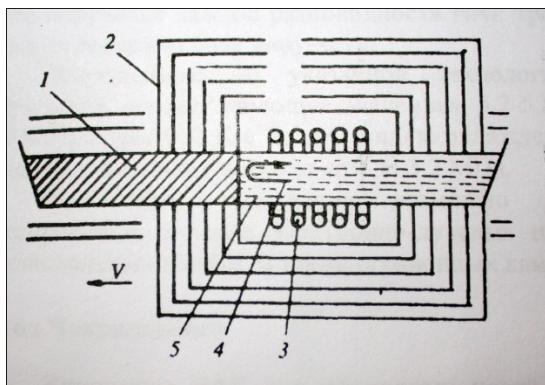
Кристаллы ИАГ выращивают методами горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) или методом Чохральского.

### **Метод горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК)**

Метод горизонтальной направленной кристаллизации представляет собой разновидность метода Бриджмена - Стокбаргера в горизонтальном варианте. **(Рис. 9.)** Суть метода ГНК — расплавление исходной шихты путем ее перемещения в контейнере через узкую зону нагрева с последующей кристаллизацией в более холодной зоне.

Этот метод широко развит в нашей стране благодаря работам Багдасарова Х.С. и его коллег по созданию ростового оборудования и разработке технологий выращивания на нем монокристаллов высокотемпературных соединений: ИАГ и корунда.

Основные моменты технологии выращивания монокристаллов ИАГ методом ГНК заключаются в следующем. Исходными компонентами для большинства кристаллов являются порошкообразные оксиды натрия, алюминия и малой плотностью исходных компонентов необходимо их предварительное сплавление.



***Рис. 9. Принципиальная схема выращивания кристаллов ИАГ методом ГНК:***

***1 – кристалл; 2 – тепловые краны; 3 – нагреватели; 4 – направление конвективных потоков; 5 – расплав***

Технология приготовления шихты ИАГ заключается в следующем. Порошки исходных оксидов, например иттрия, алюминия и эрбия, смешиваются в стехиометрическом соотношении и тщательно перемешиваются в смесителе. Смесь оксидов загружается в контейнер, туда же вкладывается стартовый металл, обычно это пластинки алюминиевой фольги или кусочки металлического иттрия. Контейнер с шихтой вводится в индуктор и включается высокочастотный нагрев. Стартовый металл под воздействием токов высокой частоты плавится и создает вокруг себя очаг плавления, который распространяется на весь объем тигля. В течение 15-20 мин. происходит полное плавление загруженной порции шихты. По мере плавления в тигель подсыпается смесь порошков

дозами по 0.5-0.6 кг. До максимального заполнения контейнера расплавом. Расплав выдерживается при температуре плавления до его полной гомогенизации.

При отключении нагрева расплав кристаллизуется с образованием слитка мелкокристаллического граната. Слиток измельчают на щековой дробилке до гранул размером 0.3-0.5 см.

Весь цикл приготовления шихты в количестве, соответствующему размеру тигля, занимает около часа. Плотность образовавшегося материала около  $3.3 \text{ г/см}^3$ . Он не гигроскопичен и может храниться в любых условиях влажности.

Описанная технология приготовления шихты универсальна при синтезе гранатов для ювелирных и технических целей. В молибденовый контейнер, имеющий форму лодочки, загружается шихта. В узкую часть лодочки («носик») вставляется ориентированная затравка. Контейнер с шихтой устанавливается на платформу и с помощью механизма перемещения вводится в кристаллизационную камеру.

Один из главных дефектов выращиваемых кристаллов — нормальное механическое напряжение, которое вызывается неоднородностью температурного поля во время роста (термоупругие напряжения) и дефектами реальной структуры кристалла: макро- и микровключениями, дислокациями, неравномерным распределением примеси и др. Для уменьшения термоупругих напряжений необходимо уменьшение величин температурных градиентов в зоне роста и охлаждения кристалла.

Напряжения в кристалле создаются в стадии охлаждения также из-за большой (в 2.5 раза) разности коэффициентов теплового расширения кристалла и лодочки. В связи с сильным сцеплением кристалла с лодочкой первый при охлаждении испытывает растягивающие усилия.

Для частичного снятия остаточных термоупругих напряжений лодочка с кристаллом после окончания кристаллизации медленно вводится обратно в ростовую камеру по центру нагревателя и здесь охлаждается.

Величина внутренних напряжений в монокристаллах граната во многом зависит от скорости охлаждения. Опыт работы показал, что оптимальная скорость охлаждения  $80^\circ\text{C/ч}$ .

Технологические режимы выращивания гранатов различного состава близки. Это связано с близостью их температур плавления (в пределах  $1930\text{-}1980^\circ\text{C}$ ). Тем не менее получение каждой разновидности ИАГ требует индивидуального подхода и, как правило, содержит свое «ноу-хау».

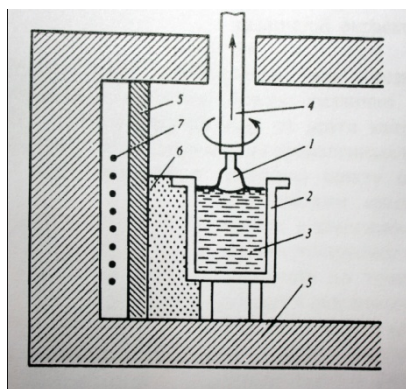
Выращенные по указанной технологии монокристаллы граната имеют напряжения, соответствующие значениям 5.2-5.8 МПа. Повторный нагрев кристаллов до температуры

900 К с последующим охлаждением со скоростью 2 К/мин позволяет уменьшить величину напряжений до 3.2 МПа.

