Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Астраханский Государственный Университет»

Реферат на тему:

«Генезис минералов. Методы выращивания кристаллов»

Выполнил:

студент группы ДХО-111

Проверила:

Семенова Е.Б.

Астрахань -2010

**Содержание**

Введение

1. Генезис минералов

1.1 Эндогенный процесс

1.2 Экзогенный процесс

1.3 Метаморфический процесс

1.4 Парагенезис

2. Методы выращивания кристаллов

2.1 Сублимация

2.2 Химические реакции в газовой фазе

2.3 Химические транспортные реакции

2.4 Выращивание кристаллов из жидкой фазы

2.5 Методы выращивания кристаллов из расплава

2.6 Выращивание кристаллов из раствора

2.7 Выращивание кристаллов с использованием реакций между веществами в твёрдом состоянии

Заключение

Список используемой литературы

**ВВЕДЕНИЕ**

Наука о кристаллах - кристаллография - изучает законы строения твердых тел, характеризует кристаллическое вещество закономерным геометрически правильным внутренним строением. Доказано, что кристаллическое строение свойственно подавляющему большинству минералов и горных пород, слагающих земную кору, а значит имеет первостепенное значение в строении Земли. В промышленности все материалы (металлы и сплавы, каменные строительные материалы, цемент и кирпич, и п.т.) состоят из кристаллических зерен минералов. Кристаллография создала целый ряд специальных кристаллографических методик, имеющих большое практическое значение и распространение.

Наука о кристаллах дает общее понятие о свойствах и строении твердого вещества. Поэтому входит в комплекс общеобразовательных дисциплин и является основой для происхождения предметов минерального цикла – минералогии, петрографии, геохимии, учения о месторождениях полезных ископаемых. Многие учёные России внесли вклады в развитие этой науки. Такие как: М.В.Ломоносов, А.В.Гадолин, Е.С.Федоров, Ю.В.Вульф и многие другие. Кристаллография и в настоящее время представляет огромный интерес и постоянно пополняется новыми специалистами.

Современные представления о минералах и их генезисе весьма обширны, сюда можно включить:

-Геологические условия, среда и механизмы дифференциации природного минерального вещества и процессов космогенного, эндогенного и экзогенного минералообразовния в истории Земли.

-Цикличность, длительность и стадийность минералообразования.

-Генерации минералов и парагенетические минеральные ассоциации.

-Типоморфные минералы и типоморфные особенности минералов.

Геологическая обстановка, физико-химические условия и минеральные ассоциации различных генетические типов минералообразования

-Космогенное минералообразование. Минералы метеоритов, Луны и других космических тел. Импактное минералообразование. Космическая пыль.

-Магматическое минералообразование. Происхождение магм и процессы магматической дифферециации и минеральные ассоциации изверженных горных пород. Факторы и условия кристаллизационной дифференциации и ликвации магм. Роль флюидов в процессах магматической дифференциации и концентрации металлов.

-Породообразующие, вторичные и акцессорные минералы изверженных горных пород. Минеральные ассоциации кристаллизации ультраосновных и основных оксидно-силикатных и сульфидно-силикатных, щелочных фосфатно-силикатных магм.

-Происхождение, строение и минералы алмазоносных кимберлитов и редкометальных карбонатитов. Пегматиты, внутреннее строение, минеральные ассоциации, стадийность, типоморфные минералы.

-Геологическая обстановка, физико-химические условия и минеральные ассоциации термофлюидного минералообразования.

-Происхождение термофлюидов и их роль в процессах дифференциации минерального вещества. Процессы мобилизации, транспортирвки и локализации рудного вещества в плутоногенных и вулканогенных условиях. Соотношение процессов секреционного и метасоматического образования минералов.

-Геологическая обстановка, физико-химические условия и факторы контактового метаморфизма, формирования скарнов и апоскарновых метасоматитов, апогранитов, альбититов и грейзенов, высоко-, средне- и низкотемпературных гидротермалитов. Условия и минеральные ассоциации вулканогенного фумарольно-эксгаляционное наземного и субмаринного минералообразования.

**1. Генезис минералов**

В геологии происхождение каких – либо геологических образований, например минералов, обозначают понятием «генезис». Условия, в которых образуются минералы в земной коре, отличаются большим разнообразием и сложностью. Различают три основных процесса минералообразования, три основных типа генезиса: *эндогенный, экзогенный и метаморфический.*

**1.1 Эндогенный процесс**

***Эндогенный процесс*** связан с условиями существования глубинных слоёв земной коры. Минералы формируются из магмы – силикатного огненно – жидкого расплава. В целом эндогенный процесс можно разделить на три вида минералообразования:

1. Магмагенный
2. Гидротермальный
3. Пневматолитовый

Магмагенное образование минералов связано непосредственно с магмой. По мере понижения температуры магмы при подъёме её к поверхности Земли возникают:

* Дифференциация расплава
* Кристаллизация и затвердение.

