

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ им. А.П.ВИНОГРАДОВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

(ИГХ СО РАН)

УДК 535.343.2

Рег. № 121051300032-0

Номер проекта № 0284-2021-0004

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИГХ СО РАН,

Д.Г.-М.Н.

А.Б.Перепелов

«24» января 2025 г.



ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ
по теме:
МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ РАДИАЦИОННЫХ
ДЕТЕКТОРОВ, ЛЮМИНОФОРОВ И ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ
(промежуточный)

Приоритетное направление 1.5.3. Минералогия и петрология.
1.5.3.2. Экспериментальная минералогия и петрология

Протокол ученого совета ИГХ СО РАН

№ 1 от 23.01.2025

Руководитель проекта
д.ф.-м.н. профессор

А.И. Непомнящих

20.01.2025

Иркутск 2024

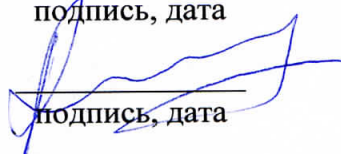
СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Г.н.с., доктор физико-математических наук, профессор

 20.01.2025
подпись, дата

А.И. Непомнящих
(введение, заключение, 1.9; 4)

Г.н.с., доктор физико-математических наук


подпись, дата

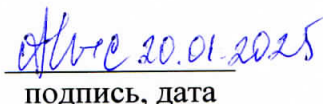
Е.А. Раджабов
1.4; 1.5

В.н.с., доктор физико-математических наук

А.В.Егранов

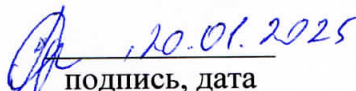
(1.1)

С.н.с., кандидат физико-математических наук

 20.01.2025
подпись, дата

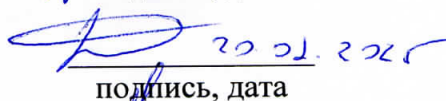
А.С.Мысовский
(2.4)

С.н.с., кандидат физико-математических наук

 20.01.2025
подпись, дата

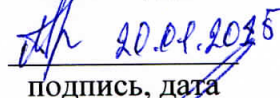
А.С. Мясникова
(2.2, 4.1.3)

С.н.с., кандидат физико-математических наук

 20.01.2025
подпись, дата

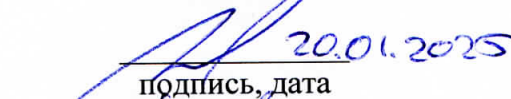
Р.Ю.Шендрик
(1.3;1.7; 1.8; 3.4)

С.н.с., кандидат геолого-минералогических наук

 20.01.2025
подпись, дата

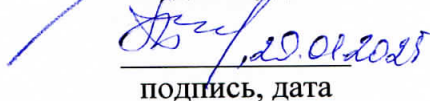
А.М. Федоров
(3)

С.н.с., кандидат физико-математических наук

 20.01.2025
подпись, дата

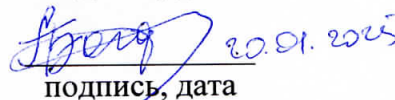
А.А.Шалаев
(4.2.2)

С.н.с., кандидат физико-математических наук

 20.01.2025
подпись, дата

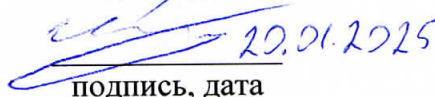
Т.Ю. Гармышева
(1.1; 1.9.1; 4.2.2)

С.н.с., кандидат физико-математических наук

 20.01.2025
подпись, дата

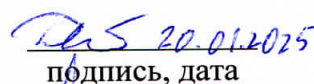
А.И.Богданов
(2.3; 2.5)

С.н.с., кандидат физико-математических наук

 20.01.2025
подпись, дата

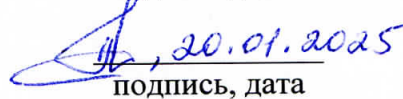
А.П.Жабоедов
(4.1; 4.2.1)

С.н.с., кандидат физико-математических наук

 20.01.2025
подпись, дата

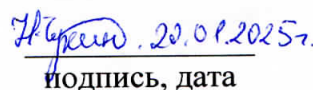
Д.О.Софич
(1.2; 1.3;1.6)

Н.с.,кандидат физико-математических наук

 20.01.2025
подпись, дата

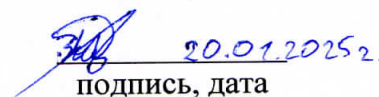
Р.В.Пресняков
(1.9.1)

Н.с.,кандидат физико-математических наук

 20.01.2025
подпись, дата

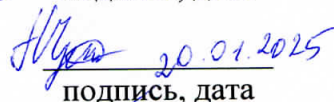
Н.Г.Чуклина
(2.3)

М.н.с.

 20.01.2025
подпись, дата

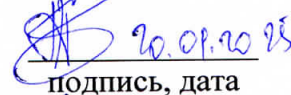
М.Д. Зимин
(3.4; 3.5;3.6)

М.н.с.

 20.01.2025
подпись, дата

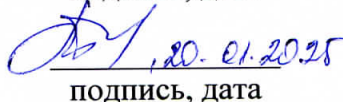
А.Г.Чуешова
(4.3)

М.н.с.

 20.01.2025
подпись, дата

А.С.Паклин
(4.2.1)

Нормоконтроль

 20.01.2025
подпись, дата

Т. Ю. Гармышева

РЕФЕРАТ

Отчет 78 с., 44 рис., 17 табл., 52 источн., 2 прил.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, СЦИНТИЛЛЯТОРЫ, КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, КВАРЦИТЫ, КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО, КРЕМНИЙ

На модернизированной установке СЗВН-20-2 была отработана технология выращивания монокристаллов CeF_3 . В результате удалось вырастить кристаллы, удовлетворяющие требованиям к магнитооптическим затворам. Продолжены исследования зарядовой устойчивости редкоземельных ионов и ионов переходных металлов в кристаллах типа флюорита. Смешанные фториды CaSrF_4 дают умеренный прирост эффективности апконверсии по сравнению с имеющимися фторидами CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 с примесями Ho-Yb . Наибольший выход апконверсии при возбуждении 980 нм показал фторид $\text{SrF}_2\text{-3\%ErF}_3\text{-5\%YbF}_3$. Обнаружены узкие полосы в спектрах возбуждения в ВУФ области спектра в кристаллах CaF_2 , активированных ионами Gd^{3+} и Yb^{3+} , связанные с 4f-5d переходами в Gd^{3+} . Установлен механизм радиационного дефектообразования в минералах группы скаполита из ряда мейонит ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{CO}_3$) – мариалит ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$). Разнообразие окраски данных минералов от пурпурного до темно-синего обусловлено различным соотношением между электронными ловушками – F-центрами (вакансия хлора реже фтора, захватившая электрон) и дырочными центрами - карбонатными анион-радикалом $(\text{CO}_3)^{\bullet-}$. На основе квантово-химических расчетов установлена возможность существования быстрой остожно-остовной люминесценции в кристаллах CaSrBaF_6 , активированных ионами Cd^{2+} , Y^{3+} . Разработаны два метода обогащения фтористого лития на основе вакуумной дистилляции и химической обработки с переводом фторида в гидрофторид лития. Оба метода реализованы в опытном участке ИГХ СО РАН. Применение этих методов позволяет использовать не только различные марки фтористого лития, но также перерабатывать отходы производства детекторов ДТГ-4. На основе обобщения геологических, минералогических, петрографических и геохимических данных по разновидностям кварцитов Восточного Саяна предложена модель динамометаморфогенного преобразования исходной кремнистой пачки в результате коллизии пород океанического бассейна и Дунжугурской островной дуги на окраину Гарганского континента. Получены образцы высококачественного кварцевого стекла с высоким светопропусканием в широкой области спектра, характеристики которого соответствуют параметрам так называемого «сухого» стекла марки КИ и легированного кварцевого стекла церием и титаном. Показана более высокая устойчивость к кристаллизации стекол, полученных на основе суперкварцитов Восточного Саяна по сравнению с гранулированным кварцем месторождения Кыштым.

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ	2
РЕФЕРАТ	3
СОДЕРЖАНИЕ.....	4
ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1 Радиационные и фототермические процессы в ионных кристаллах.....	7
1.1 Зарядовая устойчивость примесных ионов кадмия и цинка в кристаллах.....	7
1.2 Автоматизация ростовой установки СЗВН-20-2	9
1.3 Выращивание монокристаллов фторида церия.....	9
1.4 Апконверсия в смешанных фторидах.	10
1.5 Аномальная люминесценция Sm^{2+} в кристаллах LaF_3	12
1.6 Спектроскопические свойства $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4)_4$ ($x = 0.00\text{--}1.00$).....	14
1.7 Многофононная $5d \rightarrow 4f$ релаксация "тяжелых" лантаноидов	16
1.8 Механизмы радиационного дефектообразования в микропористых материалах ..	18
1.9 Термолюминесцентные монокристаллические детекторы	19
1.9.1 Вакуумная дистилляция фтористого лития	20
1.9.2 Химическое обогащение фтористого лития	24
2 Квантово-химические исследования твердотельных материалов	27
2.1 Электронная структура и оптические свойства ионов Sm в кристаллах галоидов щелочноземельных металлов.	27
2.2 Квантово-химические расчеты зонной структуры кристаллов	28
2.3 Дипольные центры во фториде лантана.....	29
2.4 Неэмпирический метод встроенного кластера.....	31
2.5 Расчет энергии уровней трехвалентных ионов "тяжелых" лантаноидов.....	31
3 Высокочистое кварцевое сырье Восточной Сибири.....	34
3.1 Динамометаморфогенная модель образования кварцитов Восточного Саяна	34
3.2 Сравнение моделей образования кварцитов Восточного Саяна.....	37
3.3 Месторождение гора кварцевая	41
3.4 Перераспределение воды в жильном кварце при прогрессирующей деформации ..	46
3.5 Спектры комбинационного рассеяния флюидных включений в кварце	47
3.6 Гранулометрический анализ зёрен в шлифах хребта Борщовочный.	49
4 Оптическое кварцевое стекло и мультикремний для солнечной энергетики.....	52
4.1 Кварцевые концентраты	52
4.1.1 Плавление кварцевого сырья различного генезиса.....	55
4.2 Кварцевое стекло.....	57
4.2.1 Кристаллизация кварцевого стекла	57
4.2.2 Легированное кварцевое стекло.....	60
4.3 Мультикристаллический кремний.....	62
Заключение.....	67
Список использованных источников.....	71
Приложение А.....	76
Приложение Б	78

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем отчете применяют следующие определения, сокращения и обозначения:

Σ - период совпадающих узлов (атомов) в решётках образующих МЗГ зёрен

BHNLYP — гибридный функционал плотности, отличается от известного функционала

B3LYP вкладом обменной энергии Хартри-Фока, составляющим 50%. Включает также обменную поправку B88 (Becke) и корреляционный функционал LYP (Lee-Yang-Parr)

CASSCF — метод полного наложения конфигураций в пространстве активных орбиталей (complete active space self consistent field)

DFT — теория функционала плотности (density functional theory)

DFT+U — приближенный метод в расчетах по функционалу плотности, позволяющий скорректировать степень локализации электронных состояний для атомных оболочек

EBSD/ДОПЭ – Electron Back-Scattered Diffraction/Дифракция обратно-рассеянных электронов

F-центр — собственный дефект в ионных кристаллах, представляет собой анионную вакансию с захваченным электроном

GGA — обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation)

GW и GW0 — приближения в теории функционала плотности, используемые для расчета спектра возбужденных состояний системы

K-сетка — набор векторов обратного пространства кристалла в пределах первой зоны Бриллюэна, используемый для моделирования заселенности состояний кристалла в расчетах по методам DFT в периодической модели

LBIC/EBIC – Light/Electron Beam Induced Current (методы наведенного тока, индуцированного лазером/электронами)

LDA — приближение локальной плотности (local density approximation)

PBE — один из распространенных функционалов плотности в обобщенном градиентном приближении, назван по фамилиям авторов (Perdew-Burke-Erzenhov)

PBE+U — метод DFT+U применительно к функционалу PBE

PBESol — функционал плотности в обобщенном градиентном приближении на основе функционала PBE, оптимизированный для расчета твердых тел

PZT — твердый раствор материалов PZ (PbZrO₃) и PT (PbTiO₃)

Vk-центр — автолокализованная дырка в ионных кристаллах

АЛЭ — автолокализованный экситон

МЗГ – межзёренные границы

PCU – решётка совпадающих узлов

СТЭМ – сканирующая трансмиссионная электронная микроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность решаемых в проекте проблем определяется необходимостью поиска и создания новых эффективных функциональных материалов и технологий их получения для решения насущных задач в области детекторов ионизирующего излучения, люминофоров, термостойкой кварцевой керамики. Для этого предполагается получение и детальное исследование кристаллических материалов содержащих ионы щелочноземельных материалов и галогенов, а также кварцевых концентраторов и оптических кварцевых стекол

Основной целью проекта является поиск новых высокоэффективных материалов для создания детекторов ионизирующего излучения, люминофоров в синей и ультрафиолетовой области спектра, апконверсионных преобразователей инфракрасного излучения в видимое, радиопрозрачной термостойкой кварцевой керамики для высокоскоростных летательных аппаратов, оптически однородного и легированного кварцевого стекла для силовой оптики.

Для достижения цели проекта в 2024 году решались следующие основные задачи:

Установить механизмы многофононной релаксации и апконверсионных переходов "тяжелых" лантаноидов во фторидных кристаллах в результате измерения температурных зависимостей свечения.

Исследовать зарядовую устойчивость редкоземельных ионов и ионов переходных металлов в кристаллах типа флюорита (устойчивость Cd^+ и Zn^+ ионов).

Рассчитать энергии уровней и интенсивности переходов трехвалентных ионов "тяжелых" лантаноидов в кристаллах фторидов CaF_2 , SrF_2 и сравнить с экспериментальными значениями.

Провести палеогеографическую и геодинамическую реконструкции осадконакопления и преобразования пород чехла Гарганской глыбы и исследования кварцевых тел Еравнинско-Заганского сегмента юго-восточного складчатого обрамления Сибирской платформы.

Разработать технологию получения «сухого» кварцевого стекла марки КИ и легированного кварцевого стекла для ламп накачки мощных лазеров. Выяснить причины электрической активности межзеренных границ

1 РАДИАЦИОННЫЕ И ФОТОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

1.1 Зарядовая устойчивость примесных ионов кадмия и цинка в кристаллах

В работе исследовалась температурная устойчивость Cd^+ и Zn^+ центров, имеющих различное ближайшее окружение в основном в кристаллах фтористого кальция. Приведены результаты различных оптических и термических преобразований этих центров.

Радиационное окрашивание при низкой температуре создает в кристаллах щёлочноземельных фторидов, активированных двухвалентными ионами кадмия, $\text{Cd}^+(\text{O}_\text{h})$ в кубическом окружении и анионные вакансии, расположенные, по-видимому, поблизости, но, однако не в ближайшем окружении, так как F-центры из этих анионных вакансий не образуются. При этом в беспримесных кристаллах анионные вакансии также не создаются. При нагревании анионные вакансии присоединяются к Cd^+ ионам, образуя $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ центры [1]. В работах [2,3] предполагалось, что образование анионных вакансий связано с более эффективным разделением собственных пар в электрических полях, создаваемых избыточным зарядом примеси. То есть радиационное образование $\text{Cd}^+(\text{O}_\text{h})$ ионов в кубическом окружении и анионных вакансий коррелировано между собой. По-видимому, с корреляцией между дефектами Cd^+ и анионной вакансией связано и образование $\text{Cd}^+(\text{O}_\text{h})$ центров при фотообесцвечивании $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ центров при температуре 7 К (рисунок 1).

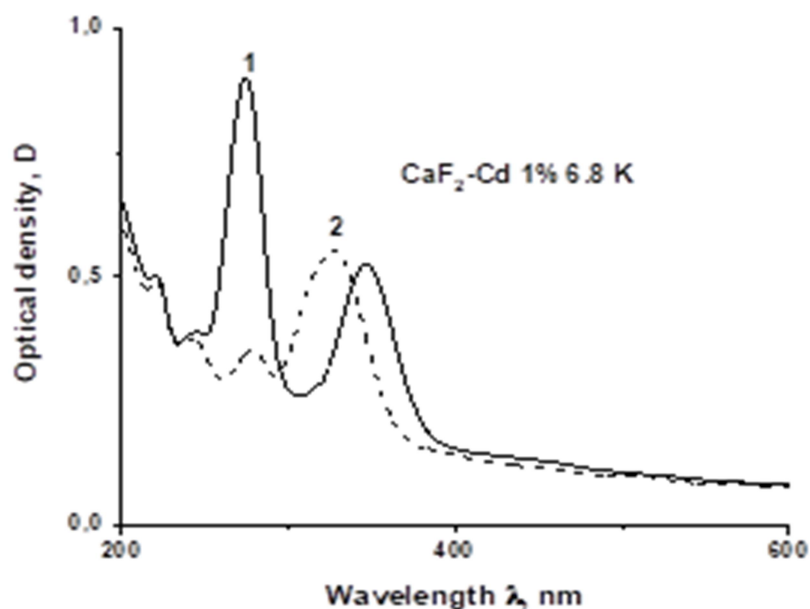


Рисунок 1 – Спектры поглощения при 6.8 К кристаллов CaF_2 - 1% Cd, облученных рентгеновским излучением при комнатной температуре (1), с последующим обесцвечиванием (254 nm) ртутной лампой низкого давления при 6.8 К (2)

Обесцвечивание $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ центров при 7 К происходит только при освещении в высокоэнергетическую полосу поглощения 274 nm (4.52 eV). При освещении в низкоэнергетическую полосу поглощения 347 nm (3.57 eV) изменений в полосах поглощения не происходит. Можно полагать, что при освещении в высокоэнергетическую полосу поглощения происходит освобождение электрона в зону проводимости.

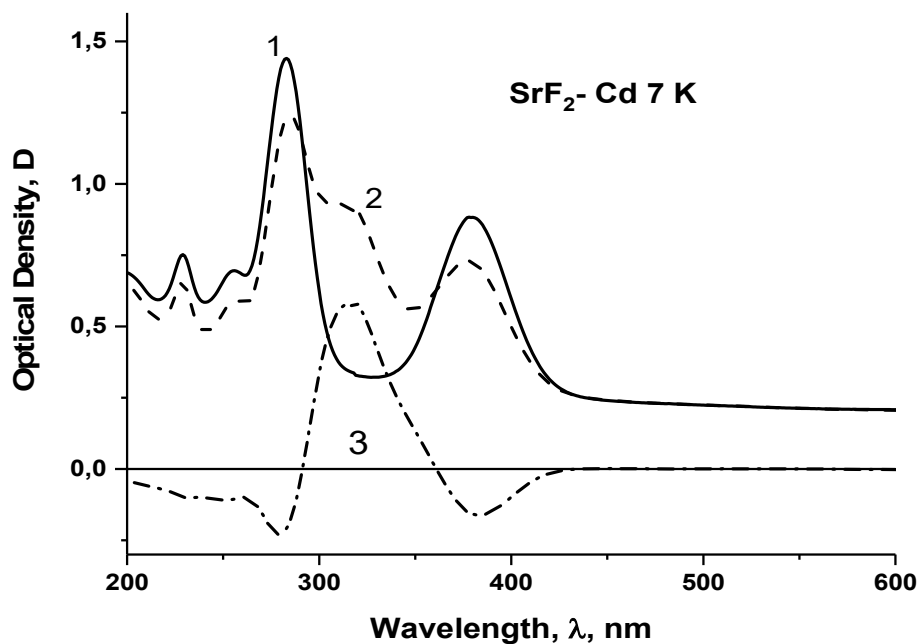


Рисунок 2 – Спектры поглощения при 7 К кристаллов $\text{SrF}_2\text{-Cd}$, облученных рентгеновским излучением при комнатной температуре (1), с последующим обесцвечиванием (254 nm) ртутной лампой низкого давления при 7 К (2). Разностная кривая (3)

В кристаллах $\text{SrF}_2\text{-Cd}$ также наблюдается такой эффект (рисунок 2), но с меньшей эффективностью. Устойчивость $\text{Cd}^+(\text{O}_h)$ центров при низкой температуре и термическое разрушение их при комнатной в кристаллах CaF_2 и SrF_2 указывает на то, что основное состояние центра расположено близко к зоне проводимости, в то время как в кристаллах BaF_2 оно расположено значительно ниже.

В кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , активированных ионами Zn, в результате облучения образуются схожие центры окраски с теми, что наблюдались в кристаллах, активированных ионов Cd^{2+} . Анализ кристаллов методом атомно-эмиссионной спектроскопии показывает значительную концентрацию цинка и отсутствие кадмия в выращенных кристаллах. Таким образом, можно предположить, что в кристаллах, активированных Zn, природа переходов в радиационно-наведённых центрах Zn^+ такая же, как и в $\text{Cd}^+(\text{O}_h)$.

