

Л. А. Пьянкова, Ю. О. Пунин, Т. Ю. Чемякова

ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ ФЛЮОРИТОВ СУРАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)¹

Введение. Благоприятные механические, технические и эксплуатационные характеристики кристаллов флюорита в сочетании с прозрачностью в широком спектральном диапазоне делают их практически незаменимыми в оптике, лазерной технике, акустооптике, электронике и других современных технологиях.

Дефектность структуры CaF_2 оказывает сильное влияние на оптические свойства кристаллов, наличие примесей приводит к снижению пропускания в УФ-области, светорассеиванию и окрашиванию кристаллов. Известно, что для монокристаллов оптического флюорита, выращенных из расплава методом Бриджмена–Стокбаргера, оправдывается принцип наследования – синтезированные кристаллы наследуют состав и многие свойства исходного материала. Поэтому при синтезе кристаллов CaF_2 очень важна чистота исходного сырья, в качестве которого чаще всего используют природный флюорит [1]. Важнейшим показателем качества оптического флюорита является его цвет, т. е. наличие дефектных примесных центров окраски. Вариации физических свойств флюорита определяются особенностями поведения в нем структурных примесей – редкоземельных элементов (РЗЭ), распределение которых в природном флюорите закономерно и зависит от состава материнских интрузий, вмещающих пород и физико-химических условий кристаллизации [1–4].

В качестве исходного сырья для выращивания монокристаллов CaF_2 из расплава был использован природный флюорит Суранского месторождения (Южный Урал), которое относится к гидротермальному типу и состоит из двух участков: Суран-I и Суран-II, отстоящих друг от друга на 1 км, в 1 км выше устья ручья Суран, соответственно в правом и левом борту [2]. На пригодность для выращивания монокристаллов был опробован флюорит с участка Суран-I (в силу большей мощности флюоритовых жил). Этот участок содержит две сближенные секущие крутопадающие флюоритовые жилы субмеридионального простирания в филлитовидных сланцах бердагуловской подсвиты. Восточная жила протяженностью около 400 м прослежена на глубину свыше 140 м и представлена мономинеральным тонкозернистым флюоритом; западная жила, отстоящая на 1,5 м, – на расстояние до 60 м (мощность жилы до 3 м), сложена селлаитом (MgF_2) и флюоритом. Кроме флюорита и селлаита, в рудах присутствуют кальцит, доломит, пирит, кварц, а местами и редкий литийсодержащий минерал криолитионит.

Состав цветовых и текстурных разновидностей плавикового шпата из жил участка Суран-I детально изучался М. Т. Крупениным с соавторами [2] методом спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме. По характеру спектров РЗЭ флюориты были ими разделены на три группы.

К первой группе относятся флюориты прожилково-вкрапленного типа в доломитах (фиолетовые, молочно-белые и фарфоровидные), приуроченные преимущественно к зальбандам рудных тел. Распределение РЗЭ для этой группы характеризуется постепенным снижением концентраций от тяжелых РЗЭ к легким и общим невысоким уровнем концентраций (до 10 граммов на 1 т).

Во вторую группу входят флюориты зеленых оттенков, широко развитые в центральной

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-05-64289).

© Л. А. Пьянкова, Ю. О. Пунин, Т. Ю. Чемякова, 2005

части жилы участка Суран-1. Они демонстрируют относительно высокий уровень концентраций РЗЭ (до сотни граммов на 1 т) и субгоризонтальный тренд распределения РЗЭ.

К третьей группе относятся прозрачные и полупрозрачные (оптические) флюориты. Концентрация РЗЭ в них относительно невысокая (первые десятки граммов на 1 т) по сравнению со второй группой. Для распределения РЗЭ свойственно более или менее значительное уменьшение содержаний легких РЗЭ относительно тяжелых [2].

П. Л. Смолянским [3] для анализа примесного состава суранского флюорита были использованы спектры рентгенолюминесценции. Часть результатов этих исследований, касающаяся плавикового шпата участка Суран-1, приведена в табл. 1. Данные работ [2, 3] достаточно хорошо совпадают.