Всё это происходит при наличии в расплаве и окружающих породах высоких температур и давления. Таким путём образуется около 370 минералов, это главным образом силикаты полевых шпатов. Слюд, а также некоторые рудные минералы.

Гидротермальное образование минералов: при остывании магмы образуется ювенильная (магматическая) вода, чрезвычайно насыщенная различными компонентами. Эти водные растворы растекаются по трещинам пород. Окружающих массив остывающей магмы при постепенно снижающихся температурах и давлении, что приводит к последовательному осаждению из растворов различных минералов. Таким путём образуются кальцит, барит, флюорит, самородные элементы (серебро, золото, ртуть), сульфиды (пирит) и другие.

Пневматолическое образование минералов: при остывании магмы идёт бурное выделение газовых компонентов, таких. Как сероводород H2S, фтористый водород HF, а также выпадают бор В, фосфор Р, сера S и другие. Далее в условиях более низких температур они образуют, иногда минуя жидкое состояние, кристаллические минералы: самородную серу, боросодержащие минералы и некоторые другие.

Эндогенные минералы являются породообразующими в магматических горных породах. Много их входит и в состав горных осадочных пород, куда они попадают после разрушения магматических горных пород в процессе выветривания.

**1.2 Экзогенный процесс**

***Экзогенный процесс*** образования минералов свойствен поверхности и самой верхней части земной коры. Минералы здесь образуются как в континентальных, так и в морских условиях, в тесном контакте и взаимодействии между собой земной коры, атмосферы, гидросферы и биосферы. В сложных процессах минералообразования принимают участие кислород, углекислота из воздуха атмосферы, различного состава водные растворы, живые растительные и животные организмы, их остатки и продукты жизнедеятельности, колебания температур, солнечная энергия.

Многообразие условий в экзогенном процессе можно разделить на три основных вида минералообразования:

1. Разрушение одних и создание других минералов
2. Выпадение из водных растворов
3. Биогенное формирование

*Первый вид* – разрушение одних и создание других минералов происходит на поверхности земной коры в результате процесса выветривания. Магматические минералы, как и магматические горные породы, на поверхности Земли в течение миллионов лет, т.е. в пределах геологического времени, распадаются на составные части , и из продуктов их разрушения формируются новые минералы, устойчивые в данных условиях. Характерными для таких условий являются глинистые минералы, которые широко распространены на земной поверхности, а также минералы, относящиеся к оксидам, карбонатам и сульфатам. В качестве примера можно назвать следующие минералы: из глинистых – каолинит Al4 [Si4O10] (OH)8; оксидов – кварц; карбонатов – кальцит; сульфатов – гипс.

*Второй вид* – выпадение минералов из водных растворов (моря, океаны, озера, реки, подземные воды и вновь созданные водохранилища). В образовании минералов исключительная роль принадлежит воде. Водный раствор служит минералообразующей средой, поэтому воду иногда образно называют универсальным катализатором.

Проблема воды в минералах – важная составная часть общей проблемы формирования в эволюции вещества земной коры во времени и пространстве. Диапазон минералообразования огромен – от гигантских залежей галита, гипса, боратов. Возникших в неглубоких водоёмах, до крохотных кристаллов на поверхности окисляющихся руд и громадных подземных пещер с гипсовыми и кальцитовыми сталактитами и сталагмитами, массивными колоннами. Натечные образования делают пещеры очень красивыми.

Все природные воды содержат в растворённом виде соли, иногда в очень большом количестве, вплоть до полного насыщения. Так, в воде океанов присутствуют хлориды и сульфаты натрия, калия, магния, кальция (до 35 г\л), в соляных озёрах – хлориды и сульфаты магния и частично натрия и калия, в речной, озёрной воде и водохранилищах – в основном углекислые соли.

Выпадение солей из растворов происходит в периоды интенсивного испарения воды, а также при температурных изменениях в водном растворе. Таким путём формируются минералы: гипс CaSO4\*2 H2O, галит NaCl, мирабилит Na2SO4 \*10 H2O.

Минералы, рождающиеся в водной среде (или за счёт водной среды), имеют различную деятельность жизни. Это зависит от условий их обитания. Образуясь в водной среде и попав в сухие условия, они могут сохраняться многие годы. Попав снова в водную среду, они растворяются, но в последствии могут вновь родиться, как минералы, но при этом утрачивают первоначальные признаки и приобретают новые.