Таким образом, присоединение анионной вакансии к иону Cd^+ или Zn^+ повышает его температурную устойчивость в кристалле.

1.2 Автоматизация ростовой установки СЗВН-20-2

После проведения в прошлом году модернизации установки для выращивания монокристаллов высокой степени оптической однородности были произведены работы по доводке программного алгоритма контроллера, произведена тонкая настройка ПИД регулятора температуры, устранены мелкие ошибки в части скриптов пользовательского интерфейса SCADA системы. Все наработки по модернизации ростовой установки надлежащим образом сгруппированы и оформлены для дальнейшего применения при модернизации других установок схожего типа. Проект является достаточно гибким и универсальным для использования в установках с различной комплектацией движущихся частей и нагревательных элементов.

1.3 Выращивание монокристаллов фторида церия

На модернизированной установке была отработана технология выращивания экспериментальных монокристаллов CeF_3 методом Бриджмена в графитовом тигле. Отработаны алгоритмы сушки сырья, роста и отжига монокристаллов. Полученные монокристаллы демонстрируют минимальные искажения кристаллической решетки и отличную повторяемость от роста к росту. Автоматические режимы позволяют проводить рост с минимальным участием оператора, экономят ресурс установки и электроэнергию, также, обеспечивают повторяемость результатов.

Во время отработки режимов роста было замечено, что пары фторида церия при определенном градиенте температур могут в больших количествах осаждаться на верхней крышке тигля (рисунок 3).



Рисунок 3 – Фотография, сверху – вниз: крышка тигля, CeF_3 , конденсат, часть були кристаллизованного фторида церия

Измерение спектра люминесценции при возбуждении 270 нм кристаллизованной булы и осажденного из паровой фазы материала (далее - конденсат) показало, что доля примесных кислородных центров в конденсате значительно меньше, чем в исходной буле (рисунок 4).

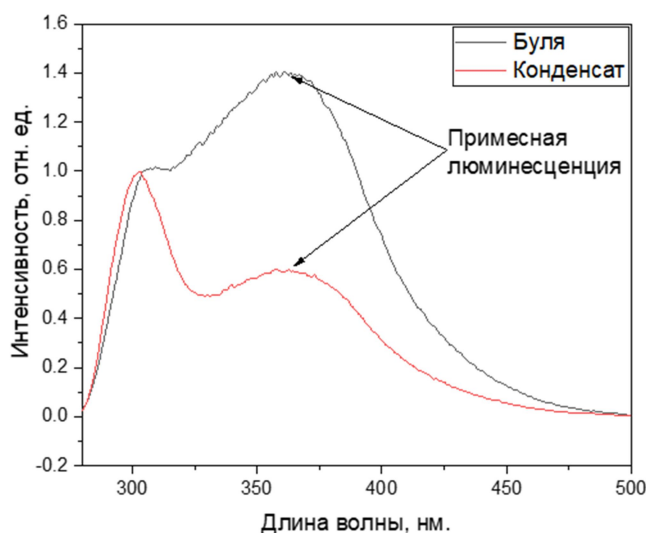


Рисунок 4 – Спектры люминесценции булы и конденсата CeF_3 при возбуждении 270 нм.

Работ по дистилляции фторида церия до сих пор не проводилось. Это открывает возможности получения монокристаллов с очень высокой чистотой, пригодных для применения в качестве магнитооптических затворов в лазерах высокой и очень высокой мощности, где крайне важна чистота кристалла.

1.4 Апконверсия в смешанных фторидах.

Кристаллы (твердые растворы) состава $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_4$ и CaSrBaF_6 являются малоизученными оптическими материалами, прозрачным в среднем ИК-, видимом и УФ-диапазонах. Смешанные двух и трехкомпонентные составы щелочноземельных фторидов изучаются в последнее время как возможные лазерные и апконверсионные материалы.

В настоящей работе исследовалась апконверсионная люминесценция кристаллов CaSrBaF_6 и $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$ активированных лантаноидами Er, Ho и Yb.

Ранее было установлено, что в MeF_2 оптимальными примесями для эффективной апконверсии являются пары ионов Ho-Yb (область 800-1000 нм) и Er-Yb (области 800-1200 и 1450-1600 нм) [4, 5]. Эти пары ионов вводились в твердые растворы фторидов Ca, Sr, Ba.

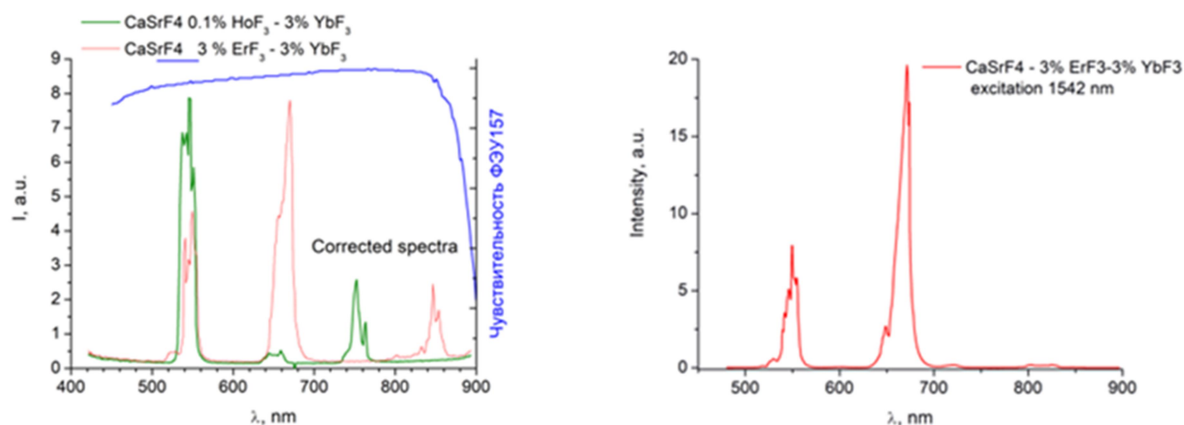


Рисунок 5 – Нормированные спектры апконверсионного излучения $\text{CaSrF}_4\text{-Er-Yb}$ при возбуждении светом 980 нм (слева) и светом 1550 нм (справа) при комнатной температуре

Спектры апконверсионного излучения $\text{CaSrF}_4\text{-Er-Yb}$ существенно различаются при возбуждении светом 980 нм и 1542 нм (см. рисунок 5). По-видимому, это связано с разными механизмами возбуждения Er^{3+} . В первом случае возбуждение передается от соседних ионов Yb^{3+} , во втором случае происходит прямое трехфотонное возбуждение ионов Er^{3+} .

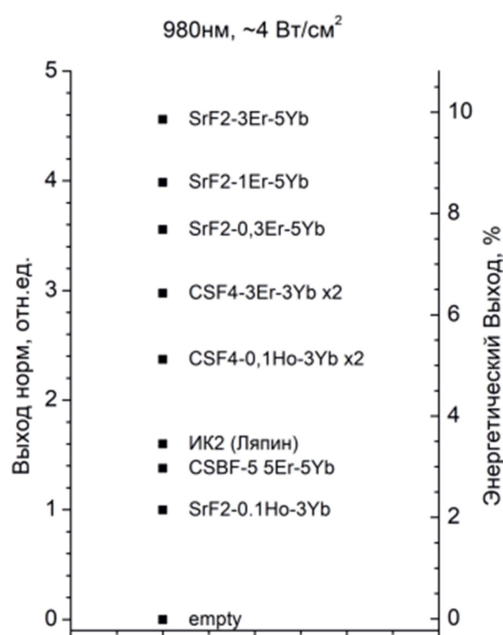


Рисунок 6 – Выход апконверсионного излучения наиболее эффективных фторидов

Выход измерен в интегрирующей сфере с регистрацией полупроводниковым датчиком TSL237 через фильтр СЗС25 (300-750 нм), эффективно отсекающий излучение лазера 980 нм.

Квантовый выход апконверсии в порошковых образцах $\text{SrF}_2\text{-Er-Yb}$ при возбуждении 10 Вт/см^2 равен около 2% [6]. В наших монокристаллах $\text{SrF}_2\text{-Er-Yb}$ энергетический выход равен 9.7% что дает величину квантового выхода около 6% при меньшей мощности возбуждения (рисунок 6).

Смешанные фториды CaSrF_4 дают умеренный прирост эффективности апконверсии по сравнению с имеющимися фторидами CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 с примесями Ho-Yb . Тройные фториды CaSrBaF_6 менее эффективны.

Наибольший выход апконверсии при возбуждении 980 нм показал фторид $\text{SrF}_2\text{-3\%ErF}_3\text{-5\%YbF}_3$.

Для визуализации ИК пучков (свечение 500-700 нм, возбуждение 800-1050 нм) подходит пара Ho-Yb , для расширенного диапазона (возбуждение 800-1050 и 1400-1600 нм) наиболее эффективна пара Er-Yb .

1.5 Аномальная люминесценция Sm^{2+} в кристаллах LaF_3

Помимо нормальной 5d-4f-люминесценции в большинстве материалов, Eu^{2+} , Yb^{2+} в некоторых кристаллах демонстрируют «аномальную» широкополосную люминесценцию с большим стоксовым сдвигом. Для таких лантаноидов возбужденный 5d-уровень попадает в зону проводимости. Люминесценция возникает после перехода из состояний зоны проводимости на 4f-уровень примесного иона лантаноида.

Обнаруженная недавно относительно широкополосная люминесценция Eu^{2+} в LaF_3 с максимумом при 600 нм также представляет собой аномальную люминесценцию [7].

Нами обнаружена широкополосная аномальная люминесценция Sm^{2+} в кристаллах LaF_3 . В спектре поглощения $\text{LaF}_3\text{-Sm}^{2+}$ наблюдались широкая бесструктурная полоса с максимумом около 600 нм и ряд полос при длинах волн менее 500 нм (рисунок 7). Оптические переходы электронов с 4f оболочки ионов самария на 1s-уровень вакансии обуславливают длинноволновую полосу поглощения с максимумом около 580-600 нм, а переходы на уровни 5d-оболочки самария обуславливают коротковолновые полосы поглощения.

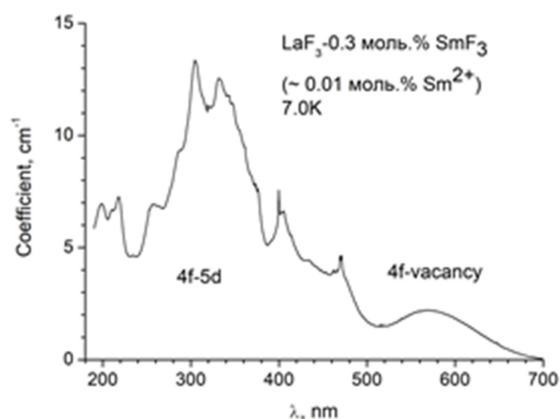


Рисунок 7 – Спектр поглощения $\text{LaF}_3\text{-}0.3\% \text{SmF}_3$ при 7.0 К

Оценочная концентрация Sm^{2+} - 0.01 мол.%. Узкая линия поглощения около 400 нм принадлежит ионам Sm^{3+} , остальные полосы принадлежат Sm^{2+} . Полоса в длинноволновой области принадлежит переходам с Sm^{2+} на соседнюю анионную вакансию. Спектр в коротковолновой области при длинах волн менее 500 нм обусловлен 4f-5d переходами в ионе Sm^{2+} .

При возбуждении в области 4f-5d переходов Sm^{2+} (длины волн менее 500 нм) наблюдался линейчатый спектр свечения 560-960 нм обусловленный переходами 4f-4f в ионах Sm^{2+} $^5\text{D}_{0,1,2} - ^7\text{F}_j$. Помимо этого, при низких температурах появляется широкая бесструктурная полоса люминесценции с максимумом около 1233 нм.

Рисунок 8 – Спектр свечения $\text{LaF}_3\text{-}0.01\% \text{SmF}_3$ при 90К. Штриховой линией показана гауссова кривая с параметрами $N_{\text{max}}=8130 \text{ cm}^{-1}$ полуширина $H=1780 \text{ cm}^{-1}$. Пики при длинах волн менее 1000 нм обусловлены f-f переходами в ионах Sm^{2+}

Форма инфракрасной полосы в кристаллах LaF_3 с примесью 0,01 и 0,1 мол.% SmF_3 одинакова. Инфракрасная полоса наблюдалась при освещении лазерами с длинами волн 405, 450, 536 нм (область 4f-5d переходов в Sm^{2+}). Излучением более длинноволновых лазеров (650, 808, 980 нм) инфракрасная полоса не возбуждалась (рисунок 8).

При нагревании, широкополосное свечение при 1233 нм уменьшалось выше 130 К и исчезало выше 220-250 К. Затухание инфракрасной люминесценции измерено при возбуждении излучением азотного лазера ЛПИ-21 с длиной волны 337 нм. При 90 К затухание широкополосного свечения $\text{LaF}_3\text{-}0.1 \text{ Sm}^{2+}$ и $\text{LaF}_3\text{-}0.01 \text{ Sm}^{2+}$ в интервале 980 - 1070 нм описывается двумя экспонентами с временами 4.5 и 30 мкс. В кристаллах $\text{LaF}_3\text{-Eu}$ времена затухания аномальной люминесценции были 2.2 и 13 мкс при 7.6 К [7], что близко к временам в $\text{LaF}_3\text{-Sm}^{2+}$ (Таблица 1).

Таблица 1- Сравнение полос поглощения (λ_{abs}), свечения (λ_{emis}), времени затухания свечения (τ) и Стоксова сдвига (ΔS) аномальной широкополосной люминесценции в кристаллах $\text{LaF}_3\text{-Eu}^{2+}$ [7] и в $\text{LaF}_3\text{-Sm}^{2+}$

Лантаноид	λ_{abs} , нм	λ_{emis} , нм/ τ , мкс	ΔS , эВ
Eu^{2+}	330	600 / 2,2	1,69
Sm^{2+}	460	1230 / 4,5	1,69

По аналогии с свойствами с аномальной люминесценции в щелочноземельных фторидах и $\text{LaF}_3\text{-Eu}^{2+}$ обнаруженную люминесценцию в $\text{LaF}_3\text{-Sm}^{2+}$ при 1233 нм можно отнести к аномальной люминесценции. Впервые аномальная люминесценция обнаружена для лантаноида Sm^{2+} , для которого одновременно наблюдаются излучательные переходы f-f и переходы с уровней в зоне проводимости на f основной уровень Sm^{2+} .

1.6 Спектроскопические свойства $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4)_4$ ($x = 0.00\text{--}1.00$)

Были проведены спектроскопические исследования серии образцов $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4)_4$ ($x = 0,00\text{--}1,00$), являющиеся перспективными инфракрасными люминофорами. Инфракрасная люминесценция в области 1400 - 1525 нм наблюдается для всего ряда соединений при возбуждении полупроводниковым лазером с длиной волны 808 нм (рисунок 7а). Длина волны лазера частично попадает в полосу поглощения перехода $^3\text{H}_6\text{-}^3\text{F}_4$ ионов тулия, после чего следует излучательный переход $^3\text{H}_4\text{-}^3\text{F}_4$. Полоса $^3\text{H}_4\text{-}^3\text{F}_4$ состоит из четырех штарковских компонент (рисунок 9b), положение и относительная интенсивность которых не меняются в ряду соединений.

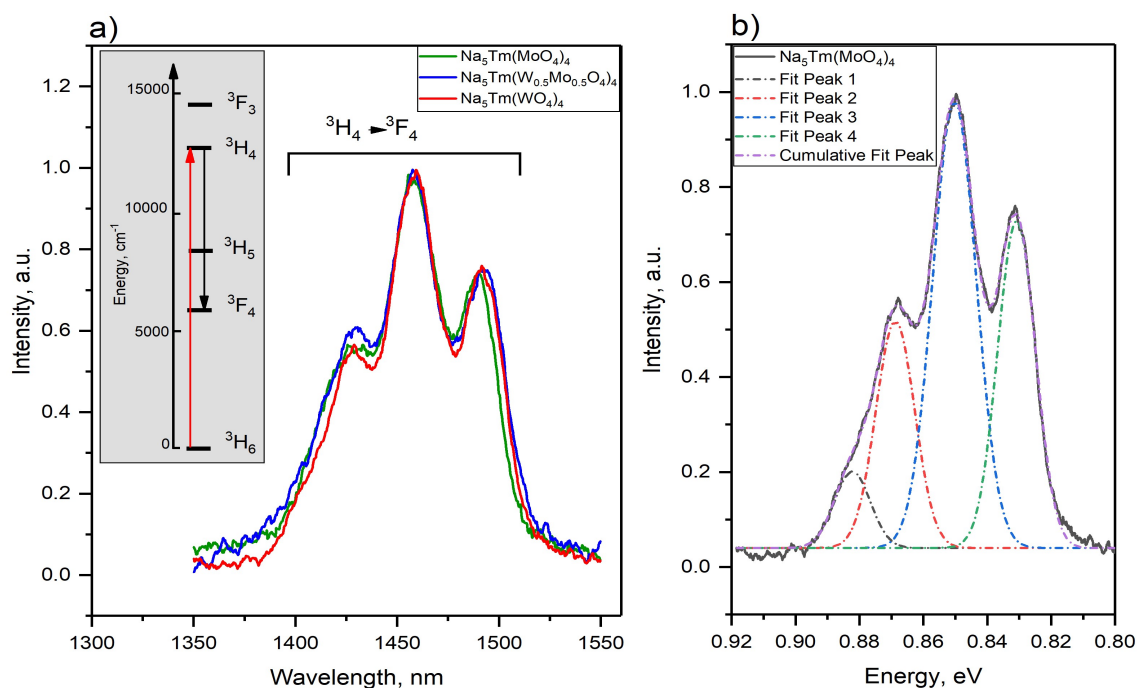


Рисунок 9 – Спектры ИК-люминесценции $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4)_4$ ($x = 0, 0.5, 1$) (электронный переход ${}^3\text{H}_4\text{-}{}^3\text{F}_4$), измеренные при возбуждении лазером 808 нм при 27 °С (а) и аппроксимация спектра люминесценции $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{MoO}_4)_4$ гауссовыми функциями в энергетических координатах (б)

Были измерены спектры люминесценции и построен график зависимости интегральной интенсивности люминесценции для всего ряда соединений $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4)_4$ ($x = 0.00\text{--}1.00$) (рисунок 10).

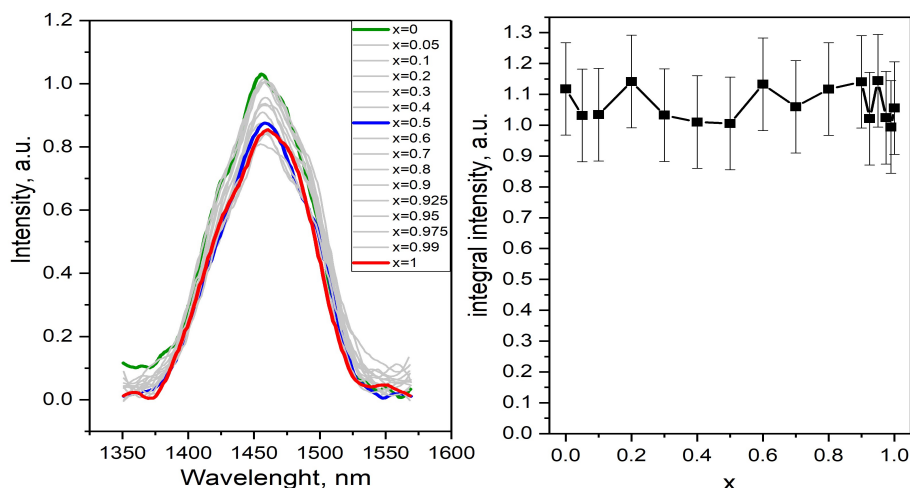


Рисунок 10 – Спектры ИК-люминесценции (а) и кривая концентрационной зависимости (б) для $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4)_4$ ($x = 0.00\text{--}1.00$) (электронный переход ${}^3\text{H}_4\text{-}{}^3\text{F}_4$). Спектры измеряли при возбуждении лазером 808 нм при 27 °С. Спектральное разрешение было уменьшено для увеличения отношения сигнал/шум

Как видно из графиков, при внутрицентровом возбуждении ионов тулия интенсивность люминесценции перехода ${}^3\text{H}_4\text{-}{}^3\text{F}_4$ практически не меняется от образца к

образцу, отклонения на графике находятся в пределах погрешности метода измерений. Таким образом, интенсивность люминесценции при внутрицентровом возбуждении ионов тулия излучением с энергией, меньшей, чем энергия переноса электронного заряда внутри полиэдров $[\text{XO}_4]^{2-}$ практически не зависит от лигандов в данных образцах.

