



ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова»,  
Геологический факультет  
Кафедра кристаллографии и кристаллохимии.

**КУРСОВАЯ РАБОТА**  
**“Образование кристаллов:  
природные гранаты и их  
искусственные структурные  
производные”**

**Выполнила студентка 212 группы  
Русакова Мария-Анна  
Научный руководитель:  
Леонюк Николай Иванович**

**Москва  
2018**

## Содержание

1. Введение
2. Кристаллизация в природе
3. Синтетический кристалл
4. Кристаллизация в искусственных условиях
5. Гранат
  - 5.1. Общее
  - 5.2. Происхождение
  - 5.3. Применение
6. Кварц
  - 6.1. Общее
  - 6.2. Происхождение
  - 6.3. Применение
7. Корунд
  - 7.1. Общее
  - 7.2. Происхождение
  - 7.3. Применение
8. Квазикристаллы
9. Список литературы

## Введение

Синтетические минералы имеют широкую область применения. В отличие от минералов имеющих естественное происхождение у синтетических есть свойства превосходящие оригинал, например, размер и форма кристалла, также некоторые примеси можно добавить только искусственным путем, например редкоземельные металлы, Nb, в аналоге граната позволяет крови сворачиваться при лазерной терапии.

В естественных условиях это невозможно из-за фазовых переходов.

Получение кристаллов сложного химического состава сдерживается теоретическими, методическими, инструментальными проблемами, которые возникают при их выращивании из многокомпонентных систем. В то же время они — потенциальные носители новых, а порой и неожиданных физических эффектов, ведь большинство традиционных кристаллов сравнительно простого состава всесторонне исследованы и в этом смысле в основном исчерпали свои ресурсы. К подобного рода перспективам

Минерал в искусственных условиях выращивают путем расплавления более мелких кристаллов, но не порошка! У порошка меньше плотность, а во время кристаллизации вещество становится плотнее.

## История

Первыми были синтезированы разновидности *корунда* - рубины, сапфиры; затем бледноокрашенные и бесцветные шпинели, которые целенаправленно использовались для имитаций аквамарина и алмаза. Впоследствии появились синтетические изумруды, звездчатые камни (рубины и сапфиры), хризоберилл (александрит). Потом начали синтез и до более распространенных камней — *кварца*, флюорита, шеелита, рутила, в том числе и непрозрачных — бирюзы, лазурита, полупрозрачных — опала. Экспериментаторы от минералогии стали создавать соединения, не имеющие прямых аналогов в царстве минералов, но которые по своим потребительским свойствам вполне отвечали требованиям ювелиров. Появилось большое семейство редкоземельных минералов со структурой *граната* (иттрий-алюминиевый гранат, иттрий-железистый гранат и др.), титанат стронция (фабулит), ниобат лития (линобат), кубическая окись циркония (фианит), которые стали широко применяться в ювелирных целях (особенно в СССР). Получение синтетических минералов не всегда экономически целесообразно. В частности, природные образцы кварца обходятся дешевле их синтетических аналогов. С другой

стороны, карбид кремния (карборунд) — сплав кокса и песка, нашел широчайшее применение в качестве абразивного материала, без которого немислима камнеобработка.

В основном используется 4 способа синтеза:

1. Плавление в пламени (метод Вернейля).
2. Вытягивание из расплава (способ Чохральского).
3. Расплавленной шихты в холоде (способ Бриджмена-Стокбергера).
4. Зонная плавка (СССР).

Выращивание кристаллов из однокомпонентных расплавов в исследовательских лабораториях и в промышленности основаны на тех же закономерностях, которые характерны для природных систем. Главное отличие состоит в том, что экспериментатор или технолог имеет дело с более простыми по химическому составу кристаллизационными средами, их объем ограничен размерами кристаллизатора, а продолжительность процесса обычно не превышает нескольких суток. В настоящее время большинство технически важных объемных кристаллов получают из расплава, конечно, если нет принципиальных ограничений, связанных с физико-химическими свойствами кристаллизуемого соединения.

## **Кристаллизация в природе**

По объему и весу наибольшие концентрации кристаллов в Земле являются частью его твердой породы. Кристаллы, обнаруженные в породах, обычно имеют размер от доли миллиметра до нескольких сантиметров в поперечнике, хотя иногда встречаются исключительно крупные кристаллы. С 1999 года самый крупный в мире природный кристалл - кристалл берилла из Малакиалины, Мадагаскара, длиной 18 м (59 футов) и диаметром 3,5 м (11 футов) и весом 380 000 кг (840 000 фунтов).

Некоторые кристаллы образованы магматическими и метаморфическими процессами, что порождает большие массы кристаллической породы. Подавляющее большинство изверженных пород образуется из расплавленной магмы, и степень кристаллизации зависит прежде всего от условий, при которых они затвердевают. Такие породы, как гранит, которые охлаждались очень медленно и под большим давлением, полностью кристаллизовались; но многие виды лавы выливались на поверхность и охлаждались очень быстро, а в этой последней группе было небольшое количество аморфного или стекловидного вещества. Другие кристаллические породы, метаморфические породы, такие как мрамор, слюдяные сланцы и кварциты, перекристаллизовываются. Это означает, что они были вначале фрагментарными породами, такими как известняк, сланцы и песчаник и никогда не находились в расплавленном состоянии и не полностью растворялись.