Минералы, которые быстро рождаются в водной среде и также легко растворяются в ней, называют сезонными. Этим термином подчёркивается их недолговечность, временное бытие.

Среди сезонных минералов можно выделить следующие минеральные виды:

1. Связанные с осаждением вещества из холодных и термальных водных растворов
2. Являющиеся следствием реакций замещения в сухом виде
3. Сублимированные (путём возгонки) вещества, переходящие при нагревании непосредственно из твёрдого в газообразное состояние.

В природе преобладают первые. Это преимущественно сульфаты железа и алюминия. В их структуре вода присутствует как в молекулярной форме, так и в виде гидроксильных групп. Обилие молекулярной воды предопределяет неустойчивость этих минералов вследствие обезвоживания даже при комнатных температурах.

В состав большинства сезонных минералов входит сера, которая даёт ряд соединений с кислородом, водородом, металлами. Среди сезонных минералов красивые кристаллы достаточно редки, исключение составляет сера. В других случаях сезонные минералы представлены рыхлыми, зернистыми или порошковыми массами. Нередки случаи, когда они имеют форму нитевидных кристаллов – тонких волосоподобных кристаллов, вытянутых вдоль одной из кристаллографических солей.

*Третий вид* минералообразования – биогенное формирование. Минералы формируются в процессе жизнедеятельности животных и растительных организмов, особенно обильно населяющих мелководные участки морей и других водоёмов. Например, морские водоросли и простейшие морские организмы поглощают углекислый кальций и при отмирании оставляют минеральные накопления в виде кальцита CaCO3 и арагонита CaCO3. Диатомовые водоросли, морские губки используют для своих скелетов кремнезём. Таким же путём возникает минерал опал. Морские, а иногда речные или озёрные моллюски в своих раковинах создают жемчуг (минерал кальцит с примесью органического вещества с изумительно красивой игрой цветов в радужных тонах). Железопоглощающие бактерии создают накопления гидроксида железа (минерал – лимонит – источник формирования бурых железняков).

**1.3 Метаморфический процесс**

***Метаморфический процесс***: минералы эндогенного и экзогенного генезиса на некоторой глубине в земной коре в какой – то период времени могут попасть под воздействие повышенных давлений, температур (как правило, не выше температуры их плавления), под влиянием горячих вод и газов. Возникают новые термодинамические условия, не свойственные условиям существования этих минералов.

Минералы в новых условиях начинают видоизменяться: одни разрушаются, другие перекристаллизовываются, третьи дают новые минеральные образования. Так возникают метаморфические минералы, в большинстве силикатного состава.

Примером могут служить минералы – кварц, тальк, хлорит.

**1.4 Парагенезис**

***Парагенезис*** (от греч. «пара» - возле, подле), или природная ассоциация, - это совместное нахождение минералов в природе. Обусловленное общностью процесса их образования при сходных физико-химических и геологических условиях. Минералы находятся в горных породах и месторождениях в виде комплексов, взаимосвязанных единым процессом образования. Эти комплексы выдерживаются с большим постоянством.

Несомненно, что парагенетические ассоциации отражают рассмотренную нами последовательность выделения кристаллических фаз сначала из магматического расплава, затем из пегматитового остатка, газов и растворов, а также осаждения минералов из водных бассейнов на земной поверхности.

В хромитовых месторождениях Южного Урала, имеющих магматическое происхождение, встречаются также оливин и платина. Для Дашкесанского контактного месторождения на Кавказе характерны магнетит, пирит, халькопирит. В пегматитовых месторождениях Свердловского района наблюдается парагенезис дымчатого кварца, ортоклаза, топаза, турмалина. Подобные сообщества минералов находят и во многих других районах земного шара со сходными условиями образования. Садонское месторождение на Кавказе серебро – свинцово – цинковое. Уже давно известно, что минералы серебра, свинца и цинка особенно часто встречаются совместно (например, Алтай). Эта весьма характерная тесная ассоциация получила название полиметаллических руд.

Соликамское месторождение солей включает галит, сильвин, гипс. Подобные же минералы известны в других местах распространения химических осадков.

Парагенетические связи помогают при поиске полезных ископаемых. Понятно, что при поисках хромита и платины необходимо исследовать магматические породы; руды свинца, серебра, цинка надо искать в гидротермальных жилах; руды олова, вольфрама, золота – среди кислых магматических пород (гранитов). Коренное золото ищут преимущественно в кварцевых жилах. Знание парагенезиса минералов облегчает задачу поисковиков полезных ископаемых по их спутникам. Например, спутник алмаза – пироп – помог открытию коренных месторождений алмазов в Якутии.