Таблица 1. Особенности распределения примесных ионов лантаноидов в природном флюорите Суранского месторождения (участок Суран-1) [4]

Характеристики минеральных выделений		Характеристики относительного содержания ΣL_n	
Цвет	Структура	Уровень содержания	Доминирующая подгруппа
<i>Селлаит-флюоритовое рудное тело</i>			
Зеленый	СрК	В, С	LLn
Ярко-голубой	СрК	В	MLn, HLn + Y
Бесцветный	Ск	У, Н	MLn, HLn
Бесцветный	КК	Н	MLn
Фиолетовый	КК	У	LLn
<i>Флюоритовое рудное тело</i>			
Светло-серый, фиолетовый	СК	С	LLn
Темно-серый, черный	СК	У	LLn
Бесцветный	КК	Н	MLn

П р и м е ч а н и е. Макроскопическая структура минеральных выделений: крупнокристаллическая (КК), среднекристаллическая (СрК), скрытокристаллическая (СК), микрозернистая (МЗ). Уровни относительных суммарных содержаний L_n и Y: высокий – до 1000 г/т (В), средний – сотни г/т (С), умеренный – 25–50 г/т (У), низкий – единицы граммов на 1 т (Н). Подгруппы L_n: цериевая (LL_n), итриевая (HL_n); обогащение средними членами группы лантаноидов – ML_n, Y – $\Sigma L_n \approx Y$.

Таким образом, согласно полученным результатам [2, 3], суранский флюорит в целом обладает относительно высокой чистотой материала в отношении изоморфных примесей тяжелых металлов, прежде всего РЗЭ. При этом как содержание, так и распределение РЗЭ обнаруживает тесную связь с цветом и текстурно-структурными особенностями плавикового шпата (табл. 1), что позволяет использовать эти характеристики для грубой сценки качества сырья (степени его загрязненности примесями).

Экспериментальная часть. Монокристаллы флюорита получены по стандартной расплавной технологии направленной кристаллизацией расплава в высокоградиентной диафрагменной печи, методом Бриджмена–Стокбаргера, в графитовых тиглях, в высоко вакууме (10^{-4} – 10^{-5} мм рт. ст.) [5]. Типичный график температурного режима выращивания показан на рис. 1.

Основные стадии выращивания монокристаллов CaF₂ методом Бриджмена–Стокбаргера: плавление шихты повышением температуры до 1500 °С ($T_{пл} = 1390$ °С) в течение 1–2 ч; гомогенизация расплава 1,5 ч при 1680 °С; резкое охлаждение расплава до 800 °С за 0,5–1 ч; подъем температуры печи до 1400 °С; собственно выращивание – постепенное опускание тигля с расплавом из зоны нагрева в кристаллизационную зону со скоростью 4–12 мм/ч.

Управление качеством выращиваемых кристаллов осуществлялось тремя основными способами: использование стадии предварительной обработки шихты, варьирование содержания в шихте добавки PbF₂, изменение режима выращивания, в том числе скоростей роста. Стадию предварительной обработки расплава проводят для освобождения шихты от разного рода примесей; она заключается в перегреве расплава в течение нескольких часов. Для снижения дефектности кристаллов, прежде всего удаления фазы CaO, образующейся при гидролизе CaF₂, в шихту добавлялся в качестве «раскислителя» PbF₂ [1]. Были проведены серии экспериментов по выращиванию кристаллов из различных разновидностей Суранского флюорита с варьированием условий роста (табл. 2): В большинстве

экспериментов выращивание кристаллов проводилось без стадии предварительной перекристаллизации расплава, что позволило ускорить процесс получения готовой продукции.