1.7 Многофононная $5d \rightarrow 4f$ релаксация "тяжелых" лантаноидов

Продолжено изучение структуры возбужденных состояний $4f^{n-1}5d^1$ в кристаллах щелочноземельных фторидов. Ранее нами было показано, что при температуре 7 К в спектрах возбуждения и поглощения полосы, связанные с переходами $4f-5d$ в примесных ионах лантаноидов, имеют колебательную структуру. Однако наиболее узкими являются линии, связанные с $4f-5d$ переходами в ионах с нечетным числом электронов в основном $4f$ состоянии: Yb^{3+} , Er^{3+} [8], Dy^{3+} . В данной работе исследовались кристаллы щелочноземельных фторидов, активированных ионами Gd^{3+} совместно с ионами Yb^{3+} . Возбуждение кристаллов проводилось синхротронным излучением в области вакуумного ультрафиолета на синхротроне MAX IV г. Лунд, Швеция на станции FinEstLumi, которая находится на линии FinEstBeams. Параметры линии позволяют измерять спектры возбуждения в области вакуумного ультрафиолета с высокой разрешающей способностью. При возбуждении $4f-5d$ состояний Gd^{3+} и Yb^{3+} , которые находятся в области вакуумного ультрафиолета, наблюдается люминесценция, связанная с $4f-4f$ переходами в ионах лантаноидов. При этом в полосах поглощения Yb^{3+} возбуждается Gd^{3+} и наоборот (рисунок 11).

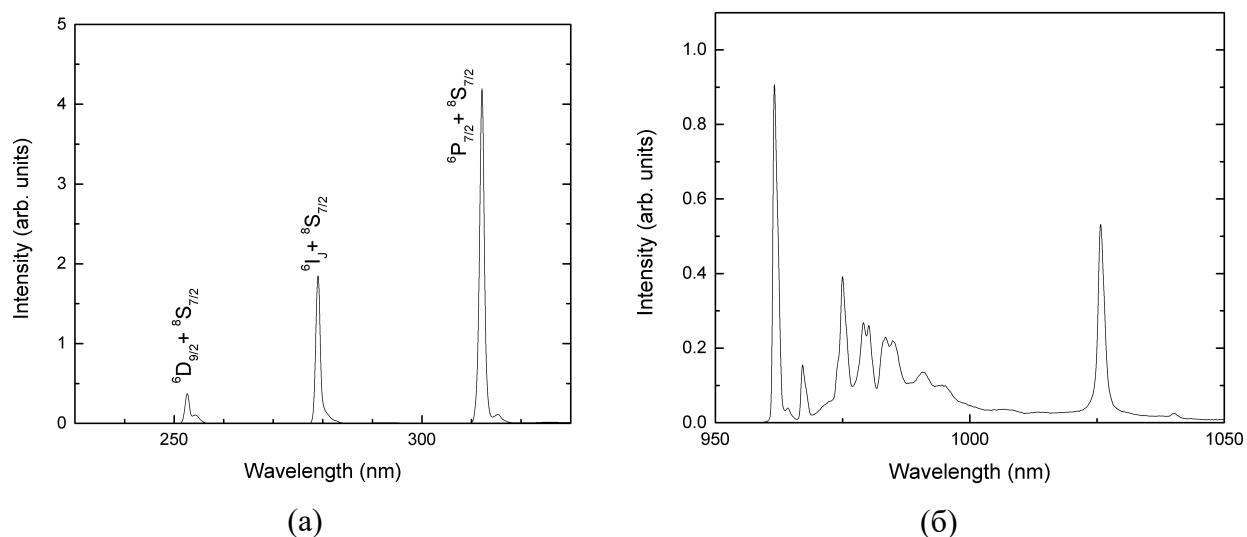


Рисунок 11 – Спектры люминесценции при возбуждении в области 77700 см^{-1} : (а) область $4f-4f$ переходов в ионах Gd^{3+} , область $4f-4f$ переходов в ионах Yb^{3+}

В спектрах возбуждения в области $4f-4f$ переходов в ионах Gd^{3+} (рисунок 11а) наблюдается ряд полос, имеющих выраженную узкую бесфононную линию и фононное крыло (рисунок 12). Бесфононные линии имеют максимумы 76427 см^{-1} , 77750 см^{-1} , 79170 см^{-1} и

81396 cm^{-1} . Фононные повторения находятся на расстоянии примерно 200 cm^{-1} , что несколько ниже, чем колебательные частоты в CaF_2 , но близки к частоте колебаний Gd-F . В спектрах возбуждения, измеренных в полосах 4f-4f люминесценции Yb^{3+} , на фоне полос возбуждения, связанных с 4f-5d переходами в ионах Yb^{3+} , наблюдаются узкие провалы, положение которых совпадает с положением бесфононных линий, связанных с 4f-5d переходами в Gd^{3+} . Эти провалы можно интерпретировать, как полосы поглощения, спектр поглощения может быть получен путем преобразования, описанного в работе [9]. Эти линии, также как и бесфононные линии в спектре возбуждения имеют чрезвычайно малую ширину на полувысоте, сравнимую с разрешающей способностью первичного монохроматора. Таким образом, воспроизводится показанная ранее закономерность, наиболее узкими являются линии, связанные с 4f-5d переходами в ионах с нечетным числом электронов в основном 4f состоянии.

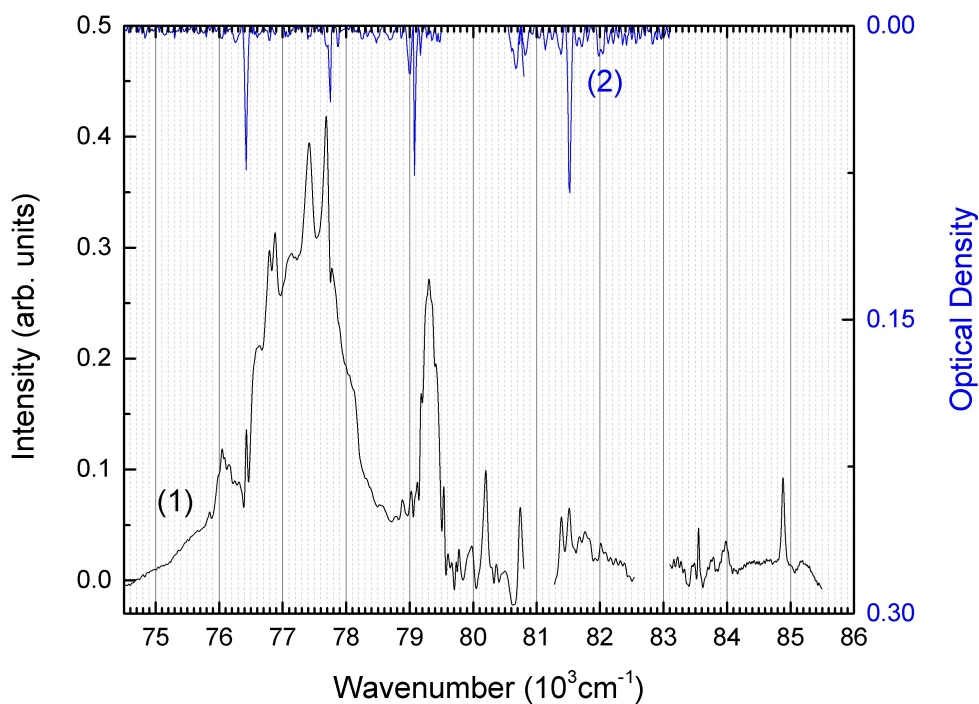


Рисунок 12 – Спектры возбуждения (1) и поглощения (2), связанные с переходами 4f-5d в ионах Gd^{3+} , кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Gd}$, Yb

При нагревании выше 70 К структура полос возбуждения пропадает, провалы на спектрах уширяются при меньших температурах. Такое же поведение наблюдается для узких линий, связанных с переходами 4f-5d в ионах Yb^{3+} . Таким образом, в исследуемых кристаллах имеет место сильное электрон-фононное взаимодействие, которое связано с многофононным Рамановским механизмом. Ранее подобный эффект наблюдался в кристаллах CaF_2 и SrF_2 , активированных Ce^{2+} [9].

1.8 Механизмы радиационного дефектообразования в микропористых материалах

Методами спектроскопии, в том числе с использованием синхротронного возбуждения, и квантово-химических расчетов из первых принципов установлен механизм радиационного дефектообразования в минералах группы скаполита из ряда мейонит ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{CO}_3$) – мариалит ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$). Разнообразие окраски данных минералов от пурпурного до темно-синего обусловлено различным соотношением между электронными ловушками – F-центрами (вакансия хлора реже фтора, захватившая электрон) и дырочными центрами – карбонатными анион-радикалом $(\text{CO}_3)^{\bullet-}$ [10]. В скаполитах мейонитового минала количество $(\text{CO}_3)^{\bullet-}$ центров и F-центров одинаковое, и такие кристаллы окрашены в синий цвет, тогда как в образцах мариалитового минала карбонатные анион-радикалы не являются доминирующим дырочным центром, поэтому в облученных образцах преобладает пурпурная окраска. Показано, что радиационные дефекты в скаполитах образуются вследствие распада экситонных возбуждений в скаполитовых полостях вблизи карбонатных или анионов хлора [11]. Было выделено три типа экситонных возбуждений в скаполитах (рисунок 13).

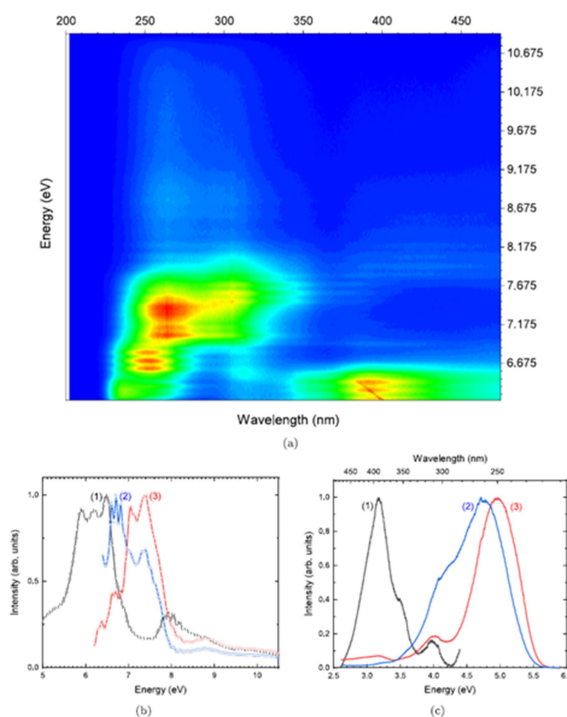


Рисунок 13 – 3D спектр возбуждения и люминесценции (a). На вставке (b) выделены спектры возбуждения трех типов экситонов в скаполитах, на вставке (c) приводятся спектры свечения трех типов экситонов: (1) экситон первого типа, локализованный вблизи комплексов $(\text{Na}_x\text{Ca}_{4-x}\text{CO}_3)^{(6-x)+}$; (2) экситоны, локализованные вблизи $(\text{Na}_4\text{Cl})^{3+}$ комплексов; (3) экситоны вблизи $(\text{AlO}_4)^{5-}$ комплексов

Экситоны первого типа локализуются вблизи комплексов $(\text{Na}_x\text{Ca}_{4-x}\text{CO}_3)^{(6-x)+}$. Полоса их люминесценции лежит в области около 3,0 эВ и возбуждается в области 5,5-6,0 эВ. Вторым типом экситонных возбуждений, наблюдаемых в скаполитах, являются экситоны, локализованные вблизи $(\text{Na}_4\text{Cl})^{3+}$ комплексов, полоса люминесценции таких экситонов лежит в области 4,0-4,8 эВ. Порог возбуждения этой люминесценции выше, чем у экситонов вблизи карбонатных анионов и лежит в области 7.0 эВ. При более высокоэнергетическом возбуждении в области 7,5 эВ наблюдается люминесценция, связанная с распадом экситонов вблизи $(\text{AlO}_4)^{5-}$ комплексов. Распад экситонов около $(\text{Na}_4\text{Cl})^{3+}$ и $(\text{Na}_x\text{Ca}_{4-x}\text{CO}_3)^{(6-x)+}$, приводит к образованию центров окраски в скаполитах, подобный механизм наблюдается и в других микропористых или близких к микропористым минералах: канкрините [12], карлтоните и фторкарлтоните [13].

1.9 Термолюминесцентные монокристаллические детекторы

В Институте геохимии СО РАН в начале восьмидесятых годов прошлого столетия впервые в мире были разработаны монокристаллические термолюминесцентные детекторы (ДТГ-4) ионизирующего излучения на основе LiF:Mg,Ti [14,15]. Детекторы обладают широким комплексом уникальных свойств: широким диапазоном измеряемых доз и энергий (тканеэквивалентность), длительным хранением запасенной светосуммы (более года), многократностью использования (не менее 500 раз), высокой точностью измерения, избирательностью для смешанных полей гамма-нейтронного излучения, что и обеспечило их широкой применение в дозиметрической практике. В настоящее время все выпускаемые в России термолюминесцентные комплексы для индивидуального дозиметрического контроля комплектуются детекторами ДТГ-4. При использовании их в работах по ликвидации последствий Чернобыльской аварии детекторы ДТГ-4 показали высокие характеристики и в 1986 году на основании специального Постановления СО АН СССР в Институте геохимии был организован опытный участок по производству детекторов ДТГ-4 с правом поставки их потребителям. Опытный участок продолжает работать в настоящее время с выпуском порядка 50 000 детекторов в год. Уникальный комплекс технических характеристик детекторов предъявляет очень жесткие требования к исходному сырью LiF , особенно в части кислородсодержащих примесей, концентрация которых не должна превышать 0,1 ppm. Для этих целей совместными усилиями с Институтом химии АН ТАДЖ ССР была разработана специальная технология получения фтористого лития, включающая получения гидрофторида лития из карбоната лития марки ОСЧ с последующей сушкой, прокалкой для разложения гидрофторида лития и последующего плавления LiF во фторирующей

атмосфере [16]. Такая технология получения исходного фторида лития позволяет по созданной нами технологии [14] получать детекторы ДТГ-4, соответствующие техническим требованиям разработанных нами ТУ. Основные характеристики и механизмы термостимулированной люминесценции кристаллов LiF изложены в монографии [18].

Основными характеристиками, определяющими свойства детекторов ДТГ-4 являются форма кривой термостимулированной люминесценции (КТВ) и интенсивность (либо светосумма) основного дозиметрического пика 5 (рисунок 14).

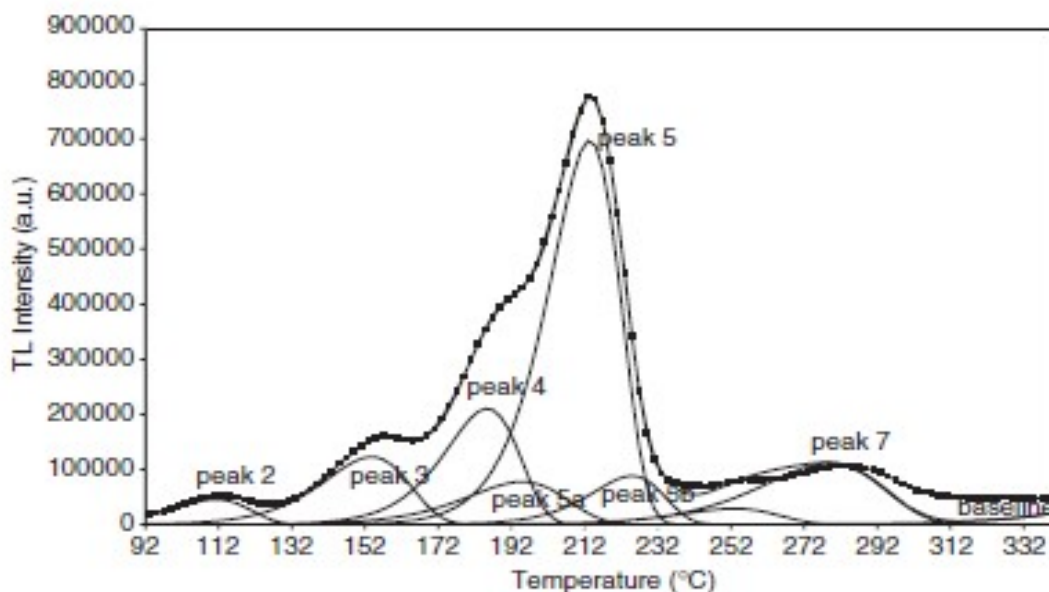


Рисунок 14 – КТВ кристаллов LiF:Mg,Ti

Чувствительность детекторов определяется на основе использования эталонных детекторов ДТГ-4, чувствительность которых принята за 1, полученных нами в 1984 году при проведении госприемочных испытаний детекторов ДТГ-4. Для них был определен абсолютный световой выход.

В последние годы возникли проблемы с приобретением фторида лития необходимого качества. Поэтому нами были начаты исследования по разработке методов переработки фтористого лития, с целью получения исходного сырья необходимого качества.

1.9.1 Вакуумная дистилляция фтористого лития

Для очистки исходного сырья фтористого лития различных марок, а также для переработки отходов от производства детекторов ДТГ-4 разработан метод вакуумной дистилляции. Способ включает процессы кипячения, испарения, конденсации и/или десублимации, происходящие в пределах пространства (рисунок 15), ограниченного двумя полусферическими чашами марки СУ-2000 (объёмом 1,8 л каждая) сверху и снизу и графитовой проставкой сбоку. Верхняя чаша (в теории дистилляции – «холодильник») в перевернутом виде устанавливается на графитовый разделительный диск, расположенный на

проставке, и прижимается к нему горизонтальным графитовым экраном теплового узла через кольцо из графитированного войлока.

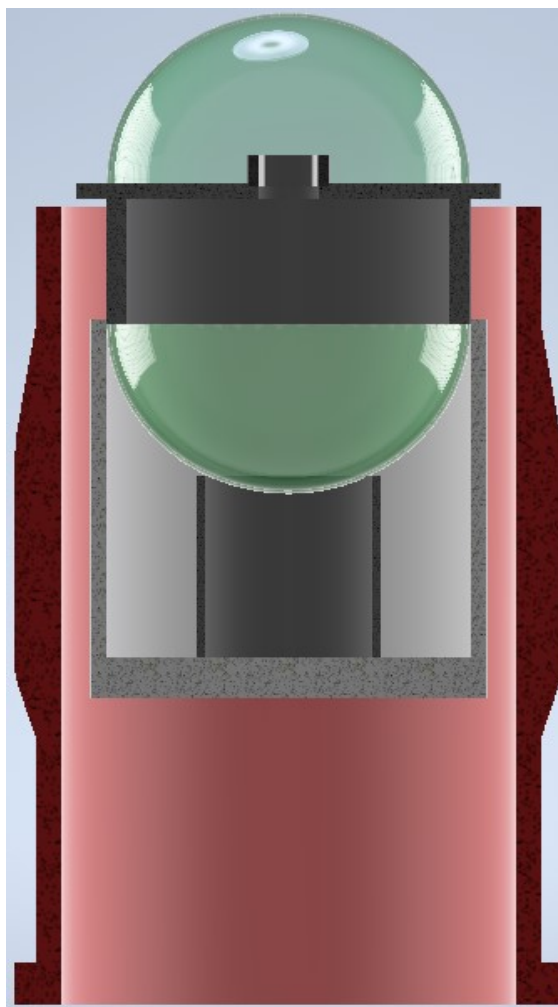


Рисунок 15 – Сборный тигель для дистилляции LiF

В нижнюю чашу («перегонный куб») загружается исходный LiF, который доводится до кипения при давлении от 10^{-4} до 10^{-2} мм.рт.ст. в камере вакуумной электропечи. Первоначальная откачка газа из рабочего объема происходит через центральное отверстие в колпаке. В результате кипения LiF в тигле образуются пары, которые через центральный вырез $\varnothing \sim 40$ мм в разделительном диске поступают в пространство между диском и колпаком. Когда давление в этом пространстве становится выше, чем давление в тройной точке ~ 8 Па на P-T диаграмме LiF, начинается капельная конденсация паров LiF. Поскольку температура диска превышает температуру плавления LiF на 30°C и более, по центру диска устанавливается и крепится молибденовой проволокой графитовое цилиндрическое кольцо, которое препятствует стеканию конденсата (дистиллята) обратно в тигель. В рабочем режиме температуры в тигле и на поверхности сбора конденсата различаются на $\sim 100^\circ\text{C}$ (рисунок 16).