**2. методы выращивания кристаллов**

В зависимости от фазы, из которой выращивают кристалл, различают четыре метода приготовления кристаллов:

1. Из пара
2. Из жидкой фазы
3. Из гидротермального раствора
4. С помощью реакций в твёрдой фазе

Выращивание кристаллов из газовой фазы

Известны три способа получения кристаллов из газовой фазы: путём сублимации данного вещества, методом химических реакций в газе и химических транспортных реакций. Рассмотрим все эти способы.

**2.1 Сублимация**

Если вещество обладает высоким давлением пара и испаряется без разложения, его кристаллы можно получить методом сублимации. Аппаратурное оформление метода разнообразно: проточные системы с использованием инертного газа – носителя; замкнутые системы (часто это отпаянные кварцевые трубки), как вакуумированные, так и заполненные газом.

Вещество испаряется в зоне a и конденсируется в зоне b, где пар вследствие понижения температуры становится перенасыщенным. Если температурный градиент велик и поток вещества неограничен, то обычно образуется много центров кристаллизации. Ведение затравочного кристалла в таких случаях не эффективно. Все же из многих зародышей, образовавшихся вначале, в процессе роста одни обгоняют другие, так что в результате получается несколько крупных кристаллов на поликристаллическом основании. В таком весьма простом варианте сублимацию использовали для выращивания кристаллов сульфида кадмия, окиси цинка (в проточных и замкнутых системах) и карбида кремния (проточные системы).

Недостаток метода заключается в том, что самые большие кристаллы в процессе роста попадают в горячую зону и дальнейшее их увеличение прекращается. Чтобы избежать этого, контейнер с растущим кристаллом перемещают относительно печи со скоростью, приблизительно равной скорости роста кристалла. Такой метод называют «вытягивание из паровой фазы». Он имеет то дополнительное преимущество, что кристалл растёт при постоянной температуре.

**2.2 Химические реакции в газовой фазе**

В горячей зоне реакционного сосуда может происходить химическая реакция, если вводить туда по отдельности или вместе компоненты кристалла и их летучие соединения. При достаточно высокой температуре этой зоны, когда пар оказывается ненасыщенным относительно образующейся твёрдой фазы, кристаллизация происходит на сравнительно холодных частях системы.

Условия роста напоминают те, о которых уже говорилось выше. Применение рассматриваемого метода можно проследить на примере выращивания кристаллов сульфида кадмия из смеси водорода, кадмия и сероводорода. Легирование достигается добавлением к газу – носителю пара примесного компонента. Таким путём были получены кристаллы сульфида кадмия, легированные следующими компонентами: галлием, индием, серебром, сурьмой, хлором.

Как указывалось, рост кристалла при постоянной температуре и выдвижении растущего кристалла из горячей зоны, по-видимому, обеспечивает возможность получения более однородных и крупных кристаллов. Однако для получения монокристаллов этот метод ещё не применялся.

**2.3 Химические транспортные реакции**

Если давление пара компонентов кристалла мало, то в паровую фазу их часто удаётся перевести в виде летучих соединений.

Из пара, содержащего эти соединения, нужные кристаллы выращивают двумя способами, основанными на смещение равновесия кристалл – пар в зависимости от изменения температуры.

Если соединения при высоких температурах проявляют тенденцию к разложению, то нагревание пара до такой температуры приводит к выделению компонентов кристалла и тем самым делает возможным выращивание кристалла.

Например, кристаллы циркония получают при термическом разложении тетраиодида циркония

ZrI4 (г) → Zr (тв) + 2I2 (г)