Другие кристаллы образовывали породы из осадков и растворов, обычно водяных, с образованием друз или кварцевых жил. Другие же, такие как галит, гипс и некоторые известняки, осаждаются из водного раствора, в основном из-за испарения в местах с засушливым климатом.

### **Синтетический кристалл**

(также искусственный кристалл), любой из кристаллов, искусственно выращенных либо в лаборатории, либо в промышленности. Из общего числа синтетических кристаллов около 10 000 являются неорганическими веществами, а некоторые из них не встречаются в природе. Органические синтетические кристаллы, однако, гораздо более многочисленны, насчитывая сотни тысяч; эти кристаллы имеют различные составы и, вообще говоря, не встречаются в природе. С другой стороны, из 3000 кристаллов, которые

составляют разнообразие природных минералов, можно выращивать только несколько сотен, из которых только 20-30 имеют практическое значения. Это низкое число объясняется сложностью процессов кристаллизации и техническими трудностями, связанными с точным поддержанием условий, необходимых для роста монокристаллов.

Первые попытки синтезировать кристаллы были сделаны в XVI и XVII веках; они состояли в перекристаллизации водорастворимых кристаллических веществ, встречающихся в кристаллической форме в природе (сульфаты, галогениды). Позже знание состава природных минералов привело к попыткам синтеза минералов из порошков с использованием методов обжига. Этими методами были получены первые небольшие синтетические кристаллы. В начале 20 века Е.С. Федоров и Г.В. Вульф изучали синтез кристаллов, исследовали условия кристаллизации водорастворимых соединений и улучшили аппарат кристаллизации. Впоследствии А. В. Шубников разработал общие принципы формирования кристаллов из водных растворов (дигидрофосфат калия) и расплавы (однокомпонентные и многокомпонентные системы).

Синтетические кристаллы кварца получены в гидротермальных условиях. Малые кристаллы различных кристаллографических направлений вырезаются из природных кристаллов кварца. Хотя кварц очень распространен в природе, поставки не отвечают требованиям технологии. Кроме того, природный кварц содержит много примесей. Синтетические кристаллы кварца до 15 кг выращиваются в автоклавах в течение многих месяцев; период роста кристаллов высокой чистоты (больших кристаллов без кристаллов кварца, используемых в оптических устройствах) может достигать нескольких лет.

Поскольку геометрически регулярные кристаллы часто ассоциируются с драгоценными камнями, усилия многих ученых были направлены на синтез, например, алмазов, рубинов, аквамарин и сапфиров. Синтетические кристаллы рубина (мелкие темно-малиновые кристаллы) были получены в начале XIX века из растворов в расплавах калия и карбоната натрия. Позднее, в конце века, французский ученый Вернейль изобрел специальный аппарат, впоследствии улучшенный, для производства синтетических кристаллов рубина.

Здесь порошок  $Al_2O_3$  с добавкой нескольких процентов  $Cr_2O_3$  непрерывно подается в зону печи, где водород горит в кислороде. Затем капли расплавленной массы падают на более холодный сегмент затравочного кристалла и сразу кристаллизуются. В СССР аппарат работает в соответствии с системой С. К. Попова, что позволяет производить

синтетические кристаллы рубина в форме стержней диаметром от 20 до 40 мм и длиной до 2 м. Эти кристаллы используются в лазерах и носителях нити и в стекле, используемом в космических приборах. Большая часть синтетических кристаллов рубина используется в часовом производстве, хотя основным потребителем является ювелирная промышленность. Добавление примесей в виде солей Ti, Co и Ni в  $Al_2O_3$  позволяет производить синтетические кристаллы, имеющие цвета, подобные цветам таких природных драгоценных камней, как сапфиры, топазы и аквамарины.

Синтетические кристаллы алмаза были получены в 1950-х годах из графитового порошка, смешанного с Ni. Смесь прессуют на маленькие (2-3 см) диски, которые затем нагревают до 2000-3000 °С при давлениях 100000-200000 атмосфер. В этих условиях графит превращается в алмаз. Размер синтетических кристаллов алмаза составляет порядка десятых долей миллиметра, хотя в особых условиях можно получить кристаллы до 2-3 мм. Алмазная промышленность в СССР была создана в основном для удовлетворения требований технологии бурения. Синтетические кристаллы алмаза, способные конкурировать с природными алмазами, используемыми в ювелирных изделиях, до сих пор были получены только в небольших количествах.

В 1950-х годах было развито развитие промышленности для синтеза органических кристаллов. Эти кристаллы, которые включают в себя нафталин, стилбен, толан и антрацен, используются в сцинтилляционных счетчиках. Синтез осуществляется главным образом методом Чохральского. По размеру кристаллы сравнимы с крупными неорганическими (водорастворимыми) кристаллами. Наиболее широко используемые полупроводниковые кристаллы (Ge, Si, Ga, As) не встречаются в природе. Все они выращены из расплавов; они имеют цилиндрическую форму с диаметром от 10 до 20 см и длиной от 30 до 50 см.