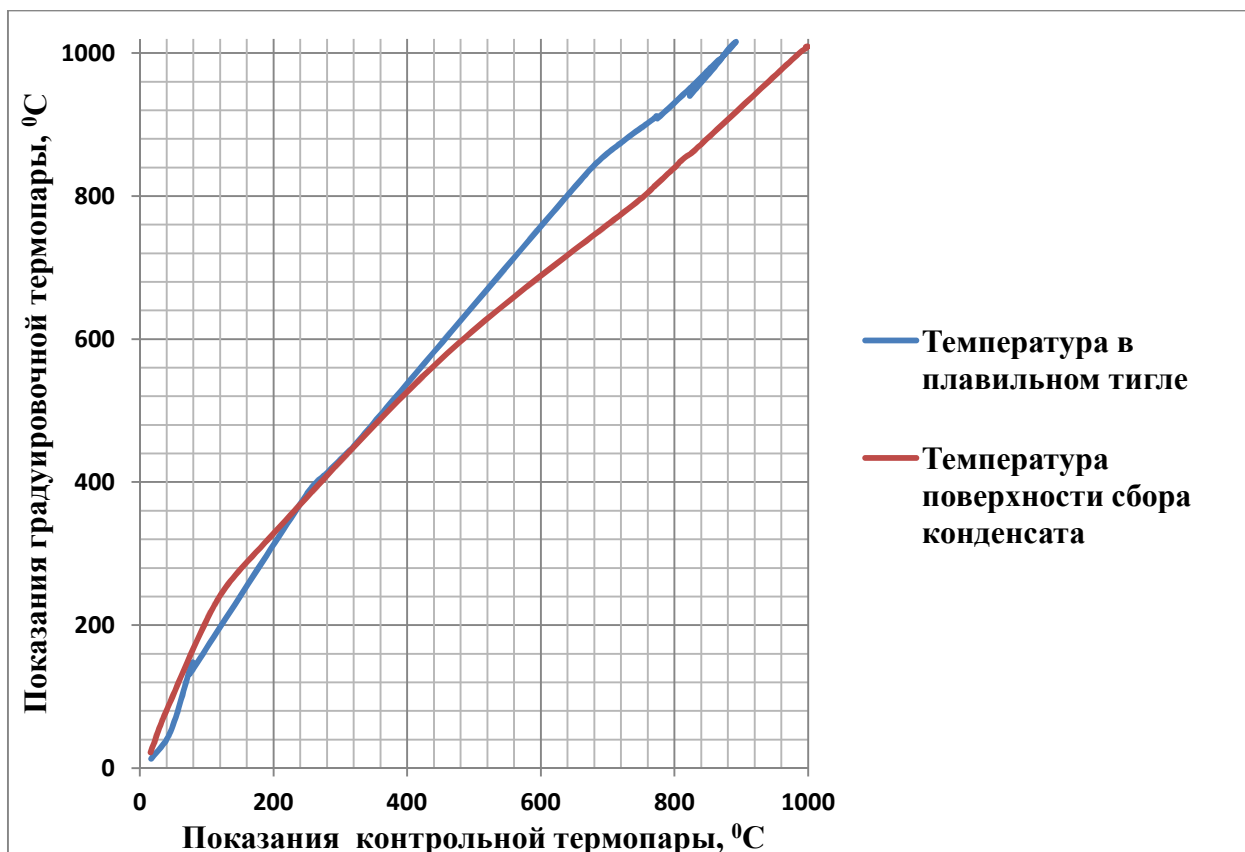


Рисунок 16 – Рост температуры в плавильном тигле и на поверхности сбора конденсата по мере нагрева

Общий вид температурной программы процесса перегонки LiF показан на рисунке 17. Если исходная загрузка LiF не представляет собой порошок, что требует его предварительной вакуумной сушки, то на участке АВ температурной программы задаётся скорость $300\text{ }^{\circ}\text{C/ч}$. После быстрого нагрева участок ВС длительностью 20-30 мин. нужен для установления равновесия между массивными элементами теплового. Скорость нагрева $\leq 10\text{ }^{\circ}\text{C/ч}$ на участке CD задаётся для поддержания интенсивности испарения при уменьшении теплоёмкости и площади поверхности расплава в тигле. Точка D – стоп программы. В точке С программы значения $960\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответствуют температурам в тигле и на поверхности сбора конденсата, соответственно. Программа корректировалась опытным путём с целью максимального выхода конденсата.

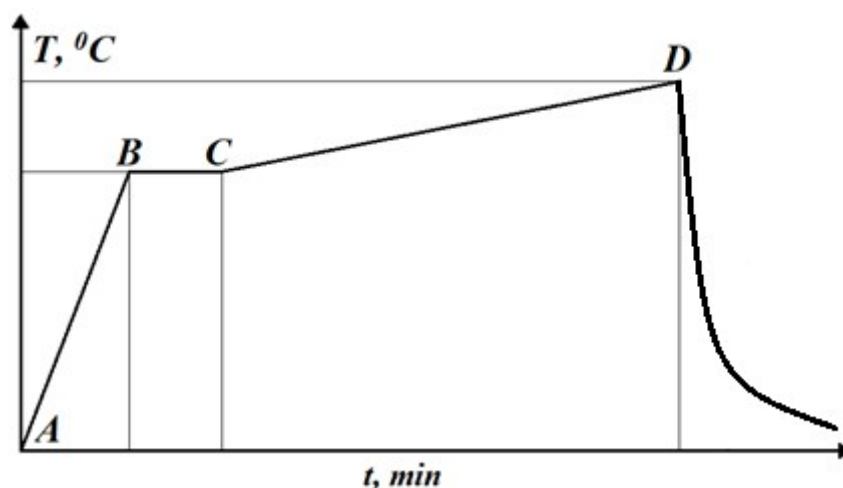


Рисунок 17 – Общий вид температурной программы процесса дистилляции LiF

За 2024 г. проведено 35 процессов дистилляции LiF. На рисунке 18 показаны фото конденсата (дистиллята) и тигельного (кубового) остатка.

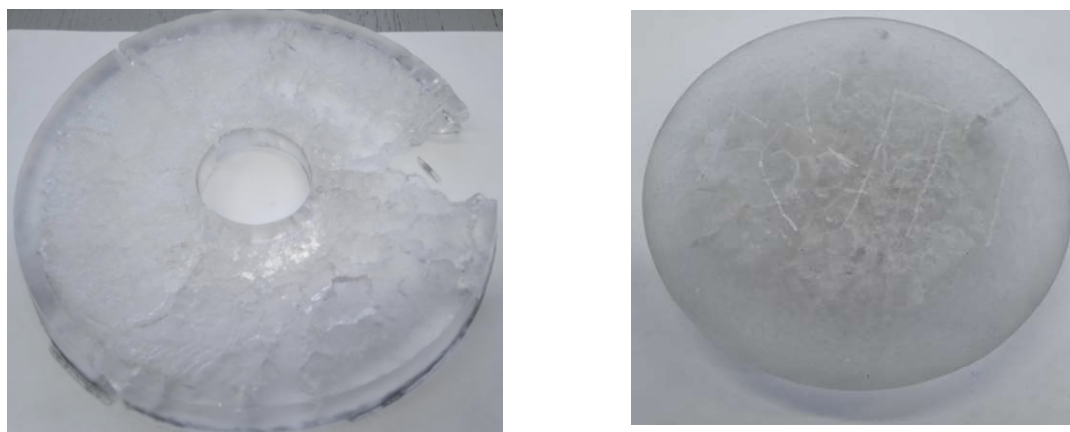


Рисунок 18 – Конденсат LiF (слева) и тигельный остаток

Отдельно стоит остановиться на особенностях отвода газа из тигля, необходимого для очистки LiF. Для контролируемой откачки газа из рабочего объема изначально неровная кромка обеих чаш из стеклоуглерода была отшлифована с микропорошком корунда 14 мкм для плотного их примыкания к графитовой проставке.

Данные по процессам показывают, что негативное влияние на выход конденсата оказывает: а) Низкая температура в плавильном тигле, снижающая давление в верхнем объеме тигля до значения, близкого к тройной точке. В результате имеем низкую скорость капельной конденсации в верхнем объеме; б) Высокая температура в плавильном тигле, увеличивающая перепад давлений в объемах по разные стороны от разделительного диска. В результате из-за сильной конденсации на нижней поверхности разделительного диска будет усиливаться возвратный массоперенос жидкого LiF в кубовый остаток; в) Низкая чистота исходной загрузки, характерная для порошков LiF категорий ХЧ, повышающая температуру кипения расплава в перегонном кубе; г) Исходная масса LiF в перегонном кубе (для одной и той же программе по температуре).

Спектры фотолюминесценции конденсата, десублимата и тигельного остатка от процесса дистилляции активированного LiF (рисунок 20) косвенно свидетельствуют, что примесь Ti, связанная с кислородом, в процессе кипения и испарения концентрируется в тигельном остатке.

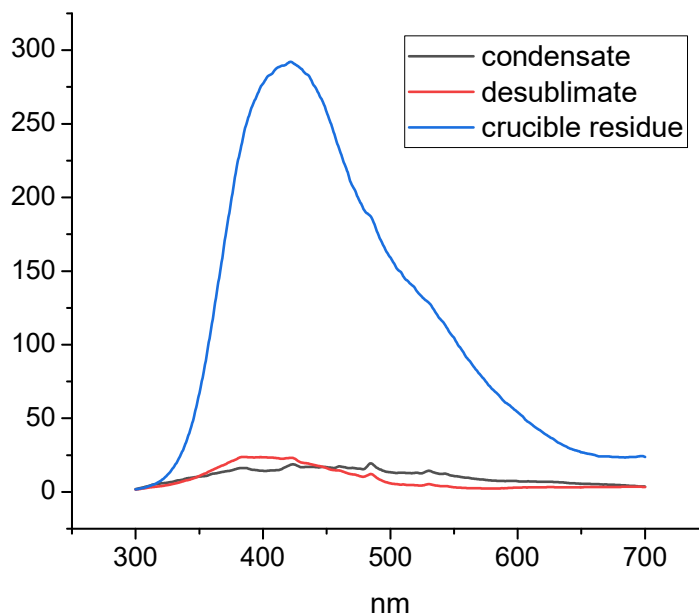


Рисунок 20 – Спектры ФЛ конденсата, десублимата и тигельного остатка от процесса газоперегонки активированного LiF

1.9.2 Химическое обогащение фтористого лития

В СССР целый ряд химических предприятий выпускал фтористый литий различных марок. Нами был разработан специальный метод термообработки промышленных порошков фтористого лития для его использования при изготовлении детекторов ДТГ-4 [19]. Однако, разработанный способ не позволял надежно производить детекторы регламентируемого качества, и мы были вынуждены использовать фтористый литий, полученный по технологии, описанной нами в работе [16]. В настоящее время в России практически отсутствует производство фторида лития, а также карбоната лития. В связи с отсутствием нужного сырья нами начаты исследования по химическому обогащению фтористого лития с переводом его в промежуточную стадию – гидрофторид лития. На рисунке 21 представлена схема обогащения фтористого лития, включающая перевод фтористого лития в гидрофторид лития и состоящая из следующих операций:

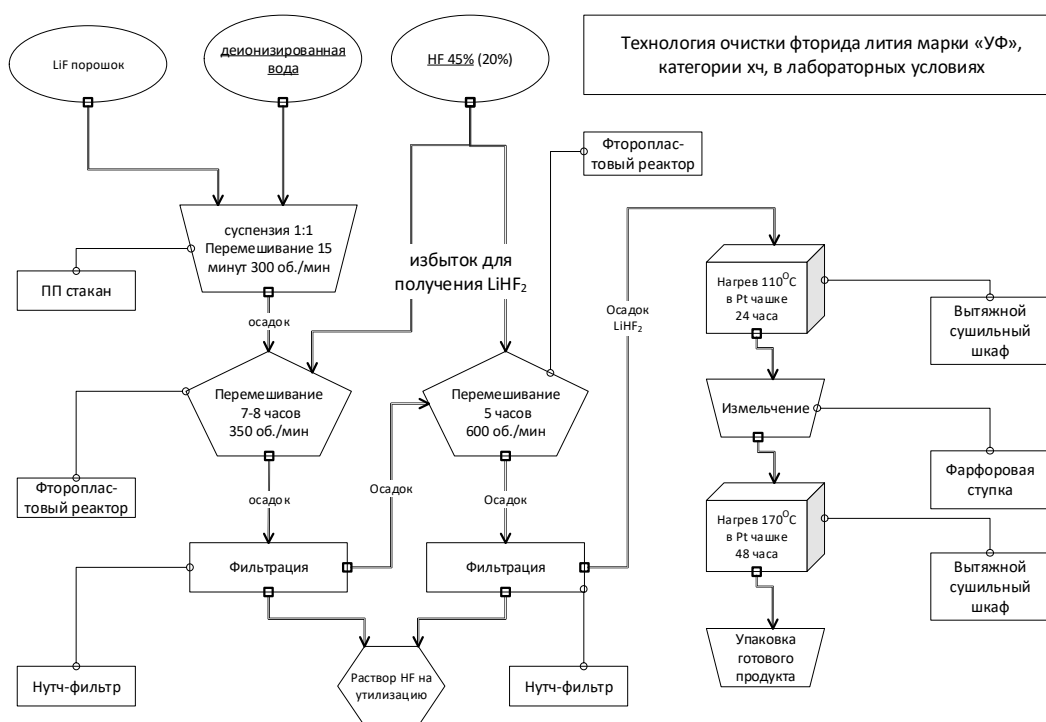


Рисунок 21 – Схема обогащения фторида лития

1. Сухой порошок LiF помещается в полипропиленовый стакан (вместимостью 2 литра) в количестве 750 грамм. В порошок вливается 700 мл деионизированной воды. Ручным способом при помощи фторопластовой пластины полученная смесь перемешивается до состояния суспензии. После этого при помощи мешалки со фторопластовым мешальником производится перемешивание при 300 оборотах в минуту в течении минимум 15 минут.

2. Во фторопластовый реактор-смеситель приливается 1200 мл HF 45 % (осч), включается мешалка (350 об/мин) и одновременно тонкой струйкой добавляется суспензия LiF в воде. Остатки суспензии LiF смешиваются с 200 мл HF и добавляются в реактор. Время перемешивания реакционной смеси составляет 7-8 часов. HF добавляется исходя из расчета 20% избытка от стехиометрии получения гидрофторида лития.

3. После завершения операции перемешивания из реактора удаляется мешальник и фторопластовый сосуд закрывается и оставляется до следующего рабочего дня.

4. На следующий день полученный в реакторе продукт отфильтровывается на нутч-фильтре. Осадок, после его анализа на содержание HF, вновь помещается в реактор-смеситель, заливается не менее, чем 1800 мл HF 45 %. Ручным способом при помощи фторопластовой пластины полученная смесь перемешивается до состояния суспензии.

5. Полученная суспензия перемешивается мешалкой при 550-600 об/мин в течении 5 часов. Данная реакция образования LiHF_2 является экзотермической, поэтому некоторое повышение температуры реакционной смеси является нормальным.

6. После 5 часов перемешивания, мешалка отключается, отбирается проба твердого из полученной суспензии для анализа на содержание HF. При содержании HF в твердом не менее 40 % реакция считается завершенной. При меньшем содержании HF повторяются операции по п.п. 4-6.

7. После завершения реакции полученная смесь фильтруется на нутч-фильтре. Осадок равномерно размещается в платиновых чашках. Производится сушка полученного продукта при 110 °С в течении 24 часов на воздухе под вытяжкой.

8. После первичной сушки полученный продукт в виде единого куска удаляется из платиновой чашки, примеси в виде желто-коричневых включений, прилипшие ко дну чашек или к низу куска удаляются пластиковой ложкой, далее кусок измельчается в пудру во фторопластовой ступке.

9. Измельченный продукт вновь помещается в очищенные платиновые чашки и производится вторая стадия сушки при 170 °С в течение не менее 48 часов. После охлаждения полученный LiF анализируется на содержание HF и при его отсутствии помещается в полипропиленовый пакет и передается для дальнейшей плавки кристаллов. Кроме того, проверено применение тигля из стеклоуглерода и получен идентичный результат.

По разработанной методики получено более 16 образцов обогащенного фтористого лития на основе LiF марки «УФ» (хч), на основе которых изготовлено порядка 45 000 детекторов, соответствующих требованиям ТУ. Начаты работы с другими марками фтористого лития.

2 КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1 Электронная структура и оптические свойства ионов Sm в кристаллах галоидов щелочноземельных металлов.

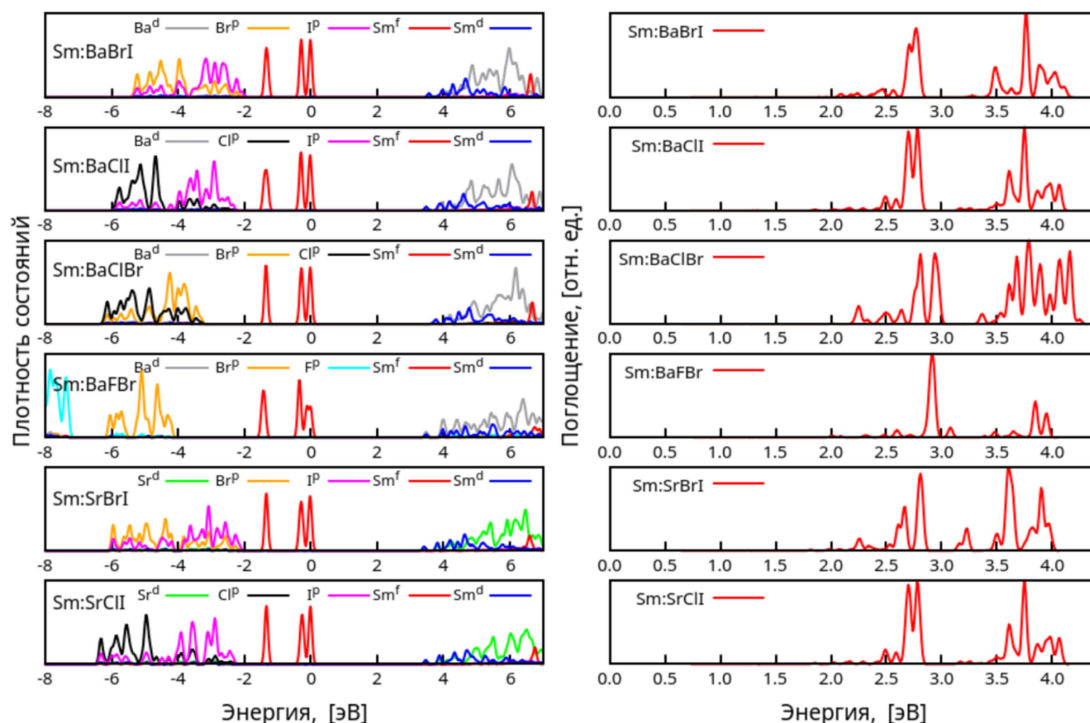


Рисунок 22 – Плотность электронных состояний (слева) и спектры оптического поглощения (справа) кристаллов BaBrI, BaClI, BaClBr, BaFBr, SrBrI, SrClI. Расчеты в рамках DFT с функционалом PBE0

Были проведены расчеты электронной структуры и оптических свойств для ионов двухвалентного самария в ряде кристаллов смешанных галоидов щелочноземельных металлов: BaBrI, BaClI, BaClBr, BaFBr, SrBrI, SrClI. Расчеты электронной структуры проводились методом функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала PBE0. Использовалась суперъячейка, содержащая 48 атомов, в которой один атом щелочноземельного металла был заменен на атом Sm. Геометрия была оптимизирована с использованием функционала PBEsol. Оптимизация позиций атомов проводилась до сил $0.0001 \text{ E}_h/\text{bohr}$. Вектора решетки не оптимизировались. Мультиплетность системы в расчетах равна 7, что соответствует шести неспаренным электронам на f-оболочке Sm. Расчеты проводились на ресурсах суперкомпьютера ИВЦ НГУ (<http://nusc.nsu.ru>) и вычислительного кластера “Академик В.М. Матросов” (hpc.icc.ru) с помощью программы CP2K. Спектры оптического поглощения рассчитывались по методу TD-DFT.

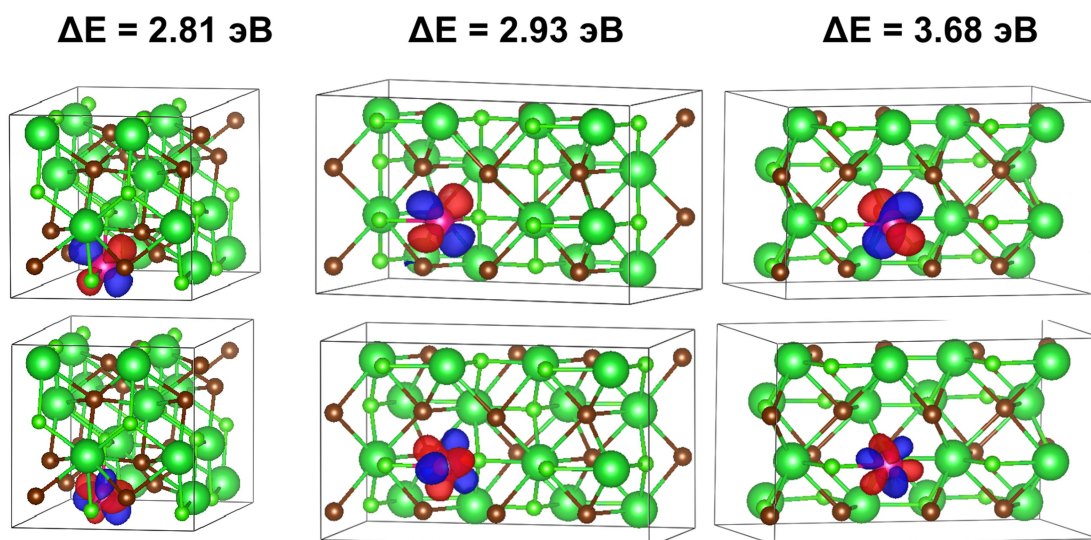


Рисунок 23 – Молекулярные орбитали, участвующие в наиболее низких по энергии оптических переходах в кристалле BaClBr. Переходы осуществляются с 4f-орбиталей (нижний ряд) на 5d-орбитали (верхний ряд). Энергии переходов указаны сверху. Расчет методом TD-DFT в рамках DFT с функционалом PBE0

На рисунках (рисунок 22) приведены рассчитанные плотности электронных состояний и спектры поглощения. Использование гибридного обменно-корреляционного функционала позволило получить хорошее согласие с экспериментом в части ширины запрещенных зон. Верхние состояния валентной зоны образованы 2p-орбиталями галогенов, при этом основной вклад в состояния вблизи уровня ферми принадлежит более тяжелому аниону. Заполненные 4f-уровни Sm расщеплены, находятся в запрещенной зоне несколько ближе к потолку валентной зоны матрицы. Дно зоны проводимости образовано 5d-орбиталями щелочноземельного металла. Вблизи дна этой зоны расположены 5d-орбитали Sm. Рассчитанные спектры поглощения разделяются на две отдельные группы пиков, что соответствует энергетическому расщеплению f-орбиталей. Оптическое поглощение начинается около 2.5 эВ и в области низких энергий соответствует переходам с 4f на 5d орбитали Sm (рисунок 23).