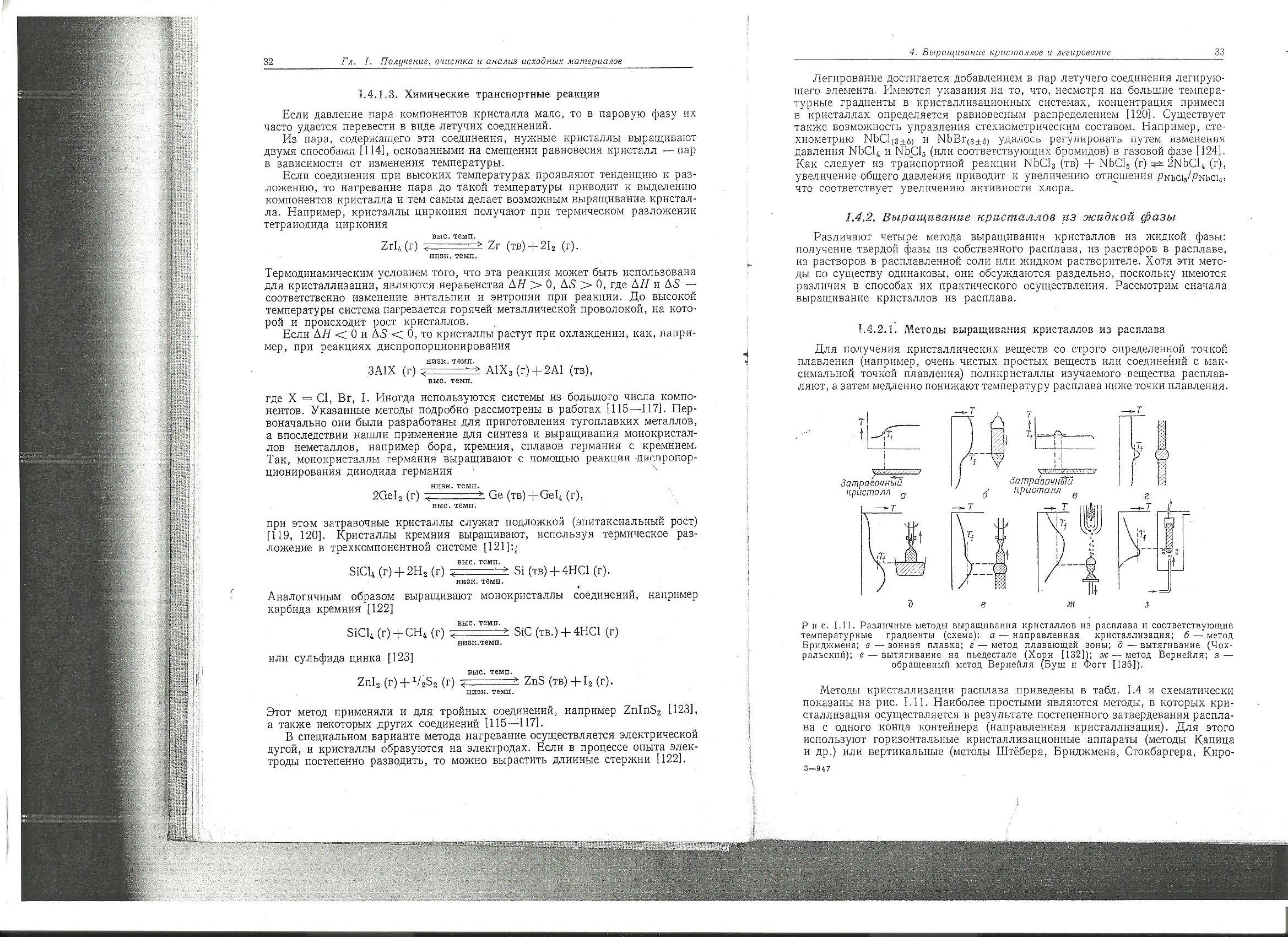
Термодинамическим условием того, что эта реакция может быть использована для кристаллизации, являются неравенства ∆ Н>0, ∆ S<0, где ∆ Н и ∆ S – соответственно изменение энтальпии и энтропии при реакции. До высокой температуры система нагревается горячей металлической проволокой, на которой и происходит рост кристаллов.

**2.4 Выращивание кристаллов из жидкой фазы**

Различают четыре метода выращивание кристаллов из жидкой фазы: получение твёрдой фазы из собственного расплава, из растворов в расплаве, из растворов в расплавленной соли или жидком растворителе. Хотя эти методы по существу одинаковы, они обсуждаются раздельно, поскольку имеются различия в способах их практического осуществления.

**2.5 Методы выращивания кристаллов из расплава**

Для получения кристаллических веществ со строго определенной точкой плавления (например, очень чистых простых веществ или соединений с максимальной точкой плавления) поликристаллы изучаемого вещества расплавляют, а затем медленно понижают температуру расплава ниже точки плавления.



Наиболее простыми являются методы, в которых кристаллизация осуществляется в результате постепенного затвердевания расплава с одного конца контейнера (направленная кристаллизация). Для этого используют горизонтальные кристаллизационные аппараты (методы Капица) или вертикальные (методы Штёбера, Бриджмена, Стокбаргера, Киропулоса). Недостаток этих методов – контакт расплава со стенками контейнера, затрудняющий выращивание монокристалла из – за образования большого количества центров кристаллизации. Это сказывается особенно сильно в том случае, когда расплав хорошо смачивает стенки контейнера. Иногда и хорошо пристающего к стенкам порошка. Например, монокристаллы германия были выращены в кварцевом сосуде, покрытом сажей.