Синтетические кристаллы железных гранатов и изумрудов выращиваются в лабораторных условиях из растворов расплавов. Однако эти методы еще не разработаны в промышленности. В настоящее время ведутся исследования по промышленному производству синтетических драгоценных камней из иттриевых алюминиевых гранатов (гранеттов) и диоксидов циркония и гафния (фланитов). Эти синтетические кристаллы имеют широкий спектр цветов и напоминают изумруды, топазы и бриллианты из-за их высокой преломления света.<sup>[3]</sup>

Название	Химическая	Методы	Средняя величина	Области
----------	------------	--------	------------------	---------

	формула	выращивания	кристаллов	применения
Кварц	$\text{SiO}_2$	Гидротермальный	300x200x150 мм	Пьезоэлектрические преобразователи, ювелирные изделия, оптические приборы
Корунд	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Методы Вернейля и Чохральского, зонная плавка	Стержни диаметром 20—40 мм, длиной до 2 м, пластинки 200x300x30 мм	Приборостроение, часовая промышленность, ювелирные изделия
Алюмо-иттриевый гранат	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Метод Чохральского, зонная плавка	40x40x150 мм 30x200x150 мм	Лазеры, ювелирные изделия
Иттриево-железистый гранат	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Кристаллизация из растворов-расплавов	30x30x30 мм	Радиоакустическая промышленность, электроника
Гадолиний-галлиевый гранат	$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	Метод Чохральского	20x30x100 мм	Подложки для магнитных плёнок

Таблица 1. Характеристика некоторых синтетических минералов ()



## **Кристаллизация в искусственных условиях**

Кристаллизация представляет собой процесс формирования кристаллической структуры из жидкости или из материалов, растворенных в жидкости.

Кристаллизация представляет собой сложное и широко изученное поле, поскольку в зависимости от условий одна жидкость может затвердевать во множество различных возможных форм. Он может образовывать монокристалл, возможно, с различными возможными фазами, стехиометриями, примесями, дефектами и привычками. Или он может образовывать поликристалл с различными возможностями для размера, расположения, ориентации и фазы его зерен. Конечная форма твердого тела определяется условиями, при которых жидкость затвердевает, например, химией жидкости, давлением окружающей среды, температурой и скоростью, с которой изменяются все эти параметры.

Конкретные промышленные методы получения крупных монокристаллов (называемые булями) включают в себя процесс Чохральского и технику Бриджмена. Другие менее экзотические методы кристаллизации могут быть использованы в зависимости от физических свойств вещества, включая гидротермальный синтез, сублимацию или просто кристаллизацию на основе растворителя.

Крупные монокристаллы могут быть созданы геологическими процессами. Например, кристаллы селенита более 10 метров находятся в Пещере кристаллов в Найке, Мексика.

Кристаллы также могут образовываться биологическими процессам. Напротив, некоторые организмы имеют специальные методы предотвращения кристаллизации, такие как антифризные белки.

## Гранат в естественных условиях

$A_3B_2[SiO_4]_3$ , где  $A = Mg, Fe, Mn, Ca$  и  $B=Al, Fe, Mn$ .

Название дано в связи со сходством некоторых из них с зёрнами плодов гранатового дерева (от лат. *granatus* — «подобный зёрнам»)

Бесцветные прозрачные разновидности редки. Гранаты синего цвета не встречаются. Хромсодержащие гранаты обычно окрашены в ярко-зелёный цвет, а иногда, при малом содержании хрома, — в красный. В зелёный цвет иногда окрашены и некоторые прозрачные разновидности андрадита (демантоид). Вообще каких-либо строгих закономерностей окраски гранатов в зависимости от их состава не установлено.

Пироп  $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$  - от греческого "пиропос" - подобный огню; назван за его тёмнокрасный цвет. Самая дорогая его разновидность – родолит, розового цвета.

Альмандин  $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$  - искаженное название местности Алабанда, где в старые времена гранили камни ("алабандская вениса" Плиния).

Спессартин  $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$  - по местности Спессарт в Баварии.

Гроссуляр  $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$  - так была названа бледнозеленая разновидность (по ботаническому названию крыжовника); в 1790 г. она была открыта акад. Э. Лаксманом по р. Вилюю (Восточная Сибирь). Железистая разновидность коричневого цвета называется Эссонит.

Андрадит  $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$  - по имени португальского минералога д'Андрада, описавшего в 1800 г. марганцево-железистый гранат. Его разновидность с большим содержанием титана называется Шорломит ( $Ca_3(Al,Fe,Ti)[Si,Ti]O_4]_3$ ), а прозрачный зелёный - Демантоид (в россыпях р. Бобровки на Урале).

Уваровит  $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$  - в честь министра Уварова; открыт на Урале (анализ был произведен акад. Г. И. Гессом в 1832 г.).



Рисунок 5.1. Разновидности природных монокристаллов граната, их цветовое разнообразие ([www.geolib.net](http://www.geolib.net))

## Происхождение

Наибольшим распространением пользуются гранаты контактово-метасоматического происхождения, возникающие в результате реакций преимущественно кислых магм с карбонатными породами (известняками и доломитами) в условиях сравнительно высоких температур. Нередко встречаются в виде сплошных масс (гроссуляр и андрадит) или входят в состав скарнов, состоящих главным образом из известковистых силикатов: диопсида, геденбергита, эпидота, везувиана, иногда волластонита, актинолита, хлоритов, гельвина и др. Андрадитовые скарны содержат также рудные минералы.

Реже встречаются месторождения гранатов (главным образом альмандина), возникшие под воздействием кислых магм на основные метаморфические породы (амфиболиты, роговообманковые гнейсы, роговообманково-хлоритовые породы и др.), особенно если последние наблюдаются в виде ксенолитов среди изверженных пород.

Как новообразования гранаты широко распространены также в кристаллических сланцах: слюдяных, хлоритовых, тальковых, амфиболовых и др. Состав образующихся гранатов зависит от состава исходных горных пород. При метаморфизме пород, богатых

Al и Fe, образуется альмандин, известковистых пород-гроссуляр, магнезиально-глиноземистых пород — пироп и т. д. В кристаллах гранатов, достигающих иногда значительных размеров (до 1 см и больше), нередко устанавливаются включения посторонних минералов, образующихся в сланцах. В парагенезисе с ними довольно часто наблюдаются мусковит, биотит, кварц, дистен, силлиманит, графит, рутил, магнетит и др.

Уваровит и другие богатые хромом гранаты довольно часто наблюдаются в виде хорошо образованных кристаллов в ассоциации с хромшпинелидами и хромовыми хлоритами в пустотах (главным образом в трещинах) среди месторождений хромистых железняков в ультраосновных изверженных горных породах (Сарановское месторождение на Урале).

В процессе выветривания гранаты, как относительно стойкие в химическом отношении минералы, переходят в россыпи. Однако железистые гранаты при интенсивных процессах выветривания разлагаются, образуя бурые железняки в виде железных шляп. Еще легче разрушаются марганцовистые гранаты с образованием гидроокислов марганца.

## **Применение**

Прозрачные красиво окрашенные разновидности гранатов применяются в ювелирном деле как полудрагоценные камни. В настоящее время они большого значения не имеют.

Гранаты, обладающие высокой твердостью (альмандин, пироп, спессартин), широко применяются в качестве абразивного материала. Для этой цели более пригодны гранаты, образовавшиеся в виде изолированных сравнительно крупных кристаллов, нежели гранаты из сплошных зернистых масс. Около 90% гранатов идет на изготовление так называемой гранатовой бумаги или полотна, употребляемых преимущественно для полировки твердых пород дерева (дуба, ореха, клена, красного дерева и др.), шлифования зеркальных стекол, полировки кожи, твердого каучука, целлулоидных и других изделий.

Для получения абразивных материалов гранат содержащие породы подвергаются специальному обогащению. Промышленными считаются породы, содержащие более 10% хорошо образованных крупных кристаллов (более 1 см в поперечнике).

## Физические свойства

Цвет минерала тёмно-красный, розовато-красный, черный, красный, буро-красный, бурый, оранжево-желтый, медово-желтый, бледно-зеленый, желтый, зеленоватый, изумрудно-зеленый, буровато-черный.

Цвет черты белый или окрашенный в различные светлые оттенки

Прозрачность: непрозрачные, прозрачные.

Блеск жирный, стеклянный, иногда близкий к алмазному (андрадит) или алмазный (шорломит).

Спайность несовершенная по {110}, обычно отсутствует.

Показатели преломления увеличиваются по мере увеличения содержания FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>.

Твердость (шкала Мооса) 6,5-7,5

Излом неровный

Прочность: хрупкий

Плотность (измеренная) 3,47 — 3,83 г/см<sup>3</sup> Радиоактивность (GRapi) 0

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- Типизотропный
- Показатели преломления  $n = 1.72-1.94$
- Люминесценция в ультрафиолетовом излучении
- флюоресцентный

«История гранатов, как и любая история, похожа на нас сами. Мы не помним своих младенческих лет и затрудняемся сказать, чем будем заниматься через год. Отдаленное прошлое гранатов затянуто туманом, будущее их в деталях никому не известно. Каждое новое открытие, как новый сияющий самоцвет, украшает и дополняет гранатовое ожерелье.»

(Ахметов С. Ф. Искусственные кристаллы граната)

## Синтетические «гранаты»

К гранатам относится обширная группа минералов переменного состава с общей формулой  $A_3B_2(SiO_4)_3$ , где А - двухвалентные элементы Mg, Ca, Fe, Mn, а В - трехвалентные Al, Fe, Cr. Возможно также замещение типа  $CaFe^{3+}$  на  $NaTi^{4+}$  и, частично,  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$ , а  $O^{2-}$  на  $(OH)^-$ . Сложный состав определяет обширную цветовую гамму гранатов, многие из которых относятся к самоцветам, хотя добывается их в 5 раз меньше, чем, например, изумруда, рубина, сапфира и других драгоценных камней. Магний - алюминиевый гранат называется пиропом, примесь хрома или марганца придает красный цвет различных оттенков. Самый дорогой пироп - розовый родолит, где треть магния замещена железом. Полная замена магния на железо у альмандина  $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$  придает фиолетовую окраску минералу, который является самым распространенным из ювелирных гранатов. MnAl-гранат, или спессартин меняет свой цвет от медово-желтого до темно-оранжевого, а его отдельные разновидности при дневном освещении выглядят зелено-синими, в то время как при искусственном - красными. К наиболее ценным с этой точки зрения и самым редким из многочисленного семейства гранатов принадлежит демантоид - изумрудно-зеленый андрадит  $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ . Он имеет высокий показатель преломления и рекордную для драгоценных камней дисперсию света.

Другие тугоплавкие минералы, такие как оливин и шпинель, так же встречаются в природе. Группа оливина - это силикаты с общей формулой  $M_2SiO_4$ , из которых в природе чаще встречается форстерит  $Mg_2SiO_4$ . Температура его плавления достигает  $1900^{\circ}C$  и существенно повышается с ростом давления. Наиболее крупные и оптически однородные кристаллы форстерита могут быть получены методом Чохральского в атмосфере азота из расплава в иридиевых тиглях.

Фазовые соотношения в системе исходная среда - кристалл определяются температурой, давлением и концентрациями компонентов, или химическими потенциалами кристалла ( $\mu_k$ ) и среды ( $\mu_c$ ). Для однокомпонентных систем кристалл - расплав при температурах (Т) и давлениях (Р), отвечающих равновесному состоянию, равенство химических потенциалов записывается в виде:

$$\mu_c(P, T) = \mu_k(P, T).$$

Условие  $\Delta\mu = \mu_c - \mu_k > 0$ , при котором возможно зарождение и рост кристаллической фазы, получило название движущей силой кристаллизации, как меры отклонения среды от равновесия. В случае расплава  $\Delta\mu$  слабо зависит от давления и для состояний, близких к равновесным, выражается приближенным соотношением:

$$\Delta\mu \approx \Delta H \cdot (\Delta T / T_0),$$

где  $\Delta H$  - скрытая теплота плавления,  $T_0$  - температура плавления, а  $\Delta T = T - T_0$  - переохлаждение.

Таким образом, как следует из приведенных рассуждений, чтобы началась кристаллизация однокомпонентного расплава, его достаточно слегка переохладить ниже температуры плавления. Это действительно произойдет, если в исходной среде уже есть центры кристаллизации. В противном случае система может оставаться в состоянии метастабильного равновесия, поскольку для образования зародышей новой фазы требуются определенные энергетические затраты. Именно в пределах метастабильной области возможно управляемое, т. е. контролируемое экспериментатором, выращивание

	Алюмо-иттриевые	Гадолиний-галлиевые	Иттриево-железистые
Температура плавления	1930		
Метод	Метод Чохральского + вертикальной и горизонтальной кристаллизации	Метод Чохральского	Из раствор-расплавов
Форма кристалла	Стержень/пластинообразные кристаллы		
Применение	Лазерные трубки С ниодимом – основной лазерный материал (с другими примесями дает излучение от инфрокрасного до ультрафиолетового диапазона)	Подложки для магнитных пленок	Радиоакустическая промышленность, электроника

монокристаллов. Некоторые из таких примеров рассмотрены ниже.

Многие из этих минералов получены в лаборатории из водных растворов при повышенных давлениях и температурах, однако редко, когда размеры образцов достигали

1 мм. Кристаллы гранатов несколько большего размера выращены из растворов в расплавах солей, а также на установках для синтеза алмаза. Однако стоимость их очень высока, и такое производство пока не имеет практического смысла.

В руки ювелиров синтетические гранаты попали недавно. Наиболее подходящим оказался бесцветный и окрашенный ИАГ. Он имеет высокие показатели преломления света и дисперсию, что обеспечивает сильный блеск и яркую игру света. Розовато-сиреневую окраску ему придают добавки неодима и эрбия, зеленую - хрома, тулия и ванадия, красную - марганца, золотисто-желтую - европия, тербия, гольмия, иттербия, изумрудоподобную - смесь хрома, железа, кобальта и неодима. Кристаллы ГГГ порой трудно отличить от алмаза: хотя показатель преломления у них ниже, но дисперсия света на порядок выше.



## Кварц

Кварц — один из самых распространённых минералов в земной коре, породообразующий минерал большинства магматических и метаморфических пород. Свободное содержание в земной коре 12%. Входит в состав других минералов в виде смесей и силикатов. В общей сложности массовая доля кварца в земной коре более 60%. Имеет множество разновидностей и как ни один другой минерал разнообразен и по цвету, и по формам нахождения, и по генезису. Встречается практически во всех типах месторождений. Химическая формула:  $\text{SiO}_2$  (диоксид кремния).

В чистом виде кварц бесцветен или имеет белую окраску из-за внутренних трещин и кристаллических дефектов. Элементы-примеси и микроскопические включения других минералов, преимущественно оксидов железа, придают ему самую разнообразную окраску. Причины окраски некоторых разновидностей кварца имеют свою специфическую природу.

Часто образует двойники. Растворяется в плавиковой кислоте и расплавах щелочей. Температура плавления 1713—1728 °C (из-за высокой вязкости расплава определение температуры плавления затруднено, существуют различные данные).

Относится к группе стеклообразующих оксидов, то есть может быть главной составляющей стекла. Однокомпонентное кварцевое стекло из чистого оксида кремния получают плавлением горного хрусталя, жильного кварца и кварцевого песка. Диоксид кремния обладает полиморфизмом. Стабильная при нормальных условиях полиморфная модификация —  $\alpha$ -кварц (низкотемпературный). Соответственно  $\beta$ -кварцем называют высокотемпературную модификацию.

Кварц образуется при различных геологических процессах:

Непосредственно кристаллизуется из магмы кислого состава. Кварц содержат как интрузивные (гранит, диорит), так и эффузивные (риолит, дацит) породы кислого и среднего состава, может встречаться в магматических породах основного состава (кварцевое габбро).

В вулканических породах кислого состава нередко образует порфировые вкрапленники.

Кварц кристаллизуется из обогащенных флюидами пегматитовых магм и является одним из главных минералов гранитных пегматитов. В пегматитах кварц образует сростания с калиевым полевым шпатом (собственно пегматит), внутренние части пегматитовых жил нередко сложены чистым кварцем (кварцевое ядро). Кварц является главным минералом апогранитных метасоматитов — грейзенов.

При гидротермальном процессе образуются кварцевые и хрусталеносные жилы, особое значение имеют кварцевые жилы альпийского типа.

В поверхностных условиях кварц устойчив, накапливается в россыпях различного генезиса (прибрежно-морских, эоловых, аллювиальных и др.). В зависимости от различных условий образования кварц кристаллизуется в различных полиморфных модификациях.

## **Применение**

Кварц используется в оптических приборах, в генераторах ультразвука, в телефонной и радиоаппаратуре (как пьезоэлектрик), в электронных приборах («кварцем» в техническом сленге иногда называют кварцевый резонатор — компонент устройств для стабилизации частоты электронных генераторов). В больших количествах потребляется стекольной и керамической промышленностью (горный хрусталь и чистый кварцевый песок). Также применяется в производстве кремнезёмистых огнеупоров и кварцевого стекла. Многие разновидности используются в ювелирном деле.

Монокристаллы кварца применяются в оптическом приборостроении для изготовления фильтров, призм для спектрографов, монохроматоров, линз для Уф-оптики. Плавленый кварц применяют для изготовления специальной химической посуды. Кварц также используется для получения химически чистого кремния. Прозрачные, красивоокрашенные разновидности кварца являются полудрагоценными камнями и широко применяются в ювелирном деле. Кварцевые пески и кварциты используются в керамической и стекольной промышленности.<sup>[2]</sup>

## Корунд

Минерал, кристаллический  $\alpha$ -оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ) (кристаллический глинозем). Название древнеиндийского происхождения (вероятно, от санскритского «каурунтака» или тамильского «курундам» — так именовали этот минерал в Индии и на Цейлоне; возможно, от санскритского «курувинда» — рубин). Камень корунд хорошо известен минерологам, химикам, машиностроителям, электронщикам – словом, всем, кроме ювелиров. А все потому, что корунд – камень, свойства которого к ювелирному делу отношения по большей части не имеют.

Корунд как минеральный вид имеет следующие разновидности:

Рубин, «красный яхонт» — красного цвета; — драгоценный камень первой категории, цена прозрачных густоокрашенных экземпляров бывает больше, чем у алмазов.

Сапфир, «синий яхонт» — синего цвета разной интенсивности. При умеренно-интенсивной васильково-синей окраске — драгоценный камень первой категории, но ценится значительно ниже рубина. Слишком тёмные или слишком светлые сапфиры довольно дешёвы. Родственность сапфира и рубина была открыта в Европе только в 1800 году.

Звёздчатый рубин — экзотический драгоценный камень с эффектом астеризма, обрабатывается в виде кабошона, — на любителя. Звёздчатый сапфир — экзотический драгоценный камень с эффектом астеризма, обрабатывается в виде кабошона, — на любителя.

Лейкосапфир или «восточный алмаз» — бесцветный и совершенно прозрачный корунд; недорогой драгоценный камень. «Восточный изумруд» — зелёного цвета; «восточный аметист» — фиолетового цвета;

Обыкновенными корунд — непрозрачный, крупно- или мелкозернистый, сероватого цвета. Иногда в крупных непрозрачных кристаллах. Благодаря высокой твердости, используют как абразивный материал, из-за высокой температуры плавления используется как огнеупорный материал.

## Происхождение

Типичный гипогенный минерал. Встречается в магматических породах, бедных кремнезёмом (типа сиенитов, нефелиновых сиенитов). Крупные кристаллы находятся в пегматитах, генетически связанных с указанными горными породами. Зерна и метакристаллы, достигающие до 10 см. в диаметре, характерны для метаморфических пород глубокой стадии метаморфизма — гнейсов, гранатовых амфиболитов, гранулитов. Также образуется при контактово-метаморфических изменениях осадочных пород, богатых глинозёмом — наждак. Основную массу драгоценных разновидностей находят в россыпях.

## Применение

Высокая твердость корунда определяет его практическое значение: порошок корунда применяется для шлифовки драгоценных камней, металлов, оптических стекол. Из сцементированных молотых корундовых пород изготавливают круги шлифовальных станков. Кроме того, в наклеенном на бумагу или полотно виде он дает наждачные шкурки. Рубин и сапфир – драгоценные камни. Рубины играют роль подшипников и опорных камней в часовых механизмах, обеспечивая высокую точность хода и продлевая их жизнь. Рубины и сапфиры используются в оптических квантовых генераторах (лазерах).

Сапфир не реагирует с любыми кислотами и щелочами. Он противостоит высоким давлениям и температурам, жесткому радиоактивному излучению. Его можно сварить со стеклом и припаивать к металлу (иллюминаторы, позволяющие следить за процессом, протекающим в приборах и аппаратах, где царят вакуум, высокие температуры и давления, батискаф и др.). для этого используется прозрачный, бесцветный, искусственный сапфир. Сапфир в качестве датчика перепада давления находит применение для обнаружения аварийных участков магистральных газопроводов.

## Квазикристаллы

Квазикристалл состоит из массивов атомов, упорядоченных, но не строго периодических. Они имеют много общих черт с обычными кристаллами, такими как отображение дискретного рисунка при дифракции рентгеновских лучей и возможность формирования фигур с гладкими плоскими гранями.

Квазикристаллы наиболее известны своей способностью проявлять пятикратную симметрию, что невозможно для обычного периодического кристалла.

Международный союз кристаллографии пересмотрел термин «кристалл», включив в него как обычные периодические кристаллы, так и квазикристаллы («любое твердое тело, имеющее по существу дискретную дифракционную диаграмму»).

Квазикристаллы, впервые обнаруженные в 1982 году, на практике довольно редки. Известно, что только около 100 твердых веществ образуют квазикристаллы по сравнению с примерно 400 000 периодическими кристаллами, измеренными до настоящего времени. Нобелевская премия 2011 года по химии была присуждена Дэну Шехтману за открытие квазикристаллов.

КВАЗИКРИСТАЛЛ - твёрдое тело, состоящее из атомов, которые не образуют кристаллические решётки, но тем не менее обладают дальним координационным порядком, проявляющимся в способности когерентно рассеивать падающее излучение. Дальний координационный порядок принципиально отличает квазикристалл от *жидкостей* и аморфных тел, а отсутствие подрешеток - от таких нестехиометрических соединений, как так называемое алхимическое золото ( $\text{Hg}_{3-d}\text{AsF}_6$ ). Как и вещества с волнами зарядовой и спиновой плотности, квазикристалл является *несоразмерной структурой*, однако в отличие от них несоизмеримость квазикристалла обусловлена свойствами его *точечной группы симметрии*. Характерными для квазикристалла являются нефёдоровские группы симметрии, несовместимые с трансляционной инвариантностью кристаллов. Известен ряд материалов, имеющих группу симметрии правильного икосаэдра, содержащую запрещённые для фёдоровских групп оси симметрии 5-го порядка. Эти вещества можно разделить на два класса: "метастабильные" (напр.,  $\text{Al}_6\text{Mn}$ ,  $\text{UPd}_3\text{Si}$ , Ti-Ni - V) и "стабильные" (напр.,  $\text{Al}_6\text{CuLi}_3$ , Al-Cu-Fe, Al-Zn-Mg). Метастабильные квазикристаллы получают из расплава быстрым охлаждением, а при нагревании необратимо переходят в кристаллические состояния. Электронограмма этих квазикристаллов состоит из точечных рефлексов (рис. 1), характерных для обычных кристаллов.

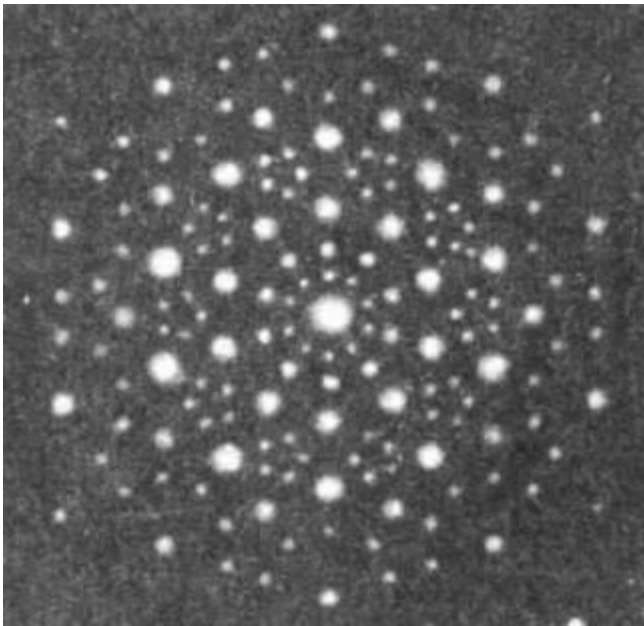


Рис. 1. Электронограмма **квазикристалла**  $Al_6Mn$ .

Размер области, в которой имеется дальний координационный порядок, оценивается по обратной полуширине дифракционных пиков и для разных соединений составляет от 10 до  $10^3 E$ . Стабильные квазикристаллы получают при сколь угодно медленном охлаждении расплава, то есть ему соответствует определённая область на диаграмме равновесных состояний. Дифракционные пики электронограммы имеют малую ширину, варьирующуюся от  $10^{-2}$  до  $10^{-5} E$ , т. е. размер области координационного упорядочения существенно больше, чем у метастабильных квазикристаллов. Как и для обычных кристаллов, группа симметрии проявляется в морфологии роста, приводя к образованию ограниченных монокристаллов с икосаэдрической симметрией (рис. 2). Помимо икосаэдрического квазикристалла, получены также квазикристаллы, группы симметрии которых содержат оси симметрии 8-го, 10-го и 12-го порядка, запрещённые для фёдоровских групп симметрии.

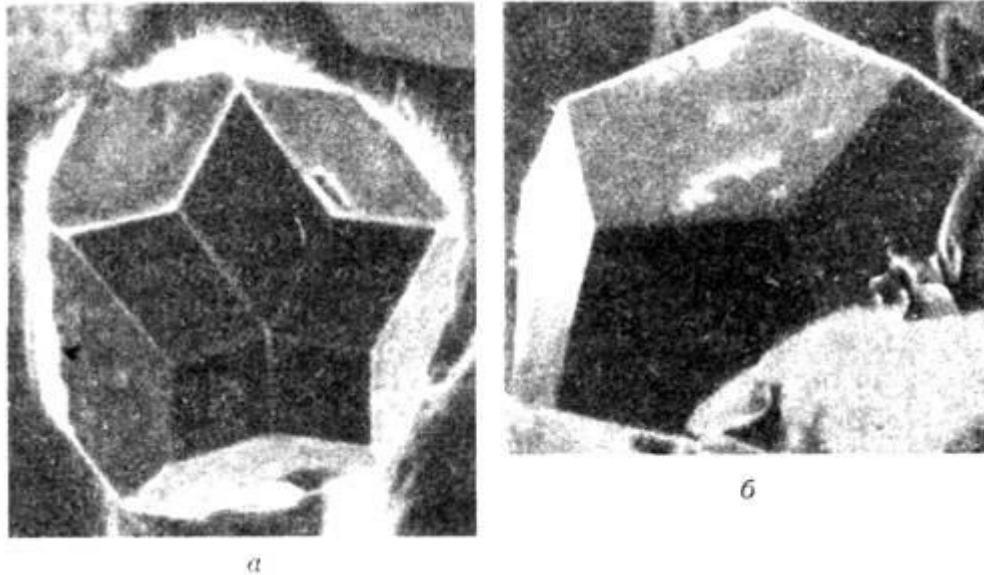


Рис. 2. Огранённые монокристаллические зёрна икосаэдрических квазикристаллов: а)  $Al_6CuLi_3$  - триаконтаэдрическая огранка; б) Al-Cu-Fe - додекаэдрическая огранка. (Levine, Steinhardt, 1984)

Структуру икосаэдрических квазикристаллов можно описать двумя эквивалентными способами. Первый основывается на предложенном Р. Пенроузом (R. Penrose) методе построения неперiodических узоров, состоящих из двух разных элементов (рис. 3). Хотя у этого узора и его трёхмерного аналога, описывающего квазикристалл, периодичность отсутствует, в расположении ромбов и соответствующих им атомов есть элементы упорядочения: 1) в узоре можно найти сколь угодно большие фрагменты с симметрией 5-го порядка; 2) структура квазипериодична - на достаточно больших расстояниях повторяются сколь угодно большие её участки; 3) узор обладает симметрией подобия - структура, получаемая удалением определенного набора атомов, отличается от исходной изменением масштаба в  $t = [(1 + \sqrt{5})/2]$  раз; 4) атомы расположены в определённых плоскостях (в двумерном случае - на линиях), причём расстояние между плоскостями (линиями) может принимать 2 значения, которые чередуются в определённом порядке (связанном с числовым рядом Фибоначчи), отношение этих значений равно  $t$ ;

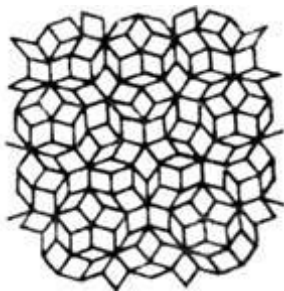


Рис. 3. Плоский непериодический узор, составленный из двух типов ромбов с острыми углами  $36^\circ$  и  $72^\circ$ . (Levine, Steinhardt, 1984)

5) дифракционная картина от подобной структуры необычна: расположение атомов вдоль плоскостей приводит к Брэгговским пикам, причём, в отличие от кристаллов, точечные рефлексы плотно заполняют обратное пространство, тем не менее только малая доля пиков имеет большую интенсивность и может наблюдаться экспериментально. Положения пиков и распределение их интенсивностей, вычисленные для трёхмерного узора, качественно согласуются с экспериментом. Другой метод описания структуры икосаэдрических квазикристаллов основан на том, что группа икосаэдра содержится в группе симметрии шестимерного гиперкуба, которая совместима с трансляционной инвариантностью в шестимерном пространстве. Произвольный шестимерный периодический кристалл с такой симметрией может быть использован для построения трёхмерной структуры. Для этого трёхмерное пространство рассматривается как гиперплоскость в шестимерном и часть атомов шестимерного кристалла, близкая к ней, проектируется на гиперплоскость. Изменяя шестимерный кристалл, можно получить различные трёхмерные структуры и, в частности, узор Пенроуза. Полученные таким образом структуры обладают свойствами 1-5. Выбор пространства др. размерности и гиперплоскости в нём позволяет описать структуры с произвольными нефёдоровскими симметриями. (Levine, Steinhardt, 1984)



## Список литературы

1. Levine D., Steinhardt P. J., Quasicrystals: a new class of ordered structures, "Phys. Rev. Lett.", 1984, v. 53, p. 2477
2. Ахметов С.Ф. Искусственные кристаллы граната. М.: Наука, 1982, с.97.
3. Бетехтин А.Г. 'Курс минералогии' - Москва: Государственное издательство геологической литературы, 1951 - с.543.
4. В. А. Тимофеева, Синтетические кристаллы, "Областная универсальная научная библиотека",
5. Синтез минералов. В 3-х томах. Том 1. – Изд. Второе, переработанное и дополненное. – Александров: ВНИИСИМС, 2000. 662 с., ил.
6. Ю.К. Егоров-Тисменко, Кристаллография и кристаллохимия // УНИВЕРСИТЕТ книжный дом, М.: 2005
7. Козлова Г. О., Рост и морфология кристаллов. 3-е изд. – М.; Издательство Московского Университета, 1980 г., 368 стр., УДК: 548.5
8. Федоров Э.С. «Процесс кристаллизации». Природа, декабрь 1915 года.
9. S. Tolansky, Smithsonian education: Minerals and Crystals, How crystals grow, Nature v.164, p.303–305 (20 August 1949)
10. R. Weldon, An Introduction to Synthetic Gem Materials, gem encyclopedia
11. <http://mineralpro.ru/>
12. Современная кристаллография. В 4-х томах. Том 3 Образование кристаллов. М.: Наука, 1980
13. Синтез минералов. В 3-х томах. Том 1 Александров: ВНИИСИМС, 2000
14. [www.geolib.net](http://www.geolib.net)