Таким образом, из результатов квантовохимических расчетов следует, что кристаллы BaBrI, BaClI, BaClBr, BaFBr, SrBrI, SrClI с примесью двухвалентного самария могут быть перспективными сцинтилляционными материалами, поскольку орбитали 4f и 5d ионов Sm²⁺ располагаются в запрещенной зоне кристалла-матрицы.

2.2 Квантово-химические расчеты зонной структуры кристаллов

Были проведены квантово-химические расчеты зонной структуры смешанных CaSrBaF₆, активированных разными примесями. В качестве примесей были выбраны ионы с заполненной оболочкой в трехвалентном состоянии и, соответственно, не имеющие соб-

ственных полос поглощения в исследуемой области. На рисунке 24 приведены плотности состояний, рассчитанные для некоторых кристаллов. Видно, что в отличие от $\text{BaF}_2:\text{La}^{3+}$ в кристалле $\text{CaSrBaF}_6:\text{La}^{3+}$ быстрая люминесценция становится невозможной, так как уровни лантана перекрываются с основной зоной стронция. Однако, становятся возможными быстрые переходы с остовных зон на ионы кадмия в $\text{CaSrBaF}_6:\text{Cd}^{2+}$. Также довольно интересна ситуация с ионами иттрия, уровни которых лежат рядом с остовными уровнями кальция — можно предполагать, что в случае $\text{CaSrBaF}_6:\text{Y}^{3+}$ при высокоэнергетическом возбуждении будут наблюдаться остовные переходы между зонами иттрия и кальция.

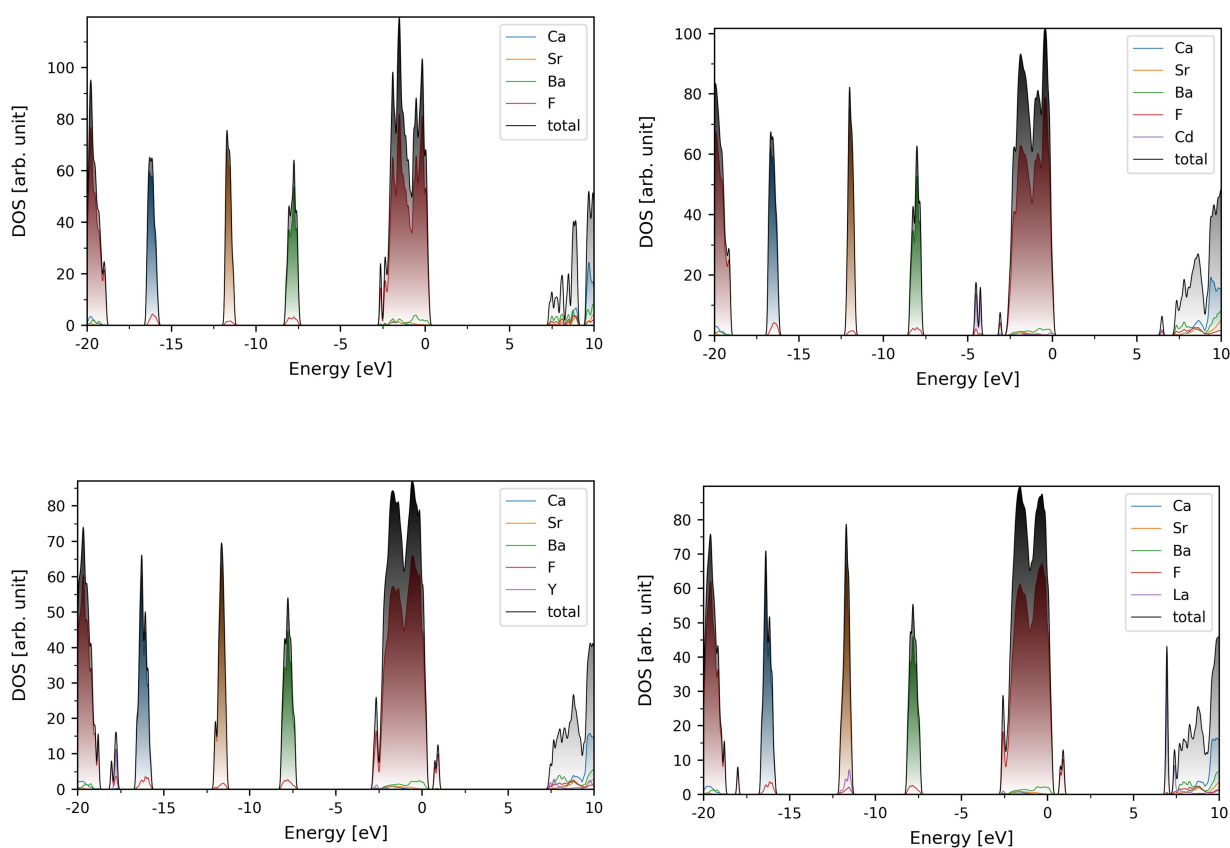


Рисунок 24 – Плотности состояний, рассчитанные для кристаллов CaSrBaF_6 с разными примесями

2.3 Дипольные центры во фториде лантана

Проводились исследования диполя в кристалле фторида лантана, легированного ионами бария, стронция и кальция используя теорию функционала плотности в приближении DFT+U.

Диполь в кристалле фторида лантана в расчётной модели формируется за счёт замены одного из ионов лантана щелочноземельным ионом (Ca, Sr или Ba) и компенсируется анионной вакансией, созданной за счёт удаления иона фтора рядом с примесью. Учитывая особенности кристаллической структуры фторида лантана (три уникальных положения иона фтора в структуре и удалённость от примесного иона) были предложены четыре возможных конфигурации диполя для каждой примеси. Первая и вторая конфигурации образуются за счёт анионной вакансии в подрешетке F1 с разницей только в расстоянии до примеси. Третья конфигурация с анионной вакансией в положении подрешетки F2. И четвёртая конфигурация - это диполь с анионной вакансией в положении подрешетки F3 (рисунок 25).

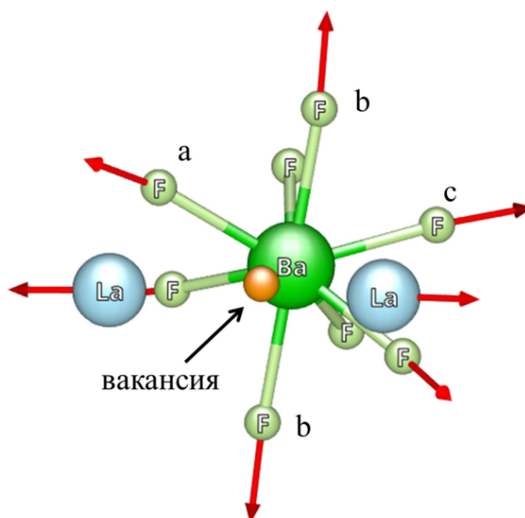


Рисунок 25 – Смещение ближайшего окружения диполя в кристалле LaF_3

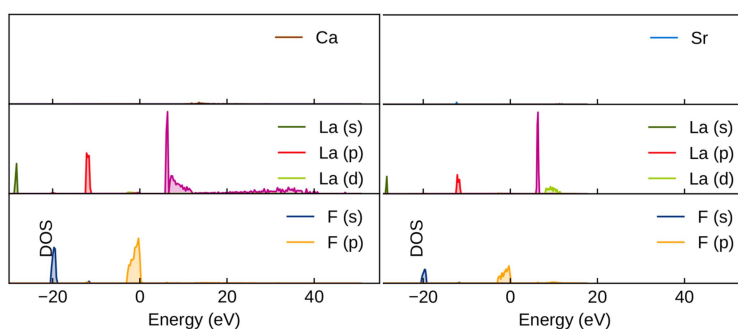


Рисунок 26 – Рассчитанная плотность состояния кристалла фторида лантана с диполем включающем ион Ca и ион Sr

Был оценён вклад каждой примеси в плотность состояния кристалла фторида лантана (рисунок 26) и оценено влияние диполя на ближайшее окружение в кристалле (рисунок 25, табл.2). Смещение ближайшего окружения можно было распределить на подгруппы по значению смещения. При сравнении влияния каждого типа диполя на значение смещения каждой группы атомов ближайшего окружения можно заметить прямую зависимость с

размером атома примеси. При оценке выигрыша в энергии различных конфигураций диполя, наиболее выгодные 1 и 2 конфигурации.

Таблица 2- Значения смещения ближайшего окружения диполя в кристалле LaF_3

Ca	La	F(a)	F(b)	F(c)	F(d)
0.39	0.14	0.66	0.16	0.3	0.1
Sr	La	F(a)	F(b)	F(c)	F(d)
0.26	0.8	0.19	0.17	0.2	0.1
Ba	La	F(a)	F(b)	F(c)	F(d)
0.15	0.9	0.13	0.2	0.12	0

2.4 Неэмпирический метод встроенного кластера

Проводилось развитие нового метода гибридных расчетов SML (Seamless Multi-Layer). Из предыдущих результатов следует, что этот метод можно успешно применять для расчетов ионно-ковалентных кристаллов и аморфных материалов, при этом параметризация интерфейсной области не требуется. В то же время для чисто ионных кристаллов новый метод еще нуждается в доработке. Для его успешного применения к таким кристаллам необходимо выяснить в деталях, как происходит перераспределение заряда между границей квантового кластера и его сердцевиной, как влияет на его работу представление кулоновского поля остатка кристалла. Все эти вопросы решались в течении текущего года работы.

Начато применение нового метода для расчетов строения и оптических свойств кислород-дефицитных центров в аморфных структурах SiO_2 , ранее смоделированных методом молекулярной динамики и представляющих собой модели стекол, синтезированных из разных кристаллических модификаций SiO_2 , а именно, кварца и кристобалита.

2.5 Расчет энергии уровней трехвалентных ионов "тяжелых" лантаноидов

Для кристаллов CaF_2 и SrF_2 были рассчитаны оптические свойства примесных ионов тяжелых редкоземельных элементов Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb в трехвалентном состоянии. Для моделирования использовались суперъячейки кристаллов CaF_2 и SrF_2 кубической Fm-3m симметрии с постоянными решетки 5.425 Å и 5.764 Å, соответственно. Расчеты проводились в два этапа. Первый этап включал оптимизацию геометрии в периодических граничных условиях. Использовался программный пакет CP2K. Оптимизация проводилась в рамках теории функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом PBEsol. Стоп-критерий для оптимизации по силам составлял 0.005 эВ/Å. Зарядовым компенсатором выступал единичный отрицательный заряд, однородно распреде-

ленный по всей суперъячейке. Таким образом, РЗЭ моделировался в кубическом окружении. Полученная геометрия использовалась для расчетов оптических свойств в модели встроеного кластера (программный пакет ORCA). В этой модели ион РЗЭ окружался слоем точечных зарядов с эффективными потенциалами остова (ЕСР). В свою очередь, слой ЕСР окружался слоем точечных зарядов, которые воспроизводят кристаллическое поле. Толщина слоя ЕСР составляла около 10 Å, область точечных зарядов включала более 70 000 зарядов. Дипольный момент ячейки был равен нулю.

Для расчета оптических свойств использовался метод функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом B3LYP, релятивистские эффекты учитывались через гамильтониан Дугласа-Кролла-Гесса DKH2. Использовался базис SARC2. Оптические спектры рассчитывались методом TD-DFT. Спин-орбитальное взаимодействие не учитывалось.

В таблице 3 приведены дистанции РЗЭ - F (редкоземельный ион - фтор, в ангстремах) в кубическом окружении в кристаллах CaF_2 , SrF_2 .

Таблица 3- Расстояния между редкоземельным трехвалентным ионом и соседними фторами после оптимизации геометрии

	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
CaF₂	2.30	2.28	2.28	2.26	2.25	2.24	2.24
SrF₂	2.33	2.32	2.32	2.32	2.31	-	2.27

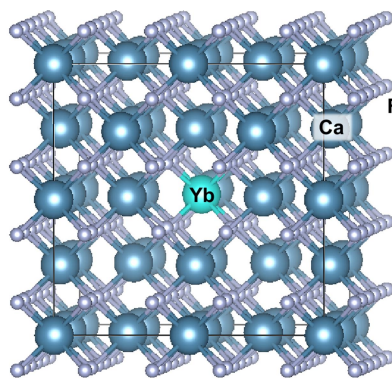


Рисунок 27 – Оптимизированная структура кристалла CaF_2 кубической симметрии Fm-3m с примесью Yb^{3+}

Наиболее низкий по энергии электронный переход имеет природу $4f-5d$ и локализован на примесном редкоземельном ионе. На рисунке 28 изображены молекулярные орбитали, вовлеченные в $4f-5d$ переход Yb^{3+} в CaF_2 . Расчет в более крупном кластере (рисунок 28б) подтверждает полученный результат.

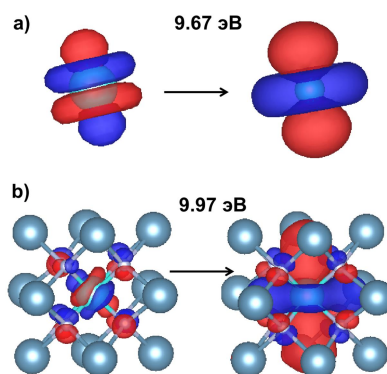


Рисунок 28 – а) молекулярные орбитали, вовлеченные в нижайший по энергии $4f-5d$ переход для Yb^{3+} в CaF_2 ; б) то же в более крупном кластере

В таблице 4 приведены рассчитанные положения пиков (в эВ) оптических переходов $4f-5d$ трехвалентных редкоземельных ионов Gd, Dy, Er, Yb в кристаллах CaF_2 , SrF_2 .

Таблица 4 - Сравнение наименьшей энергии $4f-5d$ перехода в трехвалентных «тяжелых» лантаноидов и средней энергии $4f-5d$ перехода, полученной в эксперименте

	Энергия $4f-5d$ перехода, эВ			
	CaF_2		SrF_2	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
Gd^{3+}	9.73	10.24	-	10.28
Dy^{3+}	7.81	8.17	8.05	8.25
Er^{3+}	8.67	9.71	8.5	9.82
Yb^{3+}	9.65	9.67	9.58	9.87

3 ВЫСОКОЧИСТОЕ КВАРЦЕВОЕ СЫРЬЕ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

Для объяснения генезиса продуктивных тел высокочистых кварцитов Восточного Саяна практически все исследователи предлагали разные способы воздействия очищающих факторов на кремнистые породы и разные механизмы и условия накопления самих осадочных толщ. Предлагаемые модели не дают объяснений для отдельных наблюдаемых геологических, петрографических, структурных и геохимических особенностей.

Комплексное изучение кварцитов Восточного Саяна и анализ наблюдаемых геологических и геохимических особенности кварцитов месторождения Бурал-Сардык и других участков, а также невозможность их реализации в полном объеме в предыдущих генетических моделях привело к разработке динамометаморфогенной модели образования этих уникальных объектов.

3.1 Динамометаморфогенная модель образования кварцитов Восточного Саяна

Разрез иркутской свиты начинается с отложения базальной пачки метапесчаников и гравелитов, представляющих собой, вероятно, переотложенную кору выветривания мощностью от 15 метров на Урдагарганском участке до 70 метров на Ока-Урикском. После незначительной трансгрессии моря начинает накапливаться пачка хемогенных известняков с возрастом 1,25 млрд лет, которые постепенно переходят в карбонатно-кремнистые, а затем в чисто кварцитовые пачки. На осадочно-морское происхождение указывает и выраженный в исходных силицитах Уренгенурского участка цериевый минимум, сохраняющийся во всех типах кварцитов. Общая мощность карбонатно-кремнистой пачки иркутской свиты не превышает 1000 метров.

Изучение изотопных меток кислорода кварца кварцитов иркутской свиты позволяет сделать заключение об источнике вещества для них. Высокие и достаточно стабильные изотопные метки $\delta^{18}\text{O}$ - 29,2-29,8‰ в кварцитах иркутской свиты указывают на то, что они представляют собой хемогенно-осадочный субстрат, сформированный при относительно низких температурах, тогда как кварц эндогенного генезиса имеет метки тяжелого кислорода на уровне не более 12-14 ‰ $\delta^{18}\text{O}$.

Толща кремнистых пород чехла Гарганской глыбы накапливалась в условиях пассивной континентальной окраины, в переходной зоне от протяженного шельфа к континентальному склону в результате процесса апвеллинга глубоководных вод и хемогенного осаждения кремнезема. Одним из доказательств существования зоны апвеллинга является значительная примесь биогенного углеродистого вещества в осадочных породах иркутской свиты при весьма слабой примеси терригенной составляющей. Это подтверждается низ-

кими содержаниями практически всех элементов-примесей как в исходных силицитах, так и во всех разновидностях кварцитов, не испытавших метасоматического влияния интрузий. В течение всего периода формирования осадочной толщи океан испытал многочисленные циклы трансгрессий и регрессий небольшой амплитуды, что отражается в переслаивании кремнистых пачек с прослоями карбонатов в нижней части разреза. Впоследствии океан испытал достаточно продолжительную трансгрессию, что привело к накоплению значительной массы кварцитов с редкими и маломощными (первые см) линзами известняков. В результате последующей регрессии моря карбонатно-кремнистые породы иркутской свиты были, возможно с перерывом, перекрыты терригенными сланцами ильчирской (уртагольской) свиты.

Немного позднее (около 1,02 млрд лет назад) [20] к северо-западу (в современных координатах) сформировалась Дунжугурская островная дуга [20,21]. На этапе 1 начального сокращения окраинного моря существовала зона субдукции с погружением слэба в сторону океана. При этом во фронтальной зоне породы преддугового комплекса и океанической коры были надвинуты на толщи чехла Гарганской глыбы. Вследствие этого породы ильчирской (уртагольской) свиты вместе с кремнисто-карбонатными отложениями иркутской свиты были деформированы, метаморфизованы и перекрыты, возможно с их перемещением на континент, офиолитовым покровом. На это указывают останцы океанических пород на поверхности чехла и фундамента Гарганской глыбы, а также мощный пояс пород островной дуги по ее северо-западной периферии. После присоединения Дунжугурской островной дуги к континенту, произошло изменение зоны субдукции под Гарганскую глыбу и, впоследствии, выплавление надсубдукционных гранитоидов сумсунурского комплекса с возрастом 790 млн лет [20]. Внедрение гранитоидов сумсунурского комплекса, а также прекращение действия сил, затягивающих окраину континента в зону субдукции, направленную под океан вызвало изостатическое всплывание и выход на поверхность фундамента Гарганской глыбы [20] что, в свою очередь, могло привести к оползанию офиолитового покрова с глыбы.

Однонаправленный стресс в подошве надвигающейся пластины офиолитов вызывает разрыв метаморфогенно-осадочных пород на отдельные тектонические пластины и надвигание их одна на другую, а внутри пластин смятие пород в складки. В верхней части разреза карбонатно-кремнистой толщи, при максимальном однонаправленном дискретно-динамическом воздействии при надвигании и/или последующем оползании покрова, вследствие локального превышения давления над литостатическим, происходила перекристаллизация исходных хомогенных кварцитов с формированием линзовидных или линейных форм тел. Этот процесс проходил в несколько стадий преобразования вещества от

растворения под давлением до рекристаллизации с укрупнением зерен [22] и в конечном счете приводил к формированию специфической текстуры суперкварцитов (субпараллельной ориентировки порфиробластов кварца) и их аналогов. Снижение степени перекристаллизации кварцитов при удалении от повышенно барических зон с некоторым увеличением содержания только тех элементов, которые характерны для самих кварцитов, подтверждает использование флюидной составляющей из самих пород и отсутствие притока эндогенных флюидов. Осветление же кварцитов в этой области произошло за счет выноса полностью или частично пигментирующего углистого вещества и формированием секущих первичную слоистость тел осветленных кварцитов

Разброс термометрических параметров, определенных для кварцитов Урдагарганского участка в диапазоне от 200 °С до 400 °С, а давления 2,5-2,7 и 3,0-3,3 кбар, для суперкварцитов месторождения Бурал-Сардык, по разным источникам, от 189 до 235⁰С и 1,8-2,3 кбар [23]) – 335-337⁰С [22] – 400-410⁰С и 2,5 кбар [24], объясняется неоднородностями возникающих напряжений в толще кварцитов в процессе деформаций.