Другой недостаток этого метода (особенно при вертикальном расположении контейнера) – это то, что в кристаллах, охлаждающихся в контейнере, возникают значительные напряжения, которые приводят к появлению дислокаций.

Разработан также метод получения кристаллов, основанный на предварительном плавлении исходного вещества в пламени (метод Вернейля). По этому методу небольшое количество материала расплавляются на вершине керамической подставки водородно-кислородным пламенем. Кристаллизация происходит при непрерывном опускании подставки из горячей зоны и добавлении в расплав через центральный конус горелки новых порций тонко измельченного порошка.

Таким образом, выращивают кристаллы огнеупоров, например окиси алюминия, а с применением вместо горелки индукционного нагрева – кристаллы кремния. В последнем случае составом среды удаётся управлять, что практически невозможно при использовании пламени. Это преимущество сохраняется и в том случае, когда для нагрева используется излучение от угольной дуги. В такой форме метод применяли для выращивания кристаллов двуокиси титана.

Вариант метода Вернейля, в котором горелка расположена снизу, а керамическая подставка сверху, использован Бушем и Фогтом для выращивания сплавов германия с кремнием. В этом случае порошок подаётся снизу на висящую кристаллическую затравку, подплавленную снизу с помощью индукционного нагрева.

В тех случаях, когда без контейнера обойтись нельзя, а материала с подходящими свойствами нет, плавку выполняют в контейнере, состоящем из того же вещества.

Это требует усиленного охлаждения снаружи, чтобы плавилась только центральная часть.

Таким способом кристаллы кремния выращивали из расплава, помещённого в серебряный тигель, изнутри покрытый кремнием, а снаружи охлаждаемый водой. Ферриты выращивались из расплава в контейнере, изготовленном из того же материала и прочно связанном с охлаждаемым водой индукционным кольцом. Кристаллы окиси магния были выращены из расплава, помещённого в форму окиси магния.

**2.6 Выращивание кристаллов из растворов**

Под кристаллизацией из растворов подразумевается рост кристалла соединения, химический состав которого заметно отличается от химического состава исходной жидкой фазы. Растворителями могут быть вода, многокомпонентные водные и неводные растворы, расплавы каких-либо химических соединений. В зависимости от температуры процесса и химической природы растворителя различают процессы выращивания из низкотемпературных водных растворов (при температурах не выше 80-90оС), перегретых водных растворов (гидротермальный метод, температуры до 800оС), солевых расплавов (методы кристаллизации из раствора в расплаве, температуры кристаллизации до 1500оС).

Кристаллизацию из растворов применяют при выращивании веществ, разлагающихся при температурах ниже температуры плавления или имеющих несколько полиморфных модификаций. Рост кристаллов осуществляется при температурах ниже температуры плавления, поэтому в выращенных такими методами кристаллах отсутствуют дефекты, характерные для кристаллов, выращенных из расплава. При выращивании кристаллов из растворов движущей силой процесса является пересыщение, уровень которого характеризует величина переохлаждения DТ.

Кристаллизацию из растворов можно осуществлять за счет изменения температуры раствора, за счет изменения состава раствора, а также использовать кристаллизацию при химической реакции.

При выращивании кристаллов из низкотемпературных водных растворов проводят кристаллизацию путем изменения температуры раствора, пересыщение создается за счет снижения температуры в зоне растущего кристалла. Достигнуть этого можно либо постепенно понижая температуру во всем объеме кристаллизатора, либо создав в кристаллизаторе две зоны с различными температурами. Методом снижения температуры раствора было выращено большое число кристаллов, в том числе сегнетова соль, триглицинсульфат, квасцы и т. д. При использовании методов температурного перепада в кристаллизаторе создают две области с разными температурами. В одной из них происходит растворение вещества, которое всегда находится в избытке в виде твердой фазы, в другой — рост кристалла. Простейшим вариантом является высокий сосуд, в нижней части которого помещается исходное вещество, а в верхней подвешивается затравка. В результате возникает конвекция раствора, обеспечивающая постоянный перенос вещества снизу вверх, в зону роста. В таком оформлении метод температурного перепада применяется при гидротермальном выращивании кристаллов. Методом температурного перепада выращивают, например, кристаллы дигидрофосфата калия и дигидрофосфата аммония (KDP и ADP)Скорость роста кристаллов в таких условиях составляет около 1 мм/сут. Кристаллы весом 400 г растут в течение 1,5-2 месяцев.

При кристаллизации за счет концентрационной конвекции обмен между зонами растворения и роста обеспечивается за счет разности плотностей насыщенного и ненасыщенного раствора. Питающее вещество помещается в верхнюю часть кристаллизатора, а затравка подвешивается внизу. Температура в верхней зоне более высокая, чем в нижней, поэтому тепловая конвекция подавляется. Насыщенный более плотный раствор опускается из верхней камеры в нижнюю, становится пересыщенным и происходит рост кристаллов.

В методе кристаллизации при испарении растворителя пересыщение создается за счет увеличения концентрации растворенного вещества при испарении растворителя до значений, превышающих равновесное. Процесс осуществляется при постоянной температуре в строго изотермических условиях. В присутствии затравочных кристаллов процесс нарастания пересыщения регулируется растущим кристаллом. Скорости кристаллизации очень малы. Процесс выращивания кристаллов таким способом может достигать несколько недель.

Кристаллизация при химической реакции основана на выделении твердых продуктов в процессе взаимодействия растворенных компонентов. Такой способ кристаллизации возможен лишь в том случае, если растворимость получаемого кристалла будет ниже растворимости исходных компонентов. Обычно химические реакции в растворе протекают с достаточно большой скоростью, создаются высокие пересыщения и происходит массовое выделение мелких кристаллов. Ограничение скорости достигается либо использованием слабо растворенных исходных продуктов, либо регулированием скорости поступления веществ в зону реакции.

Кристаллизация при электрохимической реакции может рассматриваться как частный случай кристаллизации путем химической реакции, в которой участвуют электроны. Типичным примером являются выделения металлов в электролитической ванне. Электрокристаллизация в основном используется для осаждения металлов. Этот метод получил развитие при совмещении способа вытягивания кристалла из расплава при одновременном его электролизе (электрохимический способ Чохральского). В этом случае растущий кристалл является одним из электродов, и должен обладать достаточно высокой электропроводностью при температуре выращивания. Этим способом можно выращивать кубические кристаллы натрий-вольфрамовых бронз из расплава.

Разнообразные способы кристаллизации веществ из высокотемпературных водных растворов при высоких давлениях пара раствора объединяют общим термином «гидротермальный способ» выращивания кристаллов. Его отличают: наличие водной среды, температуры выше 100оС и давления выше атмосферного. При гидротермальном методе за счет высоких температур, давлений, введения минерализатора (хорошо растворимое соединение) достигаются условия, позволяющие перевести в растворимое состояние кристаллизуемое вещество и обеспечить необходимо пересыщение раствора и кристаллизацию соединения. Гидротермальный метод позволяет выращивать кристаллы соединений, обладающих высокими температурами плавления при температурах более низких. Например, кристаллы сфалерита ZnS невозможно получить из расплава, так как при 1080оС в них происходит полиморфное превращение в гексагональную модификацию — вюрцит. В гидротермальных условиях рост сфалерита происходит при более низкой (300-500оС) температуре, т. е. в области устойчивой кубической модификации. Методом температурного перепада из гидротермальных растворов можно выращивать кристаллы кварца, рубина, кальцита и т. д. В гидротермальных условиях кристаллы можно растить либо путем синтеза, либо путем перекристаллизации. При этом процесс кристаллы вырастают в результате спонтанной кристаллизации, рекристаллизации, кристаллизации на затравку. Гидротермальная кристаллизация осуществляется при относительно низких температурах, поэтому в выращенных этим методом кристаллах отсутствуют сильные термические напряжения, пластические деформации, такие микродефекты, как блочность и т. д.

Метод выращивания кристаллов из растворов в высокотемпературных расплавах (раствор в расплаве) получил развитие в связи с выращиванием монокристаллов сложных многокомпонентных систем. Используется высокая растворимость тугоплавких соединений в жидких неорганических солях и оксидах. Процесс осуществляется на воздухе при температуре плавления кристаллизуемого вещества. Этот метод был в числе первых, примененных в конце 19 в. для выращивания технически важных кристаллов (для выращивания кристаллов корунда). Его используют для выращивания монокристаллов иттрий-железистого граната, титаната бария и др.

Зонная раствор-расплавная кристаллизация (зонная перекристаллизация градиентом температуры (ЗПГТ) или зонная плавка с растворителем) аналогична зонной плавке и заключается в том, что благодаря температурному градиенту происходит перемещение узкой зоны раствора вдоль образца. На границе между затравочным кристаллом и поликристаллическим слитком вещества предварительно помещают тонкий слой (толщиной порядка 1 мм) твердого вещества, которое будет служить растворителем.

**2.7 Выращивание кристаллов с использованием реакций между веществами в твёрдом состоянии**

Из твёрдой фазы кристаллы можно получить при рекристаллизации поликристаллического материала или при протекании твёрдофазных реакций (например, 2AgI + HgI2→Ag2 HgI4). Метод рекристаллизации обычно используют для получения монокристаллов некоторых металлов. Поликристаллический материал деформируют холодной обработкой и затем отжигают для рекристаллизации в монокристалл. Аналогично зонной плавке некоторые авторы использовали зонную рекристаллизацию. Неметаллы деформировать холодной обработкой часто не удаётся, так как образуются трещины, и поэтому рекристаллизации должна выполняться без этого подготовительного этапа. Таким образом, получены монокристаллы закиси меди.

В другом методе тонкоизмельчённые частицы вещества, подлежащего рекристаллизации, подаются на подогреваемую монокристаллическую подложку из того же или изоморфного ему вещества. Так были получены монокристаллы сложных ферритов. Иногда вместо самого вещества используются твёрдые соединения, при химическом взаимодействии которых образуется нужное вещество. Неудобство обоих методов – очень малая скорость роста, например, слои толщиной порядка 0,1 мм вырастают за 24 часа.

Однако следует подчеркнуть, что реакции в твёрдой Фазе лежат в основе обычных методов приготовления поликристаллических соединений. Например, ферриты получают нагреванием смеси окислов компонентов. Либо легко разлагающихся соединений – гидроокисей, карбонатов и нитратов, которые при разложении дают окислы. Аналогичные методы используют для приготовления люминесцентных материалов.

Твердофазные реакции такого типа подробно исследованы Хедваллом, Яндером и Хюттингом.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

История развития (генезис) горных пород и минералов представляет исключительную ценность при оценке месторождений полезных ископаемых, так как им определяется строение и иногда даже состав полезного ископаемого, условия залегания и нередко мощность месторождения, предопределяются приемы эксплоатации и пр.

В дальнейшем мы должны будем отличать горные породы от минералов. Горные породы представляют собою большие минеральные массы, принимающие существенное участие в строении земной коры, а минералы - это в большинстве небольшие по размерам, физически и химически более или менее однородные продукты, образующиеся в горных породах, главным образом в результате физико-химических процессов.

Само собою разумеется, что не все минералы или горные породы имеют значение полезных ископаемых, многие еще до сих пор не нашли себе применения в народном хозяйстве. Однако мы наблюдаем, что по мере развития наук, особенно химии, металлургии и других, все большее и большее количество минеральных тел земной коры переходит в разряд полезных ископаемых. В конечном счете, одни раньше, другие позже, но все минералы и горные породы найдут себе, то или иное применение в народном хозяйстве, а так называемые «пустые породы» исчезнут. Приведу несколько примеров.

Хорошим примером могут служить так называемые бросовые соли, залегавшие поверх каменной соли. Вначале их не умели использовать и бросали в отвал. Лишь после того как химик Либих показал, что среди бросовых солей имеется минерал сильвин - хлористый калий, представляющий собою ценнейшее удобрительное средство, его месторождения стали всюду искать. Укажу, что США до настоящего времени израсходовали более 30 млн. золотых долларов на мало успешные поиски сильвина в своей стране.

Только после Великой Октябрьской социалистической революции на Кольском полуострове в Хибинских горах были найдены колоссальные залежи апатита, имеющего исключительную ценность в качестве фосфористого удобрения. Минерал этот залегает здесь вместе с нефелином. Была построена обогатительная фабрика, на которой апатит отделяется от нефелина, вначале не находившего себе применения. Но в последнее время, после ряда изысканий Академии наук, нефелин применяется уже в 23 видах промышленности и нисколько не уступает апатиту по своей ценности в народном хозяйстве нашей страны.

Следует отметить, что скопление в земной коре того или другого применяемого в народном хозяйстве полезного ископаемого лишь тогда может быть названо его месторождением, когда разработка последнего экономически выгодна, что, в свою очередь, зависит от целого ряда условий: от процентного содержания полезного элемента в породе, от условий залегания, от наличия дешевых путей сообщения, от климатических условий и многого другого. Конечно, приемы разработки месторождений имеют также большое значение в деле добычи полезного ископаемого. Всякому теперь ясно, что себестоимость тонны руды, добытой кустарными приемами, всегда обходятся дороже, чем в случае применения мощных технических средств, но применение последних требует, чтобы и самое месторождение было достаточно мощным.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. В.П. Ананьев, А.Д. Потапов «Основы геологии, минералогии и петрографии», 2005

2. М.И. Каденская «Руководство к практическим занятиям по минералогии и петрографии», МГЗПИ, 1976

3. Ф. Крегер «Химия несовершенных кристаллов», 1969

4. В.С. Урусов «Теоретическая кристаллохимия», 1987