Из таких кристаллов возможно изготовление лазерных стержней, звукопроводов, экранов электронно-лучевых приборов, подложек для наращивания эпитаксиальных пленок, а также ограненных камней и кабошонов.

### Метод Чохральского

Кристаллы ИАГ для ювелирных целей получают главным образом методом Чохральского — вытягиванием из расплава. (Рис. 10)



*Рис. 10. Схема установки для выращивания кристаллов методом Чохральского:  
1 - кристалл; 2 - тигель; 3 - расплав;  
4 - кристаллодержатель;  
5 - керамическая изоляция;  
6 - изоляция из гранул  $Zr_2O_3$ ;  
7 - индуктор для нагрева*

Затравочный кристалл, помещенный в иридиевый тигель, погружают в расплав массой около 2 кг. Его разогревают до температуры около 2000 С (выше точки плавления) с помощью высокочастотного генератора мощностью в несколько киловатт. Кристалл вытягивают из расплава с постоянной скоростью, а температуру расплава регулируют таким образом, чтобы обеспечить равномерное увеличение диаметра, пока он не достигнет величины в 1,5 дюйма. В дальнейшем диаметр кристалла выдерживают (О.Г. Козлова, 1972).

## ***Получение окрашенных разновидностей иттрий-алюминиевых гранатов***

Для окрашивания кристаллов ИАГ в различные цвета применяются преимущественно оксиды редкоземельных и переходных элементов. Разработано несколько механизмов введения хромофорных элементов в структуру ИАГ. Простейший из них — изовалентное изоморфное замещение части атомов иттрия или алюминия тем или иным элементом. Большинство трехвалентных ионов РЗЭ имеют сопоставимые с иттрием ионные радиусы, поэтому легко встраиваются в додекаэдрическую подрешетку ИАГ вплоть до полного замещения иттрия, образуя твердые растворы замещения. Трехвалентные ионы эрбия, тулия, гольмия, диспрозия, церия и неодима в концентрациях 0.2-0.5 формульных единиц по иттрию окрашивают кристаллы ИАГ соответственно в розовый, зеленовато-желтый, слабо-оранжевый, бледно-зеленый, желтый и сиреневый цвета. При этом розовый ИАГ прекрасно имитирует цвет благородной шпинели, кристалл с тулием и диспрозием — хризолит, а с гольмием — гиацинт.

При замещении трехвалентного алюминия, например, ванадием, хромом могут быть получены кристаллы зеленого цвета, приближающегося по своему оттенку к изумруду. Используя сочетание различных по летучести компонентов, придающих гранату различную окраску, можно выращивать полихромные кристаллы граната, отдельные зоны которых характеризуются различной окраской. Технология их производства предусматривает возможность как резкого, так и постепенного перехода между различно окрашенными зонами, отличающимися друг от друга качественным или количественным содержанием определенных компонентов.

При введении в исходную шихту оксида циркония (II) ( $ZrO_2$ ) кристаллы приобретают красивый красный цвет. В этом случае в зависимости от условий вынашивания происходит неконтролируемое восстановление части четырехвалентного циркония до трехвалентного. Последний, замещая ионы иттрия в додекаэдрической подрешетке ИАГ, обуславливает красную окраску кристалла.

При замещении иттрия на другие элементы лантаноидного ряда в кристаллах ИАГ с цирконием и скандием получен богатейший по окраске ряд гранатов от фиолетового и фиолетово-красного, до оранжевого. В частности, одновременное введение в шихту ИАГ европия, циркония и скандия способствует окрашиванию кристаллов в красный цвет, тогда как ионы европия придают кристаллу фиолетовый оттенок. В зависимости от концентрации Zr, Sc и Eu в расплаве можно получать кристаллы от сиренево-розового до фиолетово-красного и фиолетового цветов. Полный изоморфизм



при замещении иттрия эрбием позволяет получить чудесную серию гранатов от оранжевой до огненно-красной окраски. Кристаллы ИАГ различных цветов могут прекрасно имитировать природные кристаллы, а по некоторым характеристикам (твердость, плотность) даже превосходить их (Балицкий В.С. Лисицына Е.Е. 1981).

## *Заключение*

Гранаты принадлежат самому обширному классу на Земле – силикатам, которые составляют около 95% земной коры, и 1/3 минеральных видов которых являются главными породообразующими минералами. В данной работе была рассмотрена группа минералов, известных под общим названием гранаты. Мною изучены история открытия, кристаллическая структура и кристалломорфология, основные свойства, методы выращивания и генетические особенности разновидностей граната.

Иттрий-алюминиевый гранат — яркий пример того, что может получить человек, используя накопленные знания и опыт о кристаллическом веществе. В настоящее время, в связи с активным развитием науки (а, следовательно, и техники) и редкостью нахождения необходимых для нужд человека (как эстетических, так и практических) минералов продолжает развиваться теория о строении, свойствах, росте кристаллов, совершенствуются старые и создаются новые методы выращивания.

Проделанная мною работа расширила мой кругозор, научила активно работать с литературой, извлекать из нее необходимую информацию.

## ***Список литературы***

Элуэлл Д. «Искусственные драгоценные камни», Мир, 1986

Смит Г. Драгоценные камни. Мир, 1984г.

С.А. Смирнова, Л.Н. Казакова, О.А. Егорычева. Синтез минералов том 2  
Александров «ВНИИСИМС» 1998г.

И. Костов Минералогия М.: Мир, 1971

Ю.К.Егоров-Тисменко. Кристаллография и кристаллохимия. «КДУ» 2010г.

Балицкий В.С. Лисицына Е.Е. Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней. Москва «Недра» 1981г.

О.Г. Козлова, «Рост и морфология кристаллов», Издательство московского университета - 1972

<http://www.catalogmineralov.ru/>