Большая часть примесей выносились в вышележащие участки вследствие снижения изостатического давления. Участки кремнистой толщи, находящиеся на удаленных от тектонического контакта горизонтах, с относительно низкими Р-Т условиями, подверглись меньшему воздействию, вследствие чего они не только испытали меньшую степень перекристаллизации, но и могли стать областью разгрузки для элементов-примесей.

Интрузии сумсунурского комплекса прорывавших фундамент Гарганской глыбы, ее карбонатно-кремнистый чехол и офиолитовый покров интенсивно загрязняли в приконтактной зоне химически чистую пачку кварцитов чехла Гарганской глыбы.

Изменение вмещающих пород выразилось в повышенных содержаниях серицита, главных, редких и редкоземельных элементов, несвойственных этим породам, в приконтактных кварцитах и метасоматизме карбонатов. Кроме того, интрузивные тела вследствие термальной проработки кремнисто-карбонатной пачки привели к миграции кремнистой составляющей из нижележащих пачек в перекрывающие, что вызвало формирование прокварцованных известняков и выше них сливных кварцитов как по темно-серым, так и по осветленным пачкам. При этом на контактах с интрузивными телами $\delta^{18}\text{O}$ в кварцитах снижается до 26,3-27,1‰, что говорит о незначительной контаминации вещества кварцитов эндогенным флюидом.

3.2 Сравнение моделей образования кварцитов Восточного Саяна

В таблице 5 сведены все наблюдаемые геологические и геохимические особенности суперкварцитов и мелкозернистых кварцитов месторождения Бурал-Сардык и показана возможность их реализации в разных генетических моделях.

Впервые попытавшийся оценить кварциты Бурал-Сардыкского месторождения как высокочистое сырье А.М. Рогачев рассматривал их как *вторичные*, вероятно по хемогенным кремнистым осадкам (микрокварциты, лидиты, фтаниты). Однако состав толщи представляет собой терригенно-хемогенный субстрат, ни по минеральному, ни по геохимическому составу не связанный с вулканическими постройками и, следовательно, называться *вторичными кварцитами* [25] не может. Кроме того, по мнению сотрудника Института геохимии СО РАН Е.И. Воробьева с соавторами [26] под названием «*вторичные кварциты*» принято понимать существенно кварцевые породы, сформировавшиеся в результате наложенного окварцевания. Масштабных проявлений последнего в пределах Восточносаянской кварценозной зоны не установлено. Более того, во всех рассматриваемых процессах кварцевый субстрат остается исключительно инертным и представляет собой вмещающую раму для редкой кварцевожильной минерализации.

Е.И. Воробьев считал, что осветленные и суперкварциты имеют метасоматическую природу, представляя собой породы в разной степени измененные сумсунурским гранитоидом (*метасоматическая флюидальная*) [27]. Скарнирование кремнистых доломитов, по его мнению, вызывало высвобождение больших масс углекислоты за счет процесса декарбонатизации. Значительное термальное воздействие обусловило дополнительно и отгонку воды, содержащейся в метаморфических породах вмещающей рамы, однако ее относительная масса должна была существенно уступать углекислотной составляющей. В результате формировался поток водно-углекислотного флюида, разгружавшегося по субвертикальным зонам повышенной проницаемости. В дислоцированной кремнисто-карбонатной толще в качестве флюидных «ловушек» могут выступать антиклинальные структуры, а зонами разгрузки - участки развития трещин кливажа осевой поверхности. Фильтрация такого водно-углекислотного флюида через первичные микрокварциты вызывает деструкцию и вынос наиболее неустойчивых минеральных примесей. В первую очередь это касается углистого вещества, что вызывает формирование «осветленных» микрокварцитов. Более глубокая проработка, вызывающая разложение и вынос алюмосиликатных примесей, приводила к формированию наиболее чистых суперкварцитов. Авторы считают, что последнее обусловило специфическую структуру суперкварцита, но не дают объяснения механизма такого преобразования.

Таблица 5 - Наблюдаемые геологические и геохимические особенности суперкварцитов и мелкозернистых кварцитов месторождения Бурал-Сардык и возможность их реализации в разных генетических моделях

Наблюдаемые геологические и геохимические особенности суперкварцитов и мелкозернистых кварцитов месторождения Бурал-Сардык и возможность их реализации в разных генетических моделях			Генетические модели					
			Вторичные кварциты	Метасоматические кварциты			Гидротермальная	Динамо-метаморфогенная
				флюидальная	декарбонизация	термальная		
Протолит		Кремнисто-карбонатные породы	-	+	+	+	+	+
Морфология тел		Субпластовая, субгоризонтальная	- ?	-	-	+ *	-	+
		Границы между разновидностями нечеткие	+	+	+	+	-	+
Тектонические структуры		Полосчатость не совпадает со слоистостью	-	-	-	+	+	+
Петрографические особенности	Гранулометрия	Увеличение размерности зерен по разрезу снизу-вверх от темных кварцитов к суперкварцитам	-	+	+	+	+	+
	Минералогия	Изменение содержаний минералов-примесей в кварцитах снизу -вверх по разрезу	-	+	+	+	+	+
	Порфиробласты в суперкварцитах	Субпараллельная ориентировка	-	-	-	-	-	+
	Флюидные включения	Низкая флюидонасыщенность суперкварцитов	-	-	-	-	-	+
		Мелкие и редкие включения в суперкварцитах	-	-	-	-	-	+
Геохимические особенности	РЗЭ	Наблюдаемый цериевый минимум	-	-	+	+	-	+
	Изотопия	Высокие метки тяжелого кислорода	-	-	-	+	-	+
Р-Т условия		Увеличиваются от исходных (350°C) до суперкварцитов (410°C)	-	-	-	+ *	-	+
Кол-во совпадений условий из возможных 12-ти			1	4	5	9*	4	12

Примерно в это же время Н.Г. Быдтаевой и В.Н. Яшиным [28] была предложена модель, описывающая проявления метасоматических кварцитов на других участках Восточносибирской кварценозной провинции. Ее отличие от модели Е.И. Воробьева состояло в том, что углекислотно-водный флюид формировался не под воздействием гранитоидов, а в специфических комплексах - стресс-метаморфитах, температурный эффект при образовании которых создавался механической энергией сдвига по пересекающимся региональным сдвиговым системам (*метасоматическая декарбонатизация*).

Несколько позднее В.Н. Яшиным [29] метасоматические модели были синтезированы. Суть модернизированной модели заключается в том, что флюид, формировавшийся в интрузивных телах транспортировался по разломным зонам и формировал тела кварцевых метасоматитов.

В результате последних исследований выявлено, что тела кварцитов представлены пластовой и линзовидной формой, характеризующейся незначительными углами падения в северо-западном направлении. Такая форма тел противоречит метасоматическим (за исключением термальной) моделям. Если же предположить, что флюидоподводящий канал был расположен субгоризонтально, то по крайней мере нижняя граница изменения пород была бы, вероятнее всего, более контрастной. Но ничего подобного в пределах кварцитовой толщи не наблюдается. Все изменения разновидностей кварцитов постепенные, а описанные секущие кварцевые жилы имеют достаточно четкие границы и легко выделяются на фоне даже осветленных разновидностей кварцитов. На участках, где выделяются маломощные (около 1 м) линзы или пропластки суперкварцитов переход от них к вмещающим темно-серым и черным разновидностям постепенный, хотя и неширокий (до 5-10 см). Для более мелких объектов переходная зона еще меньше. Кроме того, порфиробласты суперкварцитов могут наблюдаться и в кварцитах не полностью осветленных, с переходом из светлой части в более темную.

Это позволяет признать метасоматическую модель несостоятельной поскольку продуктивные тела должны были бы иметь линейную форму, вытянутую вдоль зоны инфильтрации растворов и распространяться на глубину почти вертикально или круто (60 – 70°) вниз, пересекая всю кварцитовую толщу.

Субпластовая и субгоризонтальная морфология крупных продуктивных тел кварцитов кроме динамометаморфогенной модели может быть объяснена термальным прогревом в направлении сверху-вниз. Такую модель (*метасоматическая термальная модель*) предложили В.П. Табинаев и С.Д. Цуцар [30] проводившие разведку месторождения Бурал-Сардык в 2001-2003 гг. Они определили, что продуктивные тела осветленных кварцитов представляют собой фрагменты пластов залегающих, очень полого (7 – 10°) и падаю-

щих на запад-северо-запад. Для объяснения субпластовой морфологии продуктивных тел, была предложена модель прогрева кремнисто-карбонатной толщи гранитоидами в направлении сверху – вниз по примеру «утюга на мокрой ткани» мобилизовавшей и обусловившей движение собственной воды и растворов осадочных пород рамы. Термическое воздействие гранитоидов по мнению авторов гипотезы вызывало отжиг углеродистого вещества и вынос элементов-примесей. Движение и активное действие растворов происходило как в замкнутых системах (в пластах, пачках) так и в открытых – зонах разрывных нарушений, в том числе и зонах сжатия, где движение и взаимодействие флюидов происходило на фоне вязкого течения вещества осадочной толщи. Но этот механизм не может объяснить формирование линейных тел мощностью до 1 метра в окружении десятков, а то и сотен метров вмещающих темно-серых кварцитов.

Сотрудники ИМин УрО РАН В.Н. Анфилов с соавторами [31] предложили модель образования тел высокочистых кварцитов по примеру вторичных кварцитов уточнив протолит, как графитовые кварциты. По этой модели монокварциты и другие осветленные разности кварцитов образовались в результате переработки исходных графитовых кварцитов гидротермальными растворами (*гидротермальная модель*). Основанием для этого заключения является присутствие в них кварца двух генераций (первой — интенсивно деформированного, с минеральными примесями и ГЖВ, второй — мелкозернистого, без следов деформации, минеральных примесей и ГЖВ). Гидротермальная модель может объяснить окварцевание первичной темно-серой пятнисто-полосчатой кварцитовой рамы на локальных линейных участках и формирование тел осветленных кварцитов даже по субгоризонтальным зонам. Однако для объяснения образования субпараллельных порфиробластов пришлось бы привлекать еще один коллизионный этап и искать причины перекристаллизации не всех гидротермальных жил, а только субгоризонтальных.

Особенностью исследуемых кварцитов можно назвать две генерации линейных зон осветления, при этом поздняя сечет первичную, как правило, под небольшим углом (до 10 градусов), но могут отмечаться случаи довольно крутого контакта (до 45 градусов). Подобные структуры наблюдаются на всех участках месторождения Бурал-Сардык и в различных масштабах от пачек суперкварцитов мощностью более 6 метров и прослоев мощностью около 1 метра, до слойков мощностью в первые мм.

Поскольку вся толща чехла Гарганской глыбы метаморфизована в фации зеленых сланцев, первичный рисунок осадочного протолита выделить затруднительно. Можно сделать предположение, что первая генерация полосчатости представляет собой реликт осадочной слоистости или результат первой фазы тектонических деформаций, а вторая генерация результат Дунжугурской коллизии или оползания тектонического покрова. Тем

не менее однозначного ответа на этот вопрос получить пока не удалось и остается только рассматривать оба варианта как вполне вероятные.

Некоторые петрографические особенности такие как увеличение размерности зерен по разрезу снизу-вверх от темных кварцитов к суперкварцитам и уменьшение содержаний минералов-примесей в кварцитах в этом же направлении по разрезу могут быть объяснены любой из предлагаемых моделей кроме вулканогенной. А вот уникальная субпараллельная ориентировка порфиробластов кварца в суперкварцитах и их низкая флюидонасыщенность может быть объяснена только динамометаморфогенным преобразованием.

Такие геохимические особенности кварцитов Восточного Саяна как наблюдающийся практически во всех разновидностях цериевый минимум и высокие метки тяжелого кислорода указывает на осадочное происхождение протолита для этих пород и подвергают большому сомнению существенную роль гидротермальной проработки толщи. Хотя гидротермальные жилы описаны на всей площади Восточного Саяна, но их формирование является более поздним. Зачастую, источником вещества, судя по изотопным данным, для них были вмещающие или близкорасположенные кварциты. При этом изотопные метки гидротермальных жил снижаются, а для кварцитов подобные явления наблюдаются только на локальных участках метасоматического влияния интрузивов.

На основании исследований составов флюидной системы были определены температуры образования и давления кварцитов месторождения Бурал-Сардык. Полученные данные позволяют сделать заключение о том, что Т и Р образования суперкварцитов и мелкозернистых кварцитов выше, чем у исходных силицитов и сливных разновидностей. Эти факты могут быть объяснены только термальным влиянием от гранитоидов и/или динамометаморфогенным преобразованием. Если использовать гидротермальную модель, то неясно как суперкварциты гипсометрически расположенные на несколько сотен метров выше сливных разновидностей получили флюид с более высокой температурой. В этом же и в случае метасоматического воздействия от гранитоидов кварциты были бы существенно заражены главными, редкими и редкоземельными элементами. Кроме того, несомненно, что существенно изменились бы изотопные метки кислорода в кварцитах.

3.3 Месторождение гора кварцевая

Начато исследование наиболее значимого по ресурсам сырья более 500 т.тонн кварцевого объекта Забайкалья - месторождения Гора Кварцевая [32]. Месторождение расположено в правом борту р. Баляга в 15 км к северо-западу от г. Петровск-Забайкальский Забайкальского края на юго-восточной оконечности Хараузского хребта в зоне его сближения с Заганским хребтом. Месторождение расположено в пределах юго-

западной части Еравнинского террейна в поле развития мелкозернистых, среднезернистых и порфировидных гранитов Хамардабанского [33] интрузивного комплекса. Среди пород жильной серии этих гранитов отмечаются мелкозернистые разновидности гранитов и пегматиты. Граниты Хамардабанского комплекса последовательно секутся преимущественно кислыми интрузиями джидинского, малокуналейского и гуджирского комплексов. С последними связывается кварцевая минерализация пород региона на основании его молибденовой специализации.

Жила кварца представляет собой вытянутое в субмеридиональном направлении штокообразное тело длиной около 230 метров и шириной около 90 м. С восточной стороны жила имеет субвертикальный контакт, а с западной падение в западном направлении под углами 30-45°. Кроме основного тела с западной стороны отмечается еще несколько жил меньшего размера (от 0,5 до 8 метров по мощности), но с таким же падением. Контакт кварцевой жилы с вмещающими гранитами четкий, контрастный, но неровный.

Кварц жилы преимущественно слабопрозрачный, сливной, мутноватый, от серого до молочно-белого цвета. Практически во всех образцах наблюдается система пересекающихся залеченных трещин белого цвета. Отдельные зерна кварца наблюдаются редко, хотя иногда в кавернах и крупных трещинах наблюдаются мелкие друзы и щетки чистого и прозрачного горного хрусталя. Часть поздних трещин покрыта корочкой оксидов железа. Наиболее часто встречающимися минеральными включениями является мусковит, реже полевые шпаты и биотит. В отдельных образцах отмечаются сульфиды в виде крупных (до нескольких мм) молибденита и мелкого пирита.

Петрографические исследования подтвердили гиганто-, крупнозернистую размерность кварца в агрегатах. Структура породы преимущественно неясно-блочная, блочная, гетерогранобластовая, угасание преимущественно облачно-мозаичное, что вызвано, вероятно, постгенетическими динамическими процессами. Основной минеральной примесью в кварце жилы является серицит мусковитового состава. Реже встречаются мелкие зерна кислого плагиоклаза и микроклина, а также мелкие вкрапления рудного вещества. В виде единичных мелких зерен наблюдается циркон, апатит, топаз, хлорит. Отмечается большое количество флюидных включений связанных с системой трещин.

Исследования с помощью электронного микроскопа Tescan MIRA 3 LMN пробы кварца с самыми низкими содержаниями элементов-примесей показали развитие обычно по трещинам субмикронных включений сульфидов бария и железа, а также единичные зерна рутила, титанита, молибдита.

Содержания главных и редких элементов для кварца месторождения Гора Кварцевая могут сильно отличаться, но они прямо зависят от состава минеральных включений.

Содержания алюминия, калия, натрия, кальция, железа и магния находятся в зависимости в первую очередь от содержания силикатных минералов таких как плагиоклазы, микроклин, мусковит и биотит. На большие содержания слюд указывают повышенные содержания цезия, плагиоклазы подтверждаются повышенными содержаниями стронция, а полевые шпаты – рубидия. Спорадически повышенные содержания молибдена указывают на преимущественную мелкую вкрапленность рудного минерала в отдельных пробах. Изредка встречаются крупные кристаллы молибденита. Низкие содержания лития и фосфора, являющиеся главными компенсаторами структурных включений в кварце, могут говорить о высоких перспективах получения высококачественных кварцевых концентратов по этому показателю. Низкий уровень бора позволяет расширить область применения этого типа сырья и на солнечную энергетику.

Распределение редкоземельных элементов (рисунок 29) в пробах кварца месторождения Гора Кварцевая сходно, но отличается большим (на два порядка) разбросом значений что объясняется различными содержаниями минеральных примесей, содержащих эти элементы. Проба 1550 характеризуется положительной европиевой аномалией при аномально высоком значении молибдена и связано, видимо, с накоплением этого элемента в молибдените. Большая часть проб характеризуются отрицательными европиевыми аномалиями, а три пробы отсутствием этой аномалии. Подобное явление можно объяснить несколько отличающимся минеральным составом проб кварца с преобладанием полевых шпатов или слюд.

На тройной дискриминационной диаграмме пегматитового и магматогенного кварца [35] с дополнениями по [36] (рисунок 30) кварцы месторождения Гора Кварцевая группируются в поле кварца из пегматитов. Проба 1553 содержат повышенное количество алюмосиликатных минералов и вследствие этого сильно сдвинута в область кварца из гранитов. Пробы 1557 и 1559 также имеют повышенные содержания алюминия и титана в примесной минеральной фазе и, соответственно, имеют смещенное положение на дискриминационной диаграмме. Изотопные метки кислорода указывают на высокотемпературное магматогенное происхождение кварца жилы Гора Кварцевая. Некоторые корректировки изотопного состава могут объясняться поздней проработкой метеорными или эндогенными водами. Более точные данные по генетической принадлежности кварца жилы, влиянию поздних процессов и содержанию неизвлекаемых примесей будут получены после выполнения аналитических работ по кварцевым концентратам.

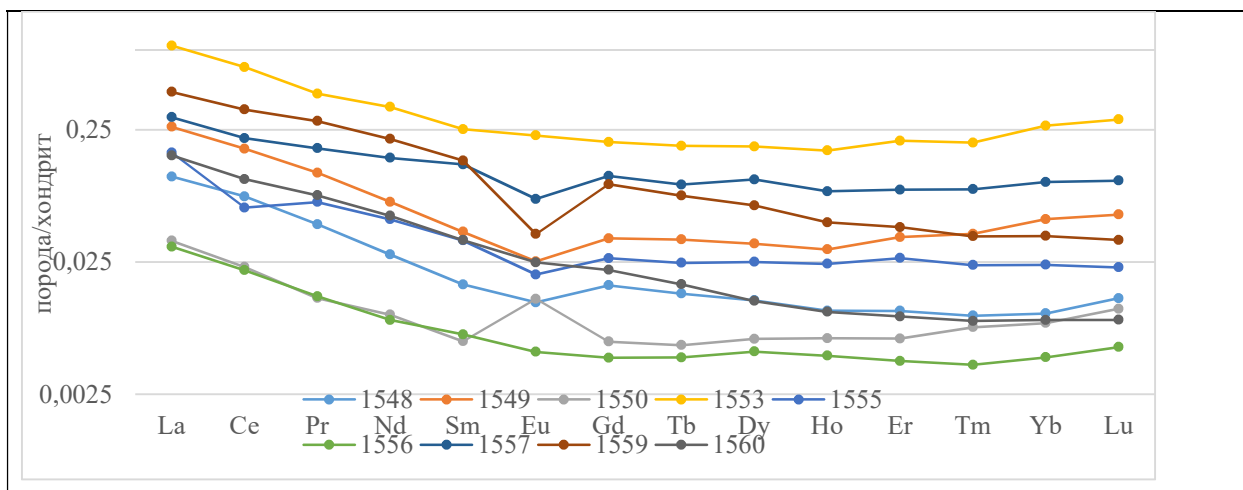


Рисунок 29 – Диаграмма распределения РЗЭ в кварцах Горы Кварцевой. Нормировано по [34]

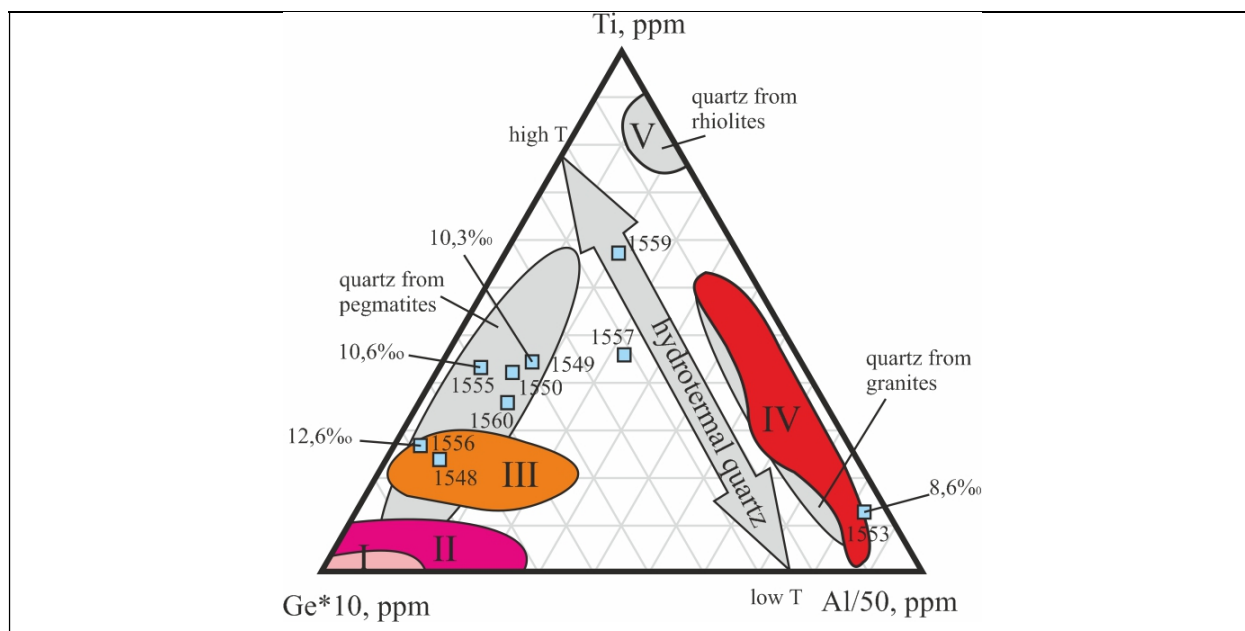


Рисунок 30 – Тройная дискриминационная диаграмма пегматитового и магматогенного кварца (по [35], поля I-V). Поля I, II и III соответствуют кварцам из пегматитов, поле IV соответствует кварцу из гранитов, поле V соответствует кварцу из риолитов. Диаграмма дополнена данными (по [36], поля, закрашенные серым цветом с подписями). Поле V полностью совпадает у обоих авторов. Цифры на выносках показывают значения $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ в кварце относительно V-SMOW

Проведены исследования флюидных включений в кварце месторождения Гора Кварцевая методом микротермометрии. Флюидные включения (ФВ) наблюдаются во всех исследованных образцах. В основном ФВ сосредоточены вдоль трещин и каналов в виде скоплений, редко наблюдаются единичные изолированные включения. Наиболее часто наблюдаются трёхфазные включения размером до 20 мкм предположительно состава $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$, редко двухфазные размером до 10 мкм: чистый CO_2 или состава $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ и неопределённого состава с наиболее высокой температурой гомогенизации размером до 4

мкм. Вдоль трещин сосредоточено много тёмных углеводородных включений (рисунок 31).

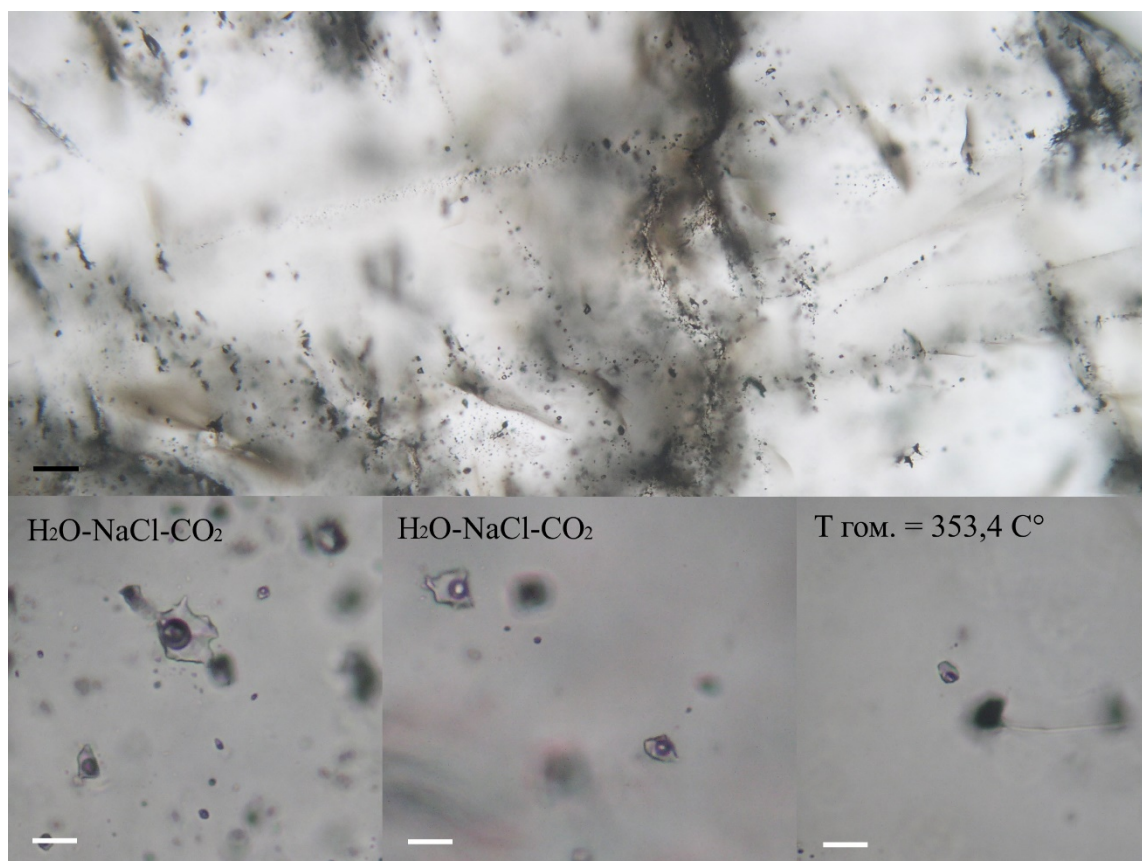


Рисунок 31 – Изображение образца №1555 и флюидных включений (чёрная масштабная линейка – 50 мкм, белая масштабная линейка – 10 мкм.)

Были оценены параметры включений состава $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ (табл. 6.). Температура гомогенизации CO_2 варьировалась от 31 до 31,7 °С, для применения модели Steele-MacInnis M. [37] была использована максимально возможная для модели температура в 31,1 °С. Декрепитация включений начинается с температуры 280 °С, когда вскрываются наиболее крупные включения и активно происходит до 350 °С, при этом отдельные небольшие включения, размером менее 5 мкм гомогенизируются в жидкую фазу до 325 °С. При декрепитации вновь образованные трещины заполняются тёмными плёнками углеводородов.

Таблица 6 - Параметры включений состава $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$

	Т пл. клатрата, °С	Т, гом. (жид.), °С	вес% NaCl	мол% CO_2	V, $\text{см}^3/\text{моль}$	ρ , $\text{гр}/\text{см}^3$	dP/dT, бар/°С	P гом., бар
ср. нач. (26 изм)	6,94	296,50	5,83	9,17	24,06	0,87	11,27	1303,56
2 σ	1,54	4,20	2,61	1,15	0,41	0,02	0,71	139,51

Параметры включений состава $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ были оценены только на основе двух измерений в образце № 1559 (таблица 7). Для расчёта изохоры и давления была применена модель NokieFlincs_ $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ [37]. Декрепитация включений происходит при нагреве до 350 °С. При нагреве выше 350 °С наблюдалось два двухфазных включения размером до 4 мкм. с температурой гомогенизации в жидкость 353,4 °С и 361 °С, которые сохранялись при нагреве до 480 °С и одно аномальное включений размером около 8 мкм. с температурой гомогенизации в газ при 470 °С. При предположении, что высокотемпературные включения до 4 мкм. были захвачены одновременно с включениями состава $\text{H}_2\text{O-NaCl-CO}_2$, минимальные условия захвата включений оцениваются в $357,2 \pm 5$ °С и $2 \pm 0,1$ кбар

Таблица 7 - Параметры включений состава $\text{H}_2\text{O-NaCl}$

№	Т пл. льда, °С	Т гом., °С	вес% NaCl	Р гом., бар	ρ , гр/см ³	dP/dT, бар/°С
1	-1,70	264,00	2,90	48,91	0,80	12,25
2	-4,50	264,00	7,17	47,59	0,84	12,76

3.4 Перераспределение воды в жильном кварце при прогрессирующей деформации

Методами μFTIR И ДОРЭ проведена оценка распределения воды в структуре жильного кварца, образованного в результате последовательных пластических деформаций, связанных с процессами дислокационного скольжения и последующей рекристаллизации с использованием инфракрасной микроспектроскопии. Данная методика была применена для исследования кварца жильной системы ручья Кривой, расположенной в пределах Байкало-Витимской и восточной части Саяно-Байкальской складчатой системы. Было показано, что в ИК-спектр отражения зерен с различной ориентацией отличаются друг от друга в области асимметричных валентных колебаний – происходит изменение соотношения пика в области 1118 см^{-1} и провала в области 1160 см^{-1} . По соотношению пик-провал можно провести картирование и достаточно точно определять зерна и межзеренные границы в жильном кварце в случае различных механизмов двойникования. Таким образом, была предложена методика определения границ зерен по ИК спектрам отражения, и без перемещения образца съемка спектров пропускания для определения распределения OH и CO_2 групп, а также органических компонентов в 100 мкм кварцевых пластинках относительно зерен и их границ.

Исследовалось пространственное распределение летучих компонентов в деформационной структуре жильного кварца, а также распределение воды и углекислого газа в кварцевых агрегатах (рисунок 32) протозернистой, фрагментарной, псевдопорфиروبластовой и зернистой микроструктур, сформированных на двух стадиях пластических деформаций. На основе ИК микроспектроскопии продемонстрированы особенности мигра-

ции летучих компонентов в ходе последовательных структурных перестроек и показано, что они связаны с процессами скольжения дислокаций и последующей перекристаллизации в условиях ползучести.

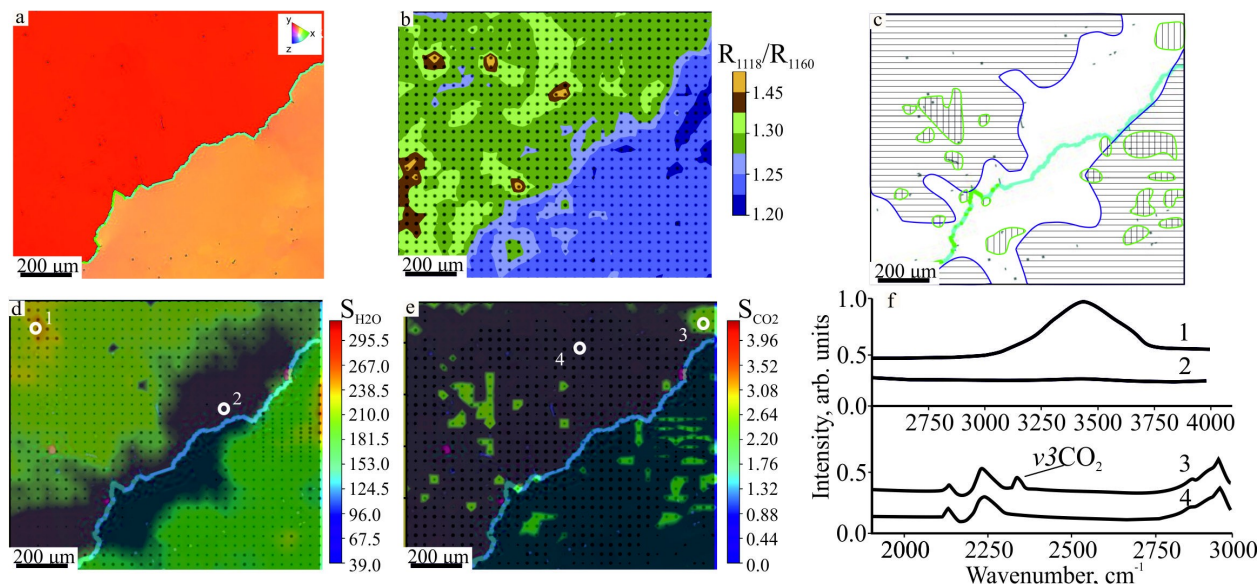


Рисунок 32 – Особенности распределения воды и углекислого газа в кварце зернистой микроструктуры: (а) обработанная карта ДОРЭ-контраст полос + обратная полюсная фигура с цветовым кодированием границ; (б) карта соотношения интенсивностей пиков 1118 и 1160 cm^{-1} в спектре отражения; (с) Карта областей распределения воды и углекислого газа в пределах выбранных элементов микроструктуры; (д) Карта распределения H_2O по площади пика $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$; (е) Карта распределения CO_2 по площади пика 2350 cm^{-1} ; (ф) Спектры поглощения H_2O и CO_2 (номера соответствуют областям на рисунках d и e)

3.5 Спектры комбинационного рассеяния флюидных включений в кварце

В отчете за 2023 год были приведены данные по кварцевым проявлениям хребта Борщевочный в Забайкалье. Ниже приводятся результаты, дополнительно полученные в этом году. Проведены исследования комбинационного рассеяния флюидных включений в кварце (образец №1562) на конфокальном микроскопе модели WITec alpha 300R. Состав флюидных включений многокомпонентный, визуально при комнатной температуре наблюдается три фазы: жидкая H_2O , жидкая и газообразная CO_2 (рис 33). Размер включений до 20 мкм. , образуют скопления, одиночных включений не встречается. Спектры комбинационного рассеяния показывают наличие во всех включениях H_2O и CO_2 , а в некоторых также CH_4 и соединения серы (рисунок 34.).

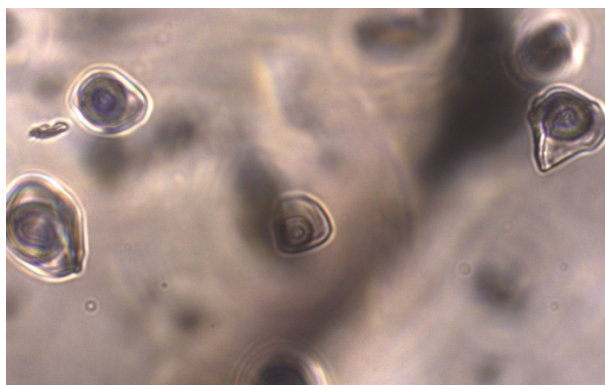


Рисунок 33 – Изображение флюидных включений в микроскопе

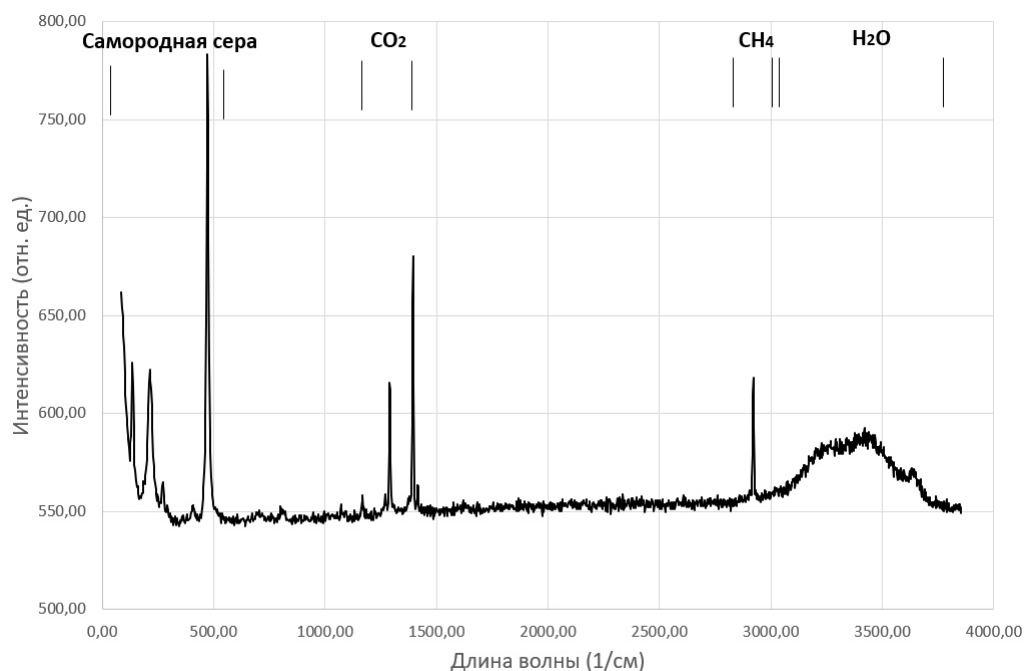


Рисунок 34 – Спектр комбинационного рассеяния флюидного включения с химическим составом

В спектре CO_2 хорошо разрешён резонанс Ферми, который позволяет оценить плотность углекислоты. Для этого в программе Fityk на основании 18 измерений была проведена аппроксимация пиков CO_2 резонанса Ферми функцией Фойгта для уточнения положений максимумов, с учётом линейной формы базовой линии (рисунок 35). Полученное значение разности пиков резонанса Ферми (Δ) составило $103,51 \pm 0,0648 \text{ см}^{-1}$, что по формуле $\rho = -0,030314551 \Delta^3 + 9,432834797 \Delta^2 - 977,9384933\Delta + 33780,38242$ [1] даёт значения плотности $0,35 \pm 0,058 \text{ г/см}^3$ (доверительный интервал 2σ). Наличие CH_4 может занижать фактическое значение

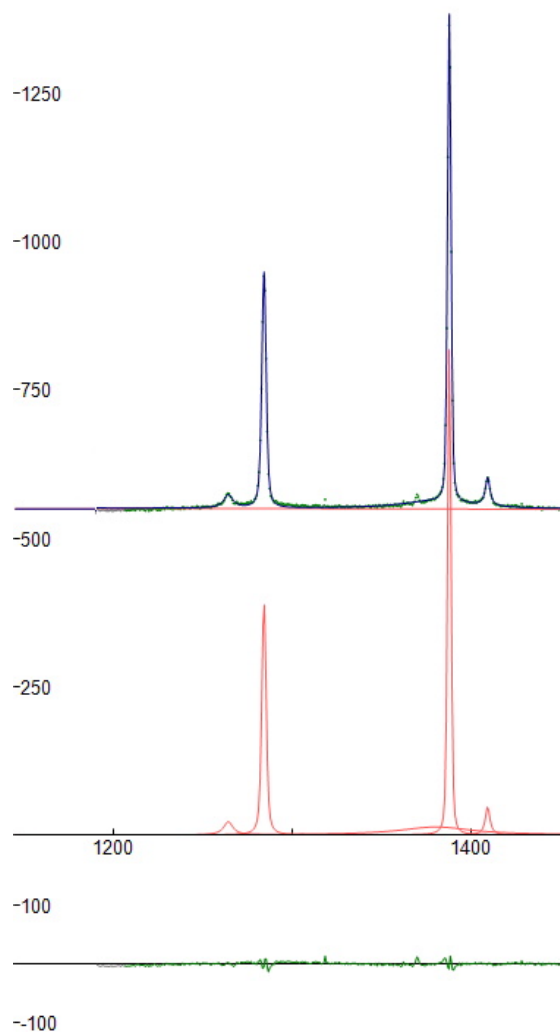


Рисунок 35 – Пример аппроксимация функциями Фойгта спектра CO_2 с резонансом Ферми

3.6 Гранулометрический анализ зёрен в шлифах хребта Борщовочный.

Было изучено 16 шлифов (таблица 8). Получены средние значения площади зерна и средние значения размера зерна кварца в породе (диаметр Ферета) (рисунок 36). Для крупных зёрен площадью более $0,2 \text{ мм}^2$ получены средние значения факторов формы: соотношение сторон подогнанного эллипса и сплошность (соотношение периметра к выпуклому периметру выпуклой оболочки), а также указана процентная доля площади. Шлифы 1582 и 1772 не имеют чётко выраженных границ зёрен из-за интенсивной пластической деформации (милонитизации). Шлифы 1584, 1586, 1774 имеют очень крупные зёрна, которые больше поля зрения объектива с редкими мелкими зёрнами вдоль трещин и блочным погасанием в виде рисунка шахматной доски, которое затрудняет определение границ зёрен. Шлифы 1585 и 1775 имеют в основном также очень крупные зёрна, но в них была проанализирована часть зёрен меньшего размера. Наименьший средний размер зёрен наблюдается в шлифах кварцитов 1580 и 1583, а наибольший – в 1764.

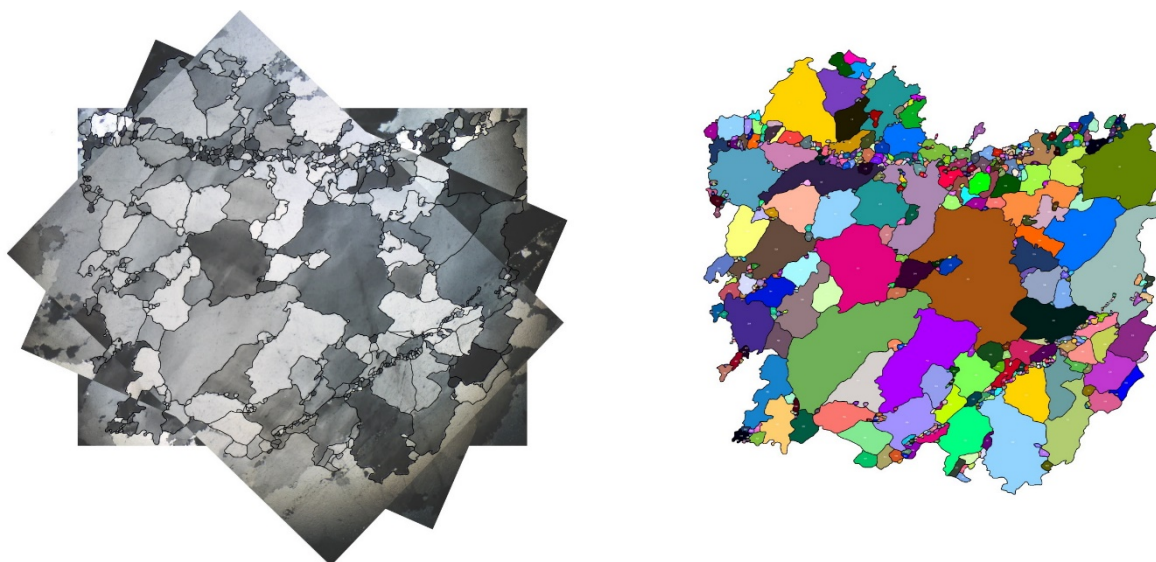


Рисунок 36 – Проведение гранулометрического анализа на примере образца 1770, а - наложенные изображения шлифов в поляризационном микроскопе под разными углами с размеченными вручную границами зёрен кварца, б - зёрна в псевдоцветах после обработки в программе ImageJ

Таблица 8 - Гранулометрический анализ кварцевых зёрен Ундинского участка

Номер шлифа	Кол-во зёрен для анализа	Средняя площадь (мм ²)	Средний размер (мм)	Доля крупных зёрен (>0,2мм ² , %)	Среднее соотношение сторон	Средняя сплошность
1578	1734	0,014	0,102	52	1,9	0,76
1579	433	0,056	0,254	69	1,7	0,69
1580	1214	0,001	0,055	0		
1581	801	0,033	0,173	67	1,7	0,76
1583	3274	0,005	0,080	46	3,7	0,74
1585	762				2,6	0,78
1587	570	0,005	0,115	0		
1588	1170	0,023	0,204	27	2,4	0,68
1589	1675	0,017	0,174	24	3,0	0,64
1591	251	0,112	0,283	88	2,0	0,72
1592	547	0,053	0,300	50	1,9	0,76
1593	524	0,043	0,171	79	1,7	0,75
1594	411	0,067	0,284	63	1,9	0,75
1764	105	0,231	0,463	90	1,8	0,86
1769	453	0,070	0,236	79	1,8	0,77
1770	626	0,050	0,215	76	1,7	0,80
1773	359	0,065	0,266	73	2,2	0,81
1775	105				2,0	0,81

Кварц каждой зоны обладает разной степенью деформации (рисунок 37.) Наименее деформированные зёрна у кварца Джидинского участка, средней степени деформации

зёрна у кварца Борщовочной зоны и наиболее деформированные кварцы Талангуской зоны, а кварцит пробы 1583 имеет сильно вытянутые зёрна.

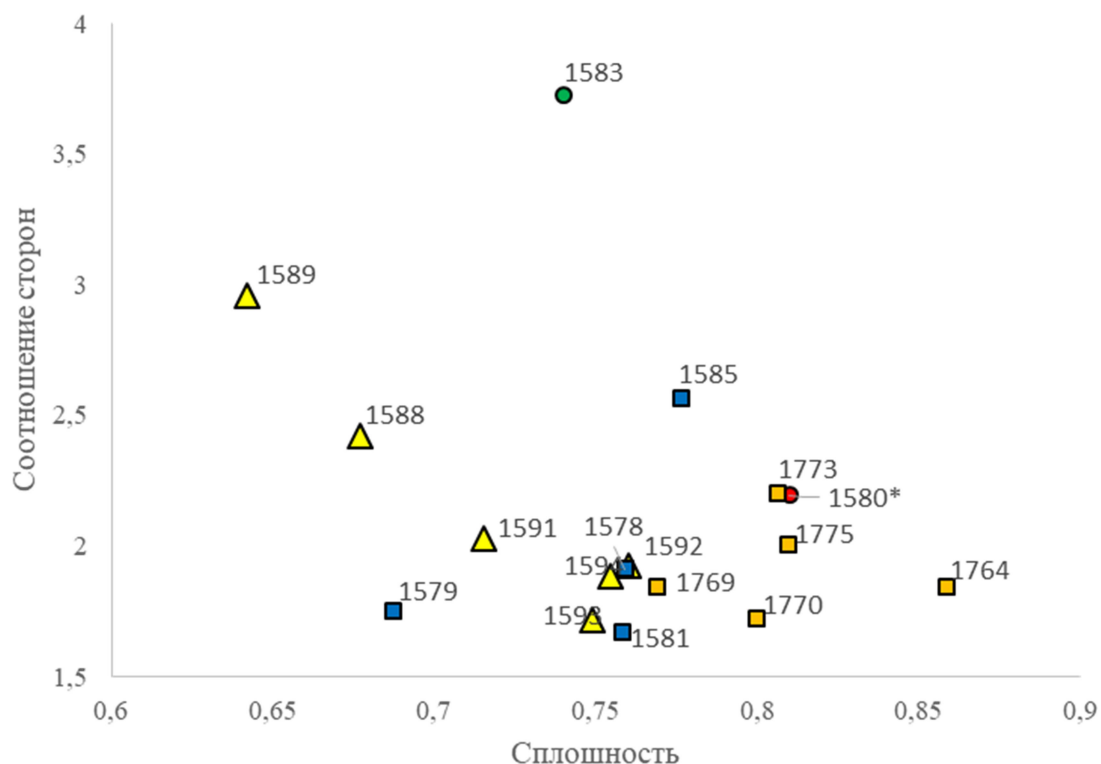


Рисунок 37 – Распределение по форме крупных зёрен кварца (более 0,2 мм²). * – в образце отсутствовали крупные зёрна, и взяты средние значения по всем зёрнам

Желтыми треугольниками показаны кварцы Талангуской зоны, синими квадратами – кварцы Борщовочной зоны, оранжевыми квадратами – кварцы Джидинского участка, красный кружок – проба кварцита 1580 Борщовочной зоны, зеленый кружок – проба кварцита 1583 Борщовочной зоны.

4 ОПТИЧЕСКОЕ КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО И МУЛЬТИКРЕМНИЙ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Ввиду своих уникальных физико-химических свойств материалы, оборудование и технологии на основе высокочистых кварцевых концентраторов, синтезированных из природного минерального кварцевого сырья, применяются в таких областях науки как: полупроводниковая; светотехническая; волоконно-оптическая; оптическая; стекло специального назначения; высокотемпературная керамика и другие. Большинство работ по получению высокочистых кварцевых концентраторов посвящены исследованию жильных типов кварцевого сырья. В данной работе представлены результаты исследования получения высокочистых кварцевых концентраторов из мономинеральных кварцитов Восточного Саяна.

4.1 Кварцевые концентраты

Современные технологии обогащения кварцевого сырья (термодробление, применение высокоинтенсивных и высокоградиентных магнитных сепараторов, современные методы флотации, высокотемпературного хлорирования и др.) позволяют освободиться от минеральных примесей. Особое внимание уделяется процессу флотации, т.к. во время флотации эффективно удаляются минеральные примеси [38].

При исследовании кварцитов Восточного Саяна установлен их мономинеральный состав, низкое содержание структурных примесей и высокотемпературной воды [39]. В результате гранулометрического анализа изображений границ зёрен (распознавание зёрен) в программе ImageJ установлено:

- границы зерен мелкозернистого кварцита преимущественно ровные, зёрна с волнистым угасанием не выявлены, часто встречаются тройные стыки под углом 120° , пластической деформации не подвергался и испытывал статическую рекристаллизацию;
- границы зерен сливного кварцита преимущественно ровные, как и у мелкозернистого кварцита, встречаются единичные зёрна с волнистым угасанием, часто встречаются тройные стыки под углом 120° , представляет собой дальнейшую форму статической рекристаллизации мелкозернистого кварцита, с незначительной долей пластической деформации;
- суперкварцит характеризуется более удлинённой формой крупных зёрен, по сравнению со сливным и мелкозернистым кварцитами, что можно наблюдать в увеличении значений соотношения сторон для крупных зёрен более $0,03 \text{ мм}^2$, тройные стыки под углом 120° встречаются между зёрнами среднего размера, подвергался пластической деформации в режиме вращения субзёрен. Во всех трёх типах некоторые границы зёрен яр-

ко выражены и выделяются на фоне соседних зёрен, возможно из-за наличия пор и концентрации флюида.

Процентное соотношение распределения зерен представлено в таблице 9.

Таблица 9 - Процент распределения зёрен по количеству и площади в различных диапазонах размера

Тип Кварцита	-0,1 мм		-0,1 +0,3 мм		-0,1 +0,4 мм		-0,3 мм		+0,4 мм	
	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S
мелкозернистый кварцит	37,5	3,7	50,0	48,7	59,1	78,1	12,4	47,6	3,34	18,2
сливной кварцит	21,1	1,0	42,9	18,0	58,9	40,3	36,0	81,0	19,9	58,7
суперкварцит	47,6	3,3	41,5	31,0	45,8	41,8	10,9	65,7	6,6	54,9

Примечание: N - % количество зерен; S – % площади.

В результате исследования кварцитов нами ранее разработана «сухая» схема обогащения. Данная схема включает в себя следующие процессы: дробление кварцевого куска с последующим грохочением и выделением рабочей фракции 3-10 мм; промывка куска в дезинтеграторе для удаления остатков глины; сушка куска; термодробление; измельчение; классификация крупки до фракции +100 –300 мкм; химическое обогащение 20% HCl:10%HF Ж/Т=2:1; сушка кварцевой крупки; контроль качества кварцевого концентрата; упаковка [39]. Результаты обогащения представлены в таблице 10. По данной схеме получены кварцевые концентраты с суммарным содержанием 10 регламентирующих примесей от 10 до 24 ppm, в зависимости от разновидности кварцевого сырья.

«Сухая» схема обогащения обеспечивает получение кварцевых концентратов вы-

Таблица 10 - Массовые доли примесей в исходных кварцитах и синтезированных концентратах после ХО, ppm

Тип кварца	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10
Суперкварцит исх.	6	27	1,7	0,8	1	0,17	0,02	3,5	6,3	0,13	46,6
Суперкварцит ХО.	0,9	4,5	0,8	0,7	0,2	0,14	0,01	2,5	0,5	0,12	10,4
Мелкозернистый исх.	7,1	65,9	2,4	4,6	4,4	0,16	0,09	5,9	23,9	0,14	115
Мелкозернистый ХО.	0,6	9,3	1,1	1,3	1,3	0,12	0,01	4,0	2,3	0,14	20,2
Сливной исх.	4,9	10,4	0,3	7,3	0,9	0,2	0,1	19,3	6,2	0,3	50
Сливной ХО.	6,9	5,3	0,2	2	0,5	0,11	0,05	1,1	0,9	0,4	17
Порфировидный исх.	5,1	62,6	1,5	2,7	3	0,06	0,01	4,1	24	0,04	103
Порфировидный ХО.	1,6	9,9	0,8	2,1	0,6	0,04	0,01	1,8	2,5	0,02	19,9
Уренгенур исх.	13,8	234	17,5	186	51	0,1	0,9	6,8	124	0,1	634
Уренгенур ХО.	3,5	11,1	1,8	1,7	1,4	0,08	0,06	2,8	1,9	0,1	24

сокой чистоты, однако она имеет ряд технологических недостатков. Масса конечного

продукта составляет не более 35% от исходной породы, технологически на дисковом истирателе не доизмельчается фракция +350-600 мкм, необходимо снижение механической прочности исходной породы. Все эти недостатки связаны с механическим методом дезинтеграции.

Нами исследованы альтернативные методы измельчения электроискровое и электрогидравлическое дробление [40]. Эффект высвобождения минералов высоковольтными электрическими импульсами является результатом локализации электрических пробоев, вызывающих раскол рудных агрегатов по границам раздела связанных минеральных компонентов. Практически этот тип высвобождения минералов является единственным известным способом генерации межзернового раскола рудных агрегатов по границе раздела между различными минералами.

Электрический пробой твердых тел происходит, когда напряжение приложенного электрического импульса превышает электрическую прочность фрагмента руды. Разрушение твердых тел высоковольтными импульсами происходит на границе раздела из-за электростатического притяжения плазменных стримеров локальным электрическим полем на границах поляризованных минералов [41].

Исследование электроимпульсного дробления выполняли на экспериментальной установке «Заряд 1», схема установки представлена на рисунке 38. Ёмкостной накопитель энергии C заряжается постоянным током 100 мА от высоковольтного источника питания через защитный резистор $R1$ и зарядный резистор $R2$. По окончании зарядки срабатывает неуправляемый газовый разрядник S , который коммутирует накопитель C на разрядный промежуток камеры дробления.

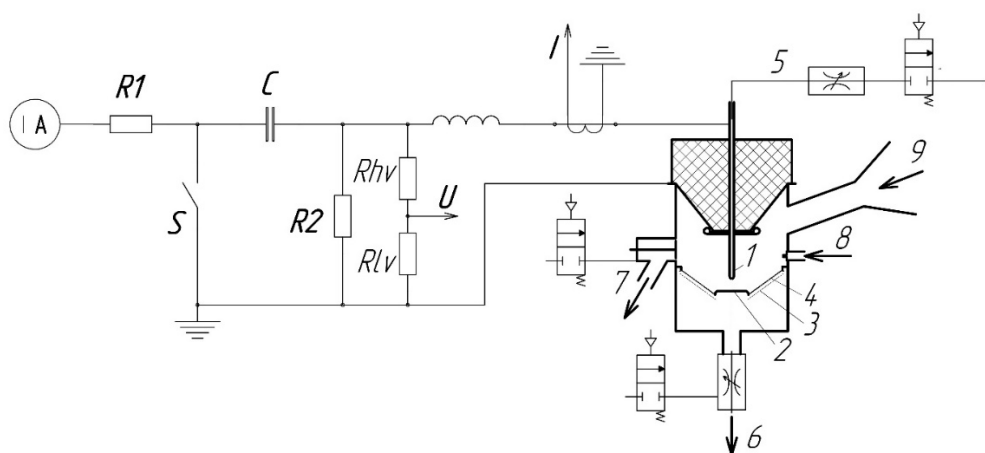


Рисунок 38 – Схема установки для электрогидравлического дробления материалов: 1 – высоковольтный электрод; 2 – заземлённый электрод; 3 – классификатор; 4 – конусная тарелка с окнами; 5 – магистраль подачи воздуха в разрядный промежуток; 6 – вынос материала, прошедшего классификатор; 7 – вынос материала, не прошедшего классификатор; 8 – форсунка подачи воды для выноса материала, не прошедшего классификатор; 9 – патрубок для засыпки исходного материала

Результаты дробления, характер деформации и разрушения кристаллических частиц изучены с помощью оптического микроскопа Olympus BX-51. Для оптической микроскопии использованы классы крупности +100-300 мкм, +300 мкм.

В результате исследования дезинтеграции кварцитов Восточного Саяна данными методами установлено: высокая селективность, разделение на минеральные индивидуумы с сохранением границ зерен, вскрытие флюидных включений, снижение количества переизмельченного материала по сравнению с механическим измельчением, не требуется предварительное терморазупрочнение кварца, исключение данной операции упрощает технологическую схему передела кварцевых пород.

Природное минеральное кварцевое сырье в своем составе содержит углерод, его количество и форма вхождения может ограничивать область применения кварцевых концентратов в стекольной промышленности, полученных на основе данного сырья. Нами проанализированы кварциты Ока-Урикского участка и гранулированный жильный кварц Анахчи-Чипикетского жильного поля Патомского нагорья (жила 2821) на оборудовании Thermo Scientific FlashEA 1112 Elemental Analyzer с программным обеспечением Eager 300 (анализ выполнен в ФИЦ ИрИХ СО РАН) результаты представлены в таблице №3. По данным таблицы 3 видно, что содержание углерода в исходных кварцитах Ока-Урикского участка и гранулированном кварце Патомского нагорья ниже предела обнаружения методики, исключением являются кварциты Северо-Восточного участка. При петрографических исследованиях кварцитов Северо-Восточного участка было установлено, что углеродное вещество расположено в межзерновом пространстве, и может быть удалено в процессе обогащения.

Таблица 11 - Содержание C,N,H, ppm

Наименование образца	C, ppm	N, ppm	H, ppm
Кварциты Северо-Восточного участка	196	0	0
Кварциты Южного участка	0	0	0
Кварциты Юго-Западного участка	0	0	0
Суперкварцит	0	0	0
Мелкозернистый	0	0	0
Чипикет	0	0	0

4.1.1 Плавление кварцевого сырья различного генезиса

Для исследования плавления (образования аморфной фазы) кварцевого сырья использован синхронный термический анализ на интегрированном комплексе фирмы NETZSCH Geratebau GmbH (Германия) (ЦКП «Высокотемпературный контур» ИСЭМ СО РАН). Образцы кварцевых концентратов, полученных из природного минерального сырья с суммарным содержанием десяти нормирующих примесей менее 20 ppm (см. табл. 12),

нагревались в атмосфере аргона со скоростью 10°C в минуту до 1730°C и выдерживались 30 минут, после чего охлаждались до комнатной температуры. Определение параметров элементарной ячейки и контроль фазового состава осуществлялось на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE компании Bruker. Результаты исследования представлены в таблицах 13,14.

Таблица 12 - Содержание примесей в кварцевых концентратах, ppm

Тип кварца	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	$\Sigma 10$
ЮТА	0,3	8	0,6	0,7	0,07	0,01	0,01	0,2	0,4	0,2	10,5
Суперкварцит	0,9	4,5	0,8	0,7	0,2	0,14	0,01	2,5	0,5	0,12	10,4
Кыштым	0,4	5,3	4,8	1,1	0,2	0,017	0,013	0,6	0,5	0,27	13,25
Гранулированный кварц жилы 2821	0,5	13,6	1,8	0,5	0,1	0,01	0,01	1,5	0,3	1,4	20

Таблица 13 - Фазовый состав кварца после отжига при 1730°C , %

Образец	1	2	3	среднее
ЮТА	S – 41% Q – 57% K – 2%	S – 36% Q – 62% K – 2%	S – 42% Q – 56% K – 2%	S – 40% Q – 58% K – 2%
Суперкварцит	S – 4% Q – 71% K – 25%	S – 2% Q – 75% K – 23%	S – 2% Q – 76% K – 22%	S – 3% Q – 74% K – 23%
Кыштым	S – 20% Q – 22% K – 58%	S – 27% Q – 17% K – 56%	S – 24% Q – 18% K – 58%	S – 24% Q – 19% K – 57%
Гранулированный кварц жилы 2821	Q – 98% K – 2%	Q – 98% K – 2%	Q – 98% K – 2%	Q – 98% K – 2%

Примечание: S-стекло, Q-кварц, K- кристобалит.

Таблица 14- параметры элементарной ячейки

№ п/п	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
суперкварцит	4.914(1)	5.404(1)	113.0(1)
Гранулированный кварц жилы 2821	4.914(1)	5.406(1)	113.1(1)

По данным таблицы 12 видно, что кварцевые концентраты Iota, Кыштым и суперкварцит содержат практически одинаковое содержание примесей, исключением является повышенное содержание титана в кварцевых концентратах Кыштыма. Однако процесс плавления в этих концентратах существенно отличается друг от друга (табл. 13). Наиболее эффективно в фазу стекла переходит кварцевый концентрат Iota и Кыштыма. Iota-кварц отличается повышенным содержанием алюминия. Также следует отметить, что кварцевые концентраