



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. Ломоносова

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

Филимонова Ольга Никитовна

Курсовая работа

Выращивание кристаллов изумруда

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Е.А. Волкова

Москва
2013

Оглавление:

Введение	3
Глава 1. Структурные особенности берилла.	4
Глава 2. Свойства и морфологические особенности кристаллов берилла.	6
2.1 Свойства.	6
2.2 Морфологические особенности кристаллов берилла	6
Глава 3. Происхождение, месторождения и вошедшие в историю изумруды.	9
3.1 Происхождение.	9
3.2 Месторождения.	9
3.3 Вошедшие в историю изумруды	10
Глава 4. Методы синтеза изумруда	13
4.1 Первые опыты по методу выращивания из расплава.	13
4.2 Новые растворители и новые методы	15
4.3 Коммерческое производство изумрудов.	16
4.4 Первые попытки гидротермального синтеза изумруда: Лехлейнтер и Линде	18
Выводы	20
Список литературы	21

Введение

Драгоценные камни с давних времен привлекали внимание человека, ослепляя его волшебным блеском граней, игрой света и чудесными оттенками. Огромную ценность многие камни приобрели после того, как люди научились придавать им сложную и разнообразную огранку, подчеркивая тем самым лучшие из тех свойств, которыми их наделила природа. Именно с тех пор, рубины, сапфиры, изумруды, а позднее и алмазы становятся символом власти, богатства, а иногда и служат предметом распрей и причиной жестоких войн. Хороший изумруд или алмаз высоко ценился во все эпохи развития человеческого общества (*Элуэлл, 1981*).

В настоящее время натуральные камни приобрели еще большую ценность в связи с тем, что их природные запасы катастрофически быстро истощаются. И спрос на них неудержимо растет во всех странах мира, и поэтому понятно желание человека научиться получать такие камни искусственным путем, тем более что многие камни обладают и весьма ценными физическими характеристиками.

Изумруд – драгоценный камень первой категории, являющийся разновидностью подкласса кольцевых силикатов, имеет формулу $Al_2[Be_3(Si_6O_{18})]$. Название минерала произошло от латинского «smaragdus», которое было переименовано в emerald. Возможно, ранее это слово имело более общий характер, например, обозначало все минералы зеленого цвета: африканским называли зеленый сподумен, диоптаз, пренит, зеленый флюорит, бразильским – зеленый турмалин, зеленый сподумен, диоптаз, зеленый флюорит, вечерним – хризолит, восточным – зеленый корунд, уральским – зеленый гранат и др. (*Смит, 1984*).

В данной работе описаны основные структурные характеристики, кристаллогенезис и морфологические особенности кристаллов изумрудов. А также рассмотрены методы их выращивания.

Глава 1. Структурные особенности берилла

Берилл представляет собой кольцевой силикат бериллия и алюминия $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ и принадлежит к дигексагонально-бипирамидальному классу: пространственная группа $P 6/m c c (D_{6h}^2)$; параметры его элементарной ячейки: $a=b=9,21 \text{ \AA}$, $c=9,17 \text{ \AA}$ (Бетехтин, 2008).

Структура берилла состоит из колец $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$, соединенных между собой через атомы Be и Al (Рис. 1, 2). Кольца образуют вытянутые вдоль оси шестого порядка колонки, связанные бериллиево-кислородными тетраэдрами и алюмокислородными октаэдрами (Рис. 3) (Корнилов и др., 1986).

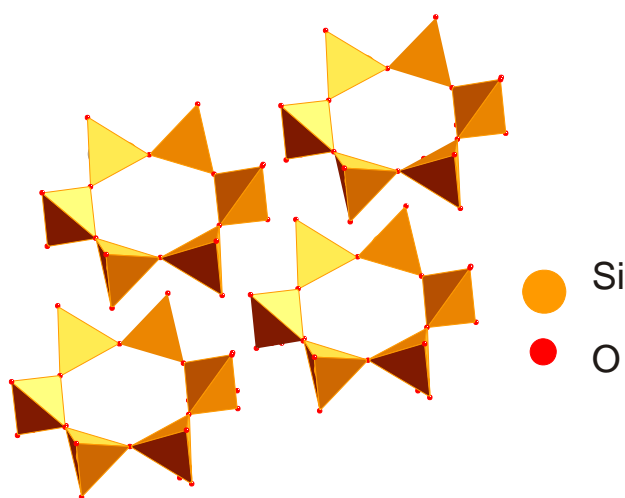


Рис.1 Мотив кремнекислородных тетраэдров кольцевого силиката берилла $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ (структура построена в программе Diamond)

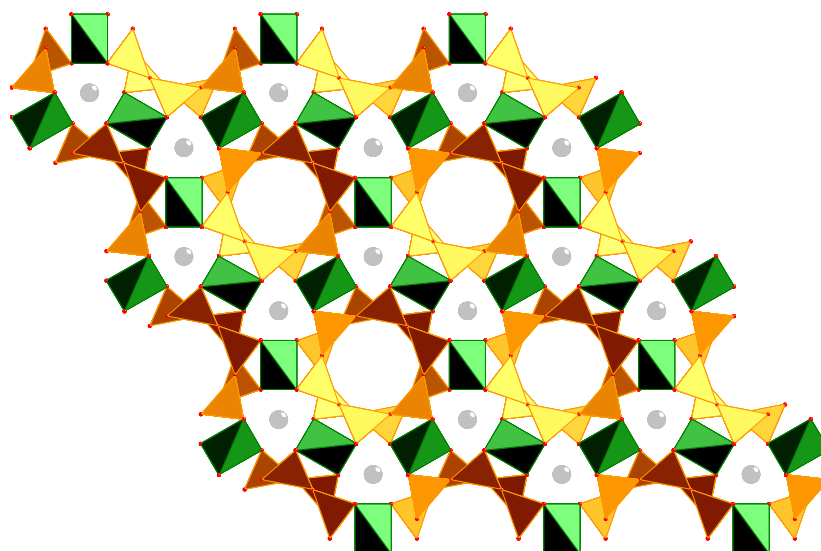


Рис. 2 Кристаллическая структура в проекции на плоскость (0001). Вдоль оси Z (перпендикулярно плоскости рисунка) проходят оси шестого порядка (структура построена в программе Diamond)

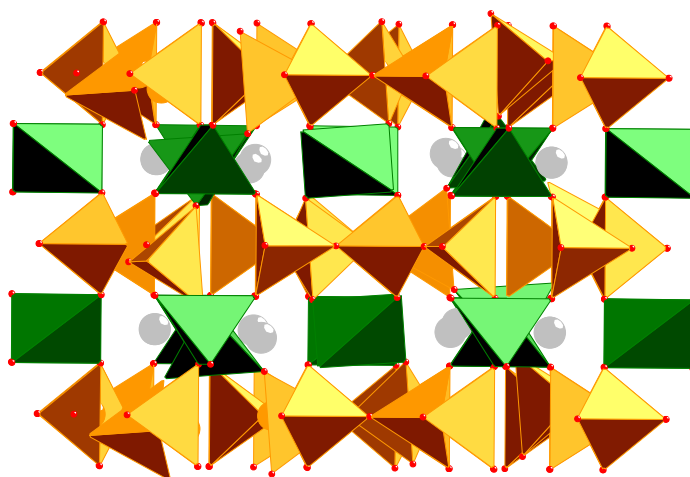


Рис. 3 Кристаллическая структура в проекции на плоскость (0110) (структура построена в программе Diamond)

Характерной особенностью структуры минерала является наличие достаточно ёмких полостей – каналов, которые объясняют возможность широкого проявления гетеровалентного изоморфизма с вхождением ионов – компенсаторов. Каналы достаточно большие, могут вмещать молекулы воды, крупные щелочные и щелочно-земельные катионы, которые существенно не влияют на параметр a элементарной ячейки, но могут несколько изменять величину c . Для структуры берилла характерно частичное замещение атомов Be^{2+} на Li^+ , Mg^{2+} . Изоморфизму подвержены и ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях структуры, которые могут быть замещены как трёх-, так и двухвалентными катионами: $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, Cr^{3+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Si^{4+} . В качестве ионов – компенсаторов в каналы структуры при этом входят крупные катионы щелочных металлов (Na^+ , Cs^+), а также группы $(\text{OH})^-$, молекулы H_2O , ионы F^- и др. (Егоров-Тисменко, 2005; Балицкий, 1981).

Глава 2. Свойства и морфологические особенности кристаллов берилла

2.1 Свойства

Химический состав берилла: BeO – 14,15%; Al_2O_3 – 19,0%; SiO_2 – 66,9%. В виде примесей устанавливаются щелочи (до 7%): Na_2O , K_2O , Li_2O , иногда Rb_2O , Cs_2O (в воровьевите до 3%). Иногда присутствуют также гелий и H_2O (до 3%) (*Бетехтин, 2008*).

Для берилла характерна несовершенная спайность по призме $\{10\bar{1}0\}$ и пинакоиду $\{0001\}$. Он хрупок, обладает неровным или раковистым изломом, твердостью 7,5-8 по шкале Мооса; удельный вес составляет 3,40-3,75. Черта отсутствует. Цвет в порошке белый, блеск стеклянный, минерал часто прозрачен.

В воде берилл нерастворим, устойчив во всех кислотах за исключением плавиковой. Очень медленно растворяется в расплавах щелочей KOH и NaOH . Температура плавления составляет 1420 °С.

По окраске выделяется несколько разновидностей: берилл – желтовато-белые, непрозрачные кристаллы; *изумруд* - густо окрашенный в ярко-зеленый цвет, встречаются полупрозрачные экземпляры, не содержащие трещин, высоко ценится как драгоценные камни, окраска обусловлена примесью хрома Cr^{3+} ; *аквамарин* - прозрачная разновидность синевато-голубой окраски, цвет обусловлен наличием Fe^{2+} ; *воробьевит* - разновидность розового цвета, что обусловлено содержанием Mn^{3+} ; *гелиодор* - желтая прозрачная разновидность, с содержанием Fe^{3+} ; *ростерит* – бесцветный, розоватый от примеси Li^{1+} , Cs^{1+} (до 5%) (*БСА, 1969-1978*).

Обычно встречается в виде одиночных вкрапленных кристаллов, иногда друз, реже шестоватые агрегаты сплошных масс (*Бетехтин, 2008*).

2.2 Морфологические особенности кристаллов берилла

Кристаллы берилла, как правило, характеризуются правильной формой. Размер кристаллических индивидов сильно варьирует. Часто имеют столбчатый или призматический облик. Как правило, развиты грани призмы $\{1010\}$ и пинакоида $\{0001\}$. В гораздо меньшей степени представлены грани дипирамид $\{11\bar{2}1\}$, $\{10\bar{1}1\}$ и призмы $\{11\bar{2}0\}$. Всего для кристаллов берилла установлено около 40 комбинаций простых форм (Рис. 4).

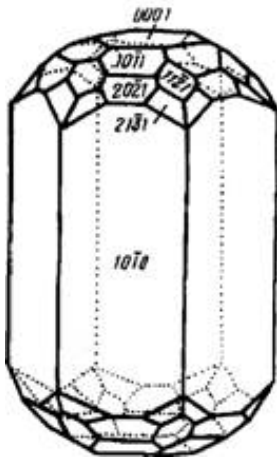


Рис. 4. Морфология кристаллов берилла (Бетехтин, 2008)

Для граней призм часто характерна вертикальная штриховка. Двойники не установлены (Бетехтин, 2008). По морфологической классификации В.В. Доливо-Добровольского выделяют следующие типы кристаллов берилла: 1-й тип - вытянутые, 2-й тип — изометрические, 3-й тип - сплюснутые, 4-й тип-сильносплюснутые. На гранях кристаллов часто наблюдаются фигуры роста, растворения и травления в виде ромбовидных и квадратных углублений на $\{10\bar{1}0\}$, шестиугольных или пирамидальных углублений на $\{0001\}$. При растворении иногда образуются копьевидные или "обсосанные" кристаллы. (Корнилов и др., 1986).

Синтетические кристаллы берилла могут иметь изометрический, уплощенный, удлинённый облик, в зависимости от условий и метода выращивания. (Бетехтин, 2008)

Рисунок 5 и таблица 1 иллюстрируют описание кристалла берилла.

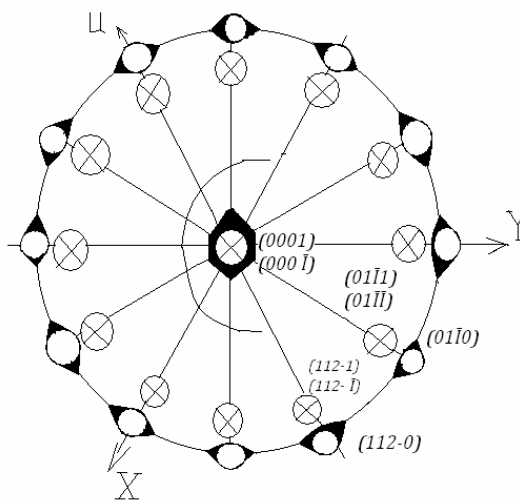


Рис. 5 Гномостереографическая кристалла проекция берилла

Таблица 1. Описание простых форм берилла

N	Индекс	Количество граней	Частные/общие	Откр/закр	Простые формы
1	{0001}	2	Ч	о	пинакоид
2	{01 $\bar{1}$ 1}	12	Ч	з	Гексагональная бипирамида
3	{01 $\bar{1}$ 0}	6	Ч	о	Гексагональная призма
4	{112-1}	12	Ч	з	Гексагональная бипирамида
5	{112-0}	6	Ч	о	Гексагональная призма

Глава 3. Происхождение, месторождения и вошедшие в историю изумруды

3.1 Происхождение

Происхождение берилла часто миароловое (занорышевое) в микроклиновых пегматитах в ассоциации с микроклином, кварцем, турмалином (шерлом). Встречаются также слюдитовые грейзены ультра-основных пород (в ассоциации с флогопитом, биотитом, апатитом, хризобериллом, турмалином, флюоритом), гидротермальные жилы среди осадочных пород (в ассоциации с кальцитом, доломитом, пиритом, кварцем, альбитом, баритом, гётитом) (*Солодова, 1985*).

Как химически устойчивый минерал, при выветривании и размыве коренных месторождений переходит в россыпи, где встречается в виде окатанных кристаллов или галек. Известны также случаи замещения берилла каолинитом (при гидротермальном процессе) (*Бетехтин, 2008*).

3.2 Месторождения

Изумруд начали добывать ещё четыре тысячи лет назад в Индии, при этом приписывая ему различные магические свойства. Итак, изумрудные копи в Аравийской пустыне существовали ещё в 2000 году до н. э. В Древнем Египте, Вавилоне его применяли как камень культовый, а также в качестве украшения, называя его камнем богини Исиды.

В северной Африке (территориально Египет) также шли разработки месторождений зелёного берилла, известные под названием «Копи царицы Клеопатры».

В течение долгого времени месторождения Колумбии, а в частности рудники Чивор и Мусо, разрабатывались. Именно здесь был найден знаменитый «Девонширский изумруд».

Затем были добыты такие кристаллы, как Девонширский, Коковинский, уже в 20 веке найден самый большой в мире изумруд весом 28 кг. Но в конце 19 века появляются новый способ добычи зелёного берилла – метод искусственного синтеза кристаллов изумруда.

Сейчас изумруды добывают из коренных месторождений, где они находятся в углистом известняке и слюдяном сланце, Мусо (Колумбия), Трансвааля (ЮАР) и Малышевского месторождения на Урале (Россия), в долине Тунха (Колумбия), в копиях Мусо (Новая Гранада), на берегу Красного моря близ Коссеира (Египет). Изумруды

более низкого качества добывают в Зальцбурге (Австрия), Ирландии (Моурн), Норвегии (озеро Мьёзен), на реке Токовой (Россия). Встречаются и россыпные месторождения, например, у города Ава в Мьянме (Смит, 1984).

3.3 Вошедшие в историю изумруды

Изумруд считался драгоценным камнем всегда: не обошёл он и внимания Плиния и Теофраста. Первый даже написал целый трактат о минералах, в котором написал, что «больше всего ценятся те бериллы, которые своим цветом напоминают чистую зелень морских вод».

Утверждают, что у римского императора Нерона был большой изумруд, которым он пользовался как моноклем, следя за боями гладиаторов, и через который наблюдал пожар подожженного им Рима.

Есть несколько изумрудов, о которых хотелось бы упомянуть отдельно. Среди них: «Исцарапанный» — колумбийский, весом 38 карат, «Первый» — колумбийский, весом 858 карат, Фигура «Грифона» — датирована IV—V веком до нашей эры, выполнена из цельного куска берилла. Интересная история и ещё одного изумруда. «Девонширского». весом в 1384,1 карата. Кристалл имеет характерную для изумруда форму шестиугольной призмы, заканчивающейся плоской гранью основания; другой конец кристалла, как обычно, неровный, поскольку кристалл был выломан из материнской породы. В одном из углов верхней части кристалла проходит трещина, возникшая, очевидно, в результате когда-то полученного удара, а в основании ещё сохранился небольшой кусочек вмещающего известняка. Кристалл, как это свойственно изумрудам из Мусо, разбит многочисленными мелкими трещинками (Рис.6) (Смит, 1984).

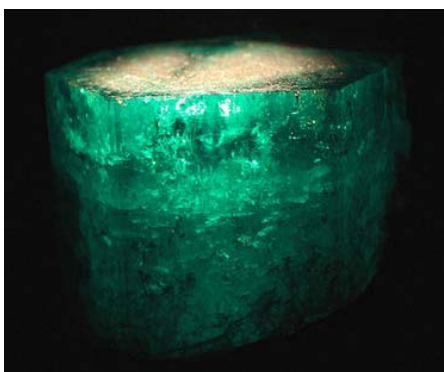


Рис.6 «Девонширский» изумруд(http://secretplanet.info/publ/izumrud_kamen_zeljonogo_sijanija/6-1-0-161)

Изумруд «Могол» весом в 217,8 карат, найден в 1695 году. На одной его стороне выгравированы тексты молитв, на другой — орнаменты цветов (Рис.7) (Смит, 1984).



Рис.7 Изумруд «Могол»(<http://aboutstones.ru/Article.aspx?id=212>)

Изумруды Трапиче из шахты Мусо, Колумбия имеет необычную окраску.
(Рис.8).



Рис.8 Изумруды Трапиче (<https://www.facebook.com/BrilliantyIVseONih>)

«Изумрудный Будда» весом 3600 карат, найден в 1994 году на Мадагаскаре. Впоследствии на нём вырезали статуэтку Будды и назвали «Изумрудным Буддой» в честь одноимённого храма в Таиланде. (Рис.9) (Рид, 1986).



Рис.9 «Изумрудный Будда» (<http://nikby.ru/archives/535>)

«Коковинский» изумруд — был найден уральским камнерезом у корней вывороченного дерева. Он весит более 400 граммов, причём отдельные участки тёмно-зелёного кристалла длиной в 11 см и шириной более 3 см были совершенно прозрачны.

С этим изумрудом связана трагическая история. Вместе с другими камнями, по доносу изъятыми у Коковина, ревизором Ярошевицким изумруд был отправлен в Петербург, вице-президенту Департамента уделов Л.А. Перовскому. Но, после получения драгоценной почты, в столице камень таинственно исчезает. И опять в его утрате обвиняют Я.В.Коковина — и Яков Васильевич арестован и предан суду. Отсидев более двух лет, он тяжело больным вышел на свободу. В 1839 оклеветанный Коковин обращается к императору с просьбой о пересмотре дела. Однако пересмотра дела не последовало, и в 1840 году Я.В.Коковин умирает. В итоге, спустя десятилетия, из собственности Л.А.Перовского (истинного виновника пропажи) изумруд попадает в коллекцию графа Кочубея и далее, в ходе революционных перипетий, покидает страну. Впоследствии изумруд был выкуплен советским правительством и возвращён в страну. Сейчас изумруд хранится в Москве в минералогическом музее им. Ферсмана. (Рис.10) (Смит, 1984).



Рис.10 «Коковинский» изумруд (<http://www.zolotopro.ru/diamond.php?pageId=9>)

Самый крупный кристалл изумруда был добыт в 1974 году в Бразилии, его вес составляет 28 кг (Рис.11) (Смит, 1984).



Рис.11 Самый крупный кристалл изумруда в мире (<http://bigpicture.ru/?p=253584>)

Глава 4. Методы синтеза изумруда

4.1 Первые опыты по методу выращивания из расплава

Средневековье было периодом расцвета алхимии. Вполне возможно, что алхимики предпринимали попытки выращивать драгоценные камни из смесей минералов или химических соединений путем нагревания их в печи. Язык их отчетов в большинстве случаев не позволяет точно сказать, что они делали или собирались делать. Не сохранилось записей непосредственно и о синтезе драгоценных материалов.

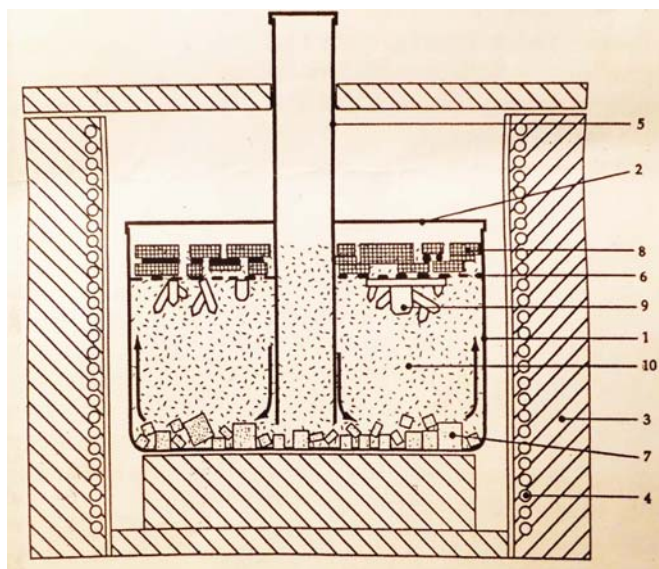
Принято считать, что современная история создания искусственных камней началась в 1837 г., когда французский химик Марк Годен, сплавив две соли: квасцы (сульфат калия и алюминия) и хромат калия, получил кристаллы рубина весом ~ 1 карат. Успешный синтез Годена был воспроизведен рядом других французских и немецких химиков. Работы того времени заложили основы метода получения кристаллов, который теперь известен как *выращивание с флюсом*, или кристаллизация *из раствора в расплаве*.

Одновременно с попытками усовершенствовать метод выращивания крупных кристаллов рубинов Ж. Эбельман (Jacques Joseph Ebelman) искал способ получения кристаллов изумруда. И в 1848 г. он получил первые кристаллы, растворяя низкосортный изумруд в расплавленной окиси бора B_2O_3 . По сути, в его опытах имела место рекристаллизация, а не синтез, т.е. кристаллы образовывались из собственных химических компонентов. Лишь спустя 40 лет в 1888 г. П. Отфель (Paul Gabriel Hautfeuille) и А. Пере (Adolphe Jan Edme Perrey) осуществили первый успешный синтез кристаллов изумруда. Они растворили в платиновом тигле 18,75 г составляющих берилла (оксиды Al_2O_3 , BeO , SiO_2) с 0,6 г окиси хрома (Cr_2O_3) в 92 г молибдата лития (Li_2MoO_4). Сначала плавил молибдат в печи при тускло-красном калении, затем за 24 часа постепенно повысили температуру до $800^\circ C$ и поддерживали её в течение 5 суток (Элуэлл, 1986; Shmestzer, 2008).

Для того, чтобы технология была рациональной с коммерческой точки зрения, необходимо было ее усовершенствовать таким образом, чтобы вместо множества мелких можно было бы получить небольшое количество кристаллов большего размера. (Элуэлл, 1986).

В 1835 году немецкая компания «ИГ Фарбениндустри» представила общественности кристаллы изумрудов достаточных для огранки размеров, выращиваемые на своей фабрике «Биттерфельд» с 1929 г. Однако подробности

технологии выращивания долгое время не разглашались. Лишь в 1960 г. спустя 25 лет Г. Эспиг (Hermann Espig), ученый – исследователь из «Фарбениндустри» описал метод, известный сегодня как *расплав–реакционный*. Итак, Эспиг сообщил, что первые эксперименты по выращиванию кристаллов изумруда начались в Биттерфельде в 1911 г. Затем последовал достаточно продолжительный этап отработки технологии выращивания изумрудов, который завершился в 1929 г. Рост кристаллов осуществлялся в платиновых тиглях в растворе – расплаве на основе молибдата лития. Схема кристаллизационной установки (Рис. 12), подробно описанная Эспигом, была опубликована Куртом Рекером (Kurt Recker) в 1973 г. (Shmestzer, 2008).



(1) – платиновый тигель; (2) – платиновая крышка; (3) – термоизоляция; (4) – система нагревания; (5) – центральная трубка из платины для подвода питательного материала ко дну тигля; (6) – сетчатый платиновый экран; (7) – затравочные кристаллы (оксид бериллия и алюминия и отвечающие за окраску соединения хрома и никеля); (8) – кварцевая пластина; (9) – кристаллы изумруда, выращенные на затравке; (10) – расплав молибдата лития (Shmestzer, 2008)

Рис. 12. Метод выращивания изумрудов из раствора в расплаве (метод Эспига)

Смесь оксидов бериллия и алюминия с примесью хромата лития (7) для придания кристаллам изумрудно – зеленой окраски помещалась на дно тигля (1), который затем заполняли молибдатом лития (10). Затравочные кристаллы крепились в верхней части кристаллизационной камеры на сетчатом платиновом экране (6). Над сеткой на поверхности расплава помещались кварцевые пластины толщиной 8-10 мм (8). В ходе опытов поддерживалась постоянная температура ~ 800°C (3,4). Один ростовой цикл составлял 20 дней. Ежедневно через платиновую трубку (5) в раствор добавляли кристаллообразующие оксиды. В завершении ростового цикла кристаллы

извлекались из раствора – расплава и тщательно изучались (9). Слои с большим количеством примесей удалялись и, затем, кристаллы вновь фиксировались на платиновой сетке.

Основываясь на описаниях Эспига, были рассчитаны скорости роста кристаллов, которые составили 0.06-0.09 мм в день. Таким образом, используемый «Фарбениндустри» процесс характеризуется очень медленным ростом кристаллов, и для выращивания изумрудов высокого качества требуется один год или 19 ростовых циклов. Полученные кристаллы имели размер 2-3 см в поперечнике. Однако они содержали включения, и вес ограненных камней составлял около 1 карата.

Выращивание изумрудов «методом Эспига» продолжалось с 1929 по 1942 г. Тем не менее, на рынок поступали лишь ограниченные партии кристаллов. Получившие название Igemerald (IG emerald) изумруды преподносились в качестве подарков или использовались в рекламных целях. В ходе второй мировой войны дорогостоящая платиновая аппаратура была уничтожена, и производство так и не смогли восстановить.

В своих записях Эспиг указывал так же на то, что в процессе выращивания использовался еще один компонент для придания кристаллам «теплого зеленого оттенка весеннего луга». И сравнительно недавно было установлено, что это соединение никеля (*Shmestzer, 2008*).

Ричард Наккен (Richard Nacken) также синтезировал изумруд во Франкфурте, Германия, в 1920 году. Метод его не был известен, выращенные им кристаллы попадали лишь в частные коллекции в небольшом количестве, но сейчас мы можем утверждать, что они были выращены раствор - расплавными методами.

4.2 Новые растворители и новые методы

В настоящее время для выращивания кристаллов изумруда наиболее часто используется тот же самый растворитель, который впервые применили в 1888 г. в своих работах Отфель и Пере, а в последствие и компания «ИГ Фарбениндустри», а именно, молибдат лития. Однако ванадат лития или смесь ванадата и молибдата лития также использовались на ранних этапах отработки технологии получения кристаллов изумруда. Позже было установлено, что с таким же успехом можно применить и другие растворители, такие как окись ванадия (V_2O_5), ванадат свинца ($PbWO_4$), молибдат свинца ($PbMoO_4$), вольфрамат свинца ($PbWO_4$), вольфрамат лития ($Li_2W_2O_7$), вольфрамат натрия ($Na_2W_2O_7$) и молибдат натрия (Na_2MoO_4) (*Shmestzer, 2008*).

4.3 Коммерческое производство изумрудов

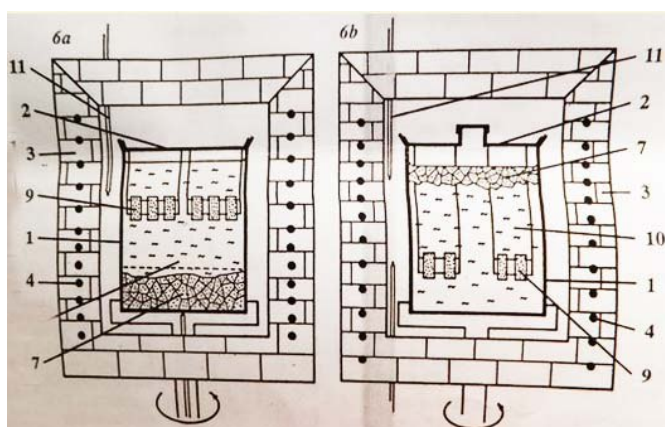
В коммерческом производстве изумрудов ведущая роль принадлежит двум поставщикам: Чэтему и Жильсону. Кэррол Ф. Чэтем начал проводить эксперименты по выращиванию кристаллов изумрудом еще, будучи студентом колледжа. В период с 1930 по 1946 гг. он посвящал этому занятию половину своего рабочего времени, пока полностью не переключился на изумруд. Чэтем никогда не патентовал свой метод. Однако маловероятно, чтобы он существенно отличался от технологии, используемой «Фарбениндустри». По-видимому, Чэтем редко использовал затравочные кристаллы, тем не менее, некоторые из выращенных им изумрудов имели очень большие размеры: один кристалл весом 203 г. (1014 карат) был подарен Смитсоновскому институту в Вашингтоне, а другой весом в 255 г. (1275 карат) – Гарвардскому университету. Цикл выращивания длится также около года, однако его длительность может быть существенно уменьшена, если кристаллы выращивать при перемешивании жидкости, а не в неподвижном тигле или растворе. Чэтем предпочитал называть свои кристаллы «культурные», а не «синтетические». Однако это название не получило распространения. И с 1963 г. его изумруды продавались под названием «изумруды, созданные Чэтемом». В 1975 г. Американская ассоциация по росту кристаллов присудила ему специальную премию Стэнфордского университета, тем самым отмечая пионерский характер его исследований. Так как детали метода «Фарбениндустри» не были еще опубликованы, единственным, чем мог руководствоваться Чэтем на ранних этапах своих исследований – это работами Отфеля и Перре. С другой стороны он начал свои работы в тот момент, когда получение кристаллов из растворов – расплавов почти нигде в мире не использовалось. И поэтому Чэтем, вероятно первый исследователь. Который применил его для промышленного производства изумрудов.

Другой главный поставщик синтетических изумрудов – Пьер Жильсон. В те времена его фирма находилась в Кампань-ле-Вардек, Кале, Франция, а ныне – в Сен-Сюльпис в Швейцарии. Жильсон возглавил семейное предприятие по производству кирпича в 1935 г. после воинской службы и получения звания инженера в Католическом институте искусства и ремесел в Лилле. Но с самого начала он проявлял интерес к науке и в 1936 г. создал научную лабораторию в фирме. В лаборатории были разработаны ряд новшеств, которые привели к качественно новому этапу развития керамической промышленности. В 1950 г. Жильсон посетил США, где на него произвели неизгладимое впечатление работы Чэтема, которые позволили ему завоевать мировой рынок синтетических изумрудов (*Элуэлл, 1986*).

Жильсон попытался раскрыть секрет синтеза изумруда, но потратил четырнадцать лет на разработку промышленной технологии. При постановке своих научных экспериментов вместо того, чтобы взять за основу ранние разработки, он приступил к поиску нового растворителя, который дал бы возможность воспроизвести лучшие результаты, достигнутые природой. Химический анализ включений в природных изумрудах показал большое количество возможных компонентов растворителя: бор, висмут, хром, фтор, кислород, вода. Для того чтобы оценить возможные составляющие системы, в первую очередь необходимо было установить растворимость изумруда, так как кристаллы высокого качества невозможно вырастить из сильно разбавленных растворов, если принимать во внимание очень низкие скорости их роста. В основу последующих экспериментов была положена новая идея, которая заключалась в определении характера воздействия растворителя на кристалл. Экспериментальным путем велись поиски растворителя, который бы постепенно растворял кристалл слой за слоем. Окончательный состав растворителя был установлен в 1964 г. Очевидно, что в этом случае нет полной аналогии с природой, т.к. натуральные изумруды содержат включения, указывающие на их рост из существенно водных растворов при высоких давлениях. Жильсон же выращивал кристаллы при нормальном давлении из безводного соляного расплава. Используемые исследователем тигли для выращивания изумрудов были разделены на две секции: в одной растут кристаллы, в другой - содержится расплавленный солевой растворитель, который компенсирует потери от испарения в течение длительного периода роста изумрудов. Говорят, что в качестве исходного материала используются низкокачественные мадагаскарские и бразильские изумруды. Таким образом, это процесс представляет собой рекристаллизацию, а не качественную химическую реакцию, как процесс, используемый «Фарбениндустри». Затравочные кристаллы размером 4 см x 1 мм крепятся к рамке из благородного металла, и процесс роста протекает со скоростью 1 мм в месяц в течение девяти месяцев. В готовых кристаллах можно видеть проволоку, на которую подвешивался кристалл, которая удаляется до огранки камня. Каждый кристалл весит 200 карат, а общий вес кристаллов за опыт составляет 500 – 1000 карат.

Хотя детали методов Жильсона и Чэтема неизвестны, тщательное изучение искусственных изумрудов подтверждает, что кристаллы, полученные в ходе экспериментов Жильсоном, Чэтемом, а также «игмеральд» получены расплавленным методом. Наиболее веское доказательство этому – отсутствие в кристаллах водных включений, тогда как все искусственные гидротермальные изумруды, так же как и имеющие природное происхождение, содержат до 1 % воды в таких включениях.

В кристаллах, полученных Чэтемом обнаружена примесь лития, что позволяет предположить, что для их выращивания использовался молибдатный растворитель (Рис. 13)(Элуэлл, 1986).



(1) – платиновый тигель, (2) – платиновая крышка, (3) – термоизоляция, (4) – система нагрева, (6) – а) нормальная установка, б) инвертированная установка, (7) –затравка (натуральный берилл или синтетический изумруд, т.е. с подходящий по цвету), (9) – кристаллы изумруда, выращенные на затравке, (10) – расплав, (11) – нагреватели.(Роберт Диль,1977; Shmestzer, 2008).

Рис. 13 Раствор-расплавный метод выращивания (метод Жильсона)

4.4 Первые попытки гидротермального синтеза изумруда: Лехлейтнер и Линде

Первые гидротермальные изумруды были получены Йоганном Лехлейтнером (Johann Lechtleitner) из Инсбрука, Австрия, в конце 1950-х гг. Они выпускались под названиями «эмерит» и «симеральд». Несмотря на то, детали не раскрывались, полученные кристаллы нельзя назвать «гидротермальными» в современном понимании. В качестве затравок Лехлейтнер использовал предварительно ограненные неокрашенные или слабоокрашенные берилловые зерна, на которые наращивались тонкий слой синтетического изумруда. В дальнейших экспериментах в качестве затравки ученый использовал пластины, вырезанные из кристаллов природных бериллов, на обеих поверхностях которых наращивались слои изумруда (Shmestzer, 2008). Эти камни продавались не долго, в основном потому, что наращиваемый слой был очень тонким. Позднее стали производить «сэндвичи»: сначала на затравку берилла наращивали слой изумруда, и затем полученные камень покрывали слоем бесцветного берилла. Ни в одном из вариантов не удавалось получить зеленый цвет, который так привлекателен в изумруде. К тому же разные слои легко обнаруживались специалистами. Их можно было даже различить невооруженным глазом, если рассматривать камни сбоку (Элуэлл, 1986).

Методику Йоганна Лехлейтнера можно рассматривать как промежуточную ступень на пути отработки технологии получения изумрудов из гидротермальных

растворов. Пластины синтетического изумруда помещали в автоклав и на их поверхности наращивали изумруд. Затем они извлекались, неокрашенные слои или слои с большим количеством примесей удалялись, а кристаллы опять помещались в автоклав. Аналогичный многоступенчатый процесс использовался компанией «ИГ-Фарбениндастри» при расплав – реакционном синтезе изумруда.

Чуть позже в 1965 г. на рынке появились превосходные кристаллы, полученные методом гидротермального синтеза, которые производились отделением «Линде» в Сан-Диего, Калифорния. Камни выпускались под названием *синтетические изумруды Линде*. Детали процесса выращивания были опубликованы Фланигеном (Flanigen), Бреком (Breck), Мумбахом (Mumbach) и Тейлором (Taylor) в 1967 г. и описаны в патентах 1971 и 1973 гг. Так же как и в методе, используемом в «Фабиндустрии», для предотвращения зарождения большого числа мелких кристаллов необходимо отделять реагенты друг от друга. Компонент, обеспечивающий изумрудную окраску, и оксиды бериллия и алюминия помещают в нижнюю часть автоклава, оксид кремния – в верхнюю. В центральной части располагаются подвешенные на проволоке затравочные пластины. За счет создаваемой разницы температур (около 10-20 градусов Цельсия) в автоклаве начинается конвекционное движение раствора. В качестве минерализатора использовалась смесь хлорида натрия и аммония, а в качестве реагента, обеспечивающего изумрудный цвет, 6-водный хлорид хрома ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Скорость роста кристаллов составляла 0.3 мм в день, что значительно выше, чем при выращивании кристаллов из растворов – расплавов. Размер выращиваемых кристаллов ограничен внутренними габаритами автоклава, так как, применяя этот метод, нельзя добавлять питающий материал без охлаждения раствора и сброса давления (Рис.14).

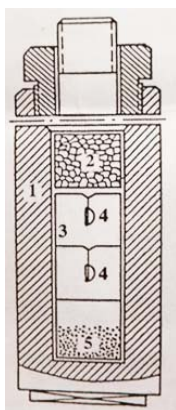


Рис. 14 Гидротермальный метод (метод Фланигена)

(1) – стальная стенка автоклава, (2) – кварцевый питающий материал, (3) – подставка для затравочного материала, (4) – затравка с растущим кристаллом изумруда. (Букин, 1986; Shmestzer, 2008).

Выводы

В работе рассмотрены основные структурные особенности, строение и морфология кристаллов изумруда, также освещены исторические факты. Была проанализирована литература, на основе которой сделаны выводы об особенностях происхождения кристаллов изумруда в природе и о различных методах синтеза изумруда в разные периоды времени.

Список литературы:

- Андерсон Б. Определитель драгоценных камней, М: «Мир», 1983. 456 с.
- Балицкий В. С., Лисицына Е. Е. Синтетические аналоги и имитация
- Бетехтин А.Г. Курс минералогии, М.: «КДУ», 2008. 736 с.
- Большая Советская Энциклопедия, 1969-1978
- Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия, М: «Книжный дом Университет», 2005. 592 с.
- Корнилов Н.И., Солодова Ю.П. Ювелирные камни, М.: «Недра», 1987.
- Солодова Ю.П., Андреев Э.Д., Гранадчикова Б.Г. Определитель ювелирных и поделочных камней, М: «Недра», 1985. 224 с.
- Рид П.Дж. Геммологический словарь, М: «Недра», 1986. 286 с.
- Смит Г. Драгоценные камни, М: «Мир», 1984. 560 с.
- Солодова Ю.П., Андреев Э.Д., Гранадчикова Б.Г. Определитель ювелирных и поделочных камней, М: «Недра», 1985. 224 с.
- Шаскольская М.П. Кристаллы, М: «Наука», 1978. 160 с.
- Элуэлл Д. Искусственные драгоценные камни, М: «Мир», 1981. 176 с.
- Shmestzer K. «More than 100 years of emerald synthesis», 2008

Ссылки на представленные в работе фотографии:

- <http://bigpicture.ru/?p=253584>
- <http://nikby.ru/archives/535>
- <http://aboutstones.ru/Article.aspx?id=212>
- <https://www.facebook.com/BrilliantyIVseONih>
- <http://www.zolotopro.ru/diamond.php?pageId=9>
- http://secretplanet.info/publ/izumrud_kamen_zeljonogo_sijaniija/6-1-0-161