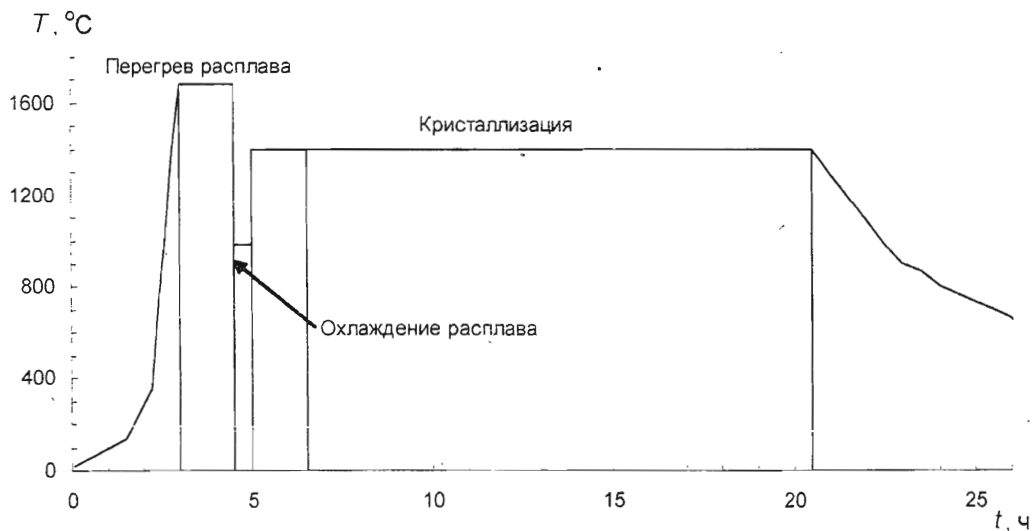


Рис. 1. Температурный режим выращивания монокристаллов CaF_2 из флюорита Суранского месторождения (кристаллы $d = 28$ мм, скорость роста $V = 10$ мм/ч, добавка PbF_2 2,4 вес.%).

Таблица 2. Наиболее часто встречающиеся дефекты кристаллов при выращивании CaF_2 из различных типов природного флюорита

№ по РЗЭ	Тип исходного флюорита	Основные дефекты				Условия роста		Выход, %
		Вторая фаза	Люминесценция	«Облака»	Блоки	Скорость, мм/ч	PbF_2 , вес.%	
1	Бесцветный прозрачный, КК	—	—	—	—	10	1,2	90–100
2	Белый непрозрачный, без включений, МЗ	—	—	—	—	4,5	0,5	80
3	Белый непрозрачный, с включениями пирита и графита, МЗ	++	+	++	++	4	0,5	10
4	Серый полупрозрачный, СрК	+	—	+	—	12	2	50–80
5	Светло-фиолетовый прозрачный, СК	++	++	+	—	5	1	40
6	Светло-голубой прозрачный, СК	++	+	—	—	5	2	60–80
7	Зеленый прозрачный, СрК	++	++	++	++	12	2,5	60
8	Синий прозрачный, СК	+	++	+	++	8	2	10–90

Примечание. Номер по содержанию РЗЭ, согласно [4]: 1–3 – чистые, 4–5 – умеренноредкоземельные, 6–8 – редкоземельные. ++ – наиболее сильно проявлены данные дефекты.

Для части кристаллов, синтезированных из пяти сильно различающихся по чистоте разновидностей флюорита (в соответствии с [3]), были сняты обзорные спектры пропускания для выяснения поведения РЗЭ в процессе выращивания кристаллов. Согласно [2], такие спектры отражают уровень и специфику загрязненности флюорита примесями переходных металлов.

Результаты и их обсуждение. Приведенные выше литературные данные свидетельствуют о том, что в целом качество природного сырья Суранского месторождения достаточно высоко. Действительно, как показали проведенные нами эксперименты по выращиванию CaF_2 , из большинства разновидностей флюоритов возможно получение оптических монокристаллов (выход до 90%) без предварительной обработки сырья. Тем не менее вид применяемого сырья влияет на качество получаемых из него кристаллов. В табл. 2 показаны основные возникающие в монокристаллах дефекты при использовании в качестве шихты различных разновидностей суранского плавикового шпата.

Появление второй фазы, т. е. образование CaO при пирогидролизе флюорита, связано с наличием в шихте следов адсорбированной влаги и кислородосодержащих примесей. Эта фаза обнаруживается при визуальном осмотре в виде дефектов – скоплений газовой-жидких включений преимущественно в верхней части кристалла. Наиболее характерно ее возникновение для кристаллов, выращенных из белого непрозрачного с включениями, зеленого прозрачного и серого полупрозрачного сортов флюорита. Причем даже использование повышенного количества добавки PbF_2 не приводит к устранению этих дефектов.

Люминесценция в кристаллах вызывается либо перегревом расплава, либо наличием примеси кислорода, которая может понизить температуру плавления. Обнаруживается в видимом свете при визуальном осмотре как сине-фиолетовое свечение. Максимальная люминесценция наблюдалась в кристаллах, полученных из зеленых и синих прозрачных флюоритов, т. е. сырья с максимальным содержанием РЗЭ.

Дефекты, названные нами «облака», проявляются в виде вуали из мельчайших газовой-жидких включений, которые часто маркируют границы блоков. Наиболее типичны для кристаллов из зеленого прозрачного и самого «грязного» флюорита.

Блоки в выращенных кристаллах имеют разный характер распределения, но обычно удлинены по оси роста, их количество может варьировать от 2 до 7–10, размеры также могут меняться с 0,5 до 5–7 см³. Блоки образуются при большом содержании примесей в шихте, например в кристаллах, выращенных из белого непрозрачного флюорита с включениями углерода, а также зеленого и синего флюоритов с повышенным содержанием РЗЭ. Из табл. 2 хорошо видно, что дефекты разных типов не полностью коррелируют друг с другом и с чистой шихты по РЗЭ.

Характеристики обзорных спектров пропускания в диапазоне 200–400 нм, снятых для кристаллов CaF_2 , выращенных из наиболее контрастных по чистоте разновидностей флюорита, представлены в табл. 3. В ней же указаны типы обзорных спектров рентгенолюминесценции для использовавшегося сырья [3]. Как видно из рис. 2, самые спокойные спектры у кристаллов, полученных из белого непрозрачного без включений, бесцветного и светло-голубого прозрачного флюоритов. Спектры пропускания кристаллов, выращенных из зеленого и белого с включениями флюоритов, имеют резкую Ce^{+} -аномалию. Отметим, что кристаллы из светло-голубого флюорита оказались достаточно чистыми в отношении РЗЭ, хотя, согласно [3], эта разновидность плавикового шпата обогащена примесями.

Полученные результаты показывают, что наиболее чистым и перспективным в плане выращивания монокристаллов высокого оптического качества является бесцветный скрытокристаллический и белый фарфоровидный флюориты Суранского месторождения (см. табл. 2, 3). Высокая чистота исходного материала позволяет добиться почти 100%-ного выхода продукции при использовании довольно высоких скоростей роста и малого количества добавки PbF_2 (см. табл. 2).

Таблица 3. Тип спектров люминесценции (природный) и пропускания (синтетический) примесных ионов лантаноидов в природном флюорите [2] и выращенных из него кристаллах

Тип флюорита	Характеристики спектров РЛ флюорита	
	Природный	Синтетический
<i>a</i> – Бесцветный прозрачный, КК	ОСЧ	ОСЧ
<i>б</i> – Белый непрозрачный, без включений, МЗ	РЧ	ОСЧ
<i>в</i> – Белый непрозрачный, с включениями, МЗ	РЧ, УР (?)	РЗ
<i>г</i> – Светло-голубой прозрачный, СК	РЗ	РЧ
<i>д</i> – Зеленый прозрачный, СрК	РЗ, УР	РЗ

Примечание. Типы спектров флюорита: ОСЧ – особо чистый, РЧ – редкоземельно-чистый, УР – умеренноредкоземельный, РЗ – редкоземельный.

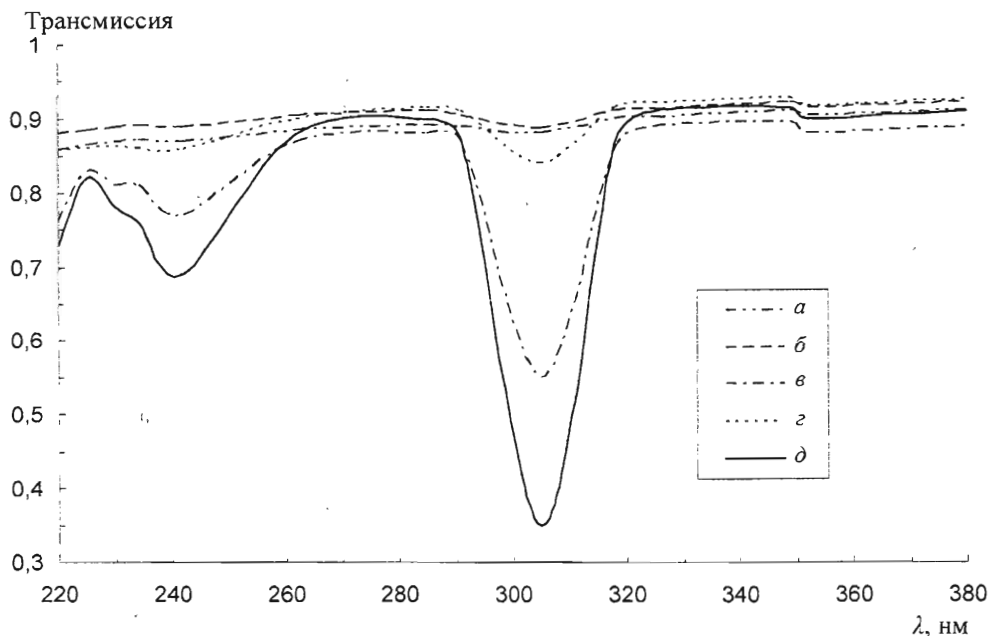


Рис. 2. Спектры пропускания различных сортов флюорита Суранского месторождения. Объяснение см. в табл. 3.

К промежуточному по уровню изоморфного замещения типу относятся умеренноредкоземельные (табл. 3) флюориты. Содержание лантаноидов в них достигает 25–50 граммов на 1 т [5], это скрытокристаллические светло-серые и светло-фиолетовые образцы минерала. Кристаллы получаются практически безблочные. Специальная подготовка расплава и добавление в шихту до 2 вес.% PbF_2 позволяет избавиться от таких дефектов, как включения второй фазы и люминесценция, и поднять выход качественных монокристаллов до 80%.

Ярко-зеленые и интенсивно голубовато-синие образцы, непосредственно контактирующие с блоками массивного селлаита, являются сравнительно редкими для Суранского месторождения «редкоземельными» флюоритами. Суммарная концентрация лантаноидов и иттрия в них составляет первые сотни граммов на 1 т, но за счет иттрия она может достигать порядка тысячи. В кристаллах, полученных из этого типа сырья, наблюдаются такие

дефекты как интенсивная люминесценция в видимом свете, блочность, «облака». При выращивании кристаллов из зеленых разновидностей CaF_2 требуются предварительная обработка сырья (термодробление и перекристаллизация расплава), увеличение содержания «раскислителя» PbF_2 в шихте до 2–3 вес.%, а также медленные скорости кристаллизации. Это позволяет увеличить выход качественных монокристаллов от 20 до 90% (см. табл. 2).

Из мраморовидных белых с прожилками углерода и фиолетовых с вкраплениями кальцита, пирита и других минералов разновидностей флюорита получить качественные кристаллы не удалось даже при предварительной очистке сырья методом термического дробления и последующей обработке шихты кислотами.

Таким образом, свойства и качество кристаллов флюорита, полученных из природного материала, определяются двумя главными факторами: составом и свойствами исходного сырья и особенностями ростового процесса. Методом Бриджмена–Стокбаргера удалось синтезировать из природного сырья монокристаллы CaF_2 высокого оптического качества и широкого диапазона диаметров (от 22 до 104 мм), соответствующие ГОСТу 17570-72.

Авторы благодарят сотрудников ГОИ им. С. И. Вавилова Д. И. Клименченко, А. С. Щепелина и А. А. Ангервакса за помощь при проведении работы.

Summary

Pyanikova L. A., Punin Yu. O., Chemekova T. Y. Optical crystals growth from fluorite of the Suran deposit (South Ural).

The influence of own and introduced impurities on the quality of the crystals obtained from the natural and synthetic raw material is studied. The optimal parameters of optic fluorite growth by Stokbarger technique are considered. The data of the defects formed in accordance with the characteristics of the charge used are presented.

Литература

1. Юшкин Н. П., Волкова Н. В., Маркова Г. А. Оптический флюорит. М., 1983. 2. Крупенин Т. М., Меллер П. Н., Дульски П. А. Редкоземельные и малые элементы во флюоритах и вмещающих доломитах Суранского месторождения (нижний рифей, Южный Урал) // Геохимия. 1999. Т. 11. 3. Смолянский П. Л. Рентгенолюминесценция и распределение редкоземельных элементов во флюоритах Суранского месторождения (Южный Урал) // Записки Всерос. минерал. об-ва. 2002. № 4. 4. Морошкин В. В., Расулов В. А. Рентгенолюминесценция флюорита из месторождений различных формационно-генетических типов // Там же. 5. Чемякова Т. Ю., Пьяникова Л. А. Выращивание оптического флюорита из природного сырья различных месторождений // Материалы IV Междунар. симпозиума «Минералогические Музеи». СПб., 2002.

Статья поступила в редакцию 5 марта 2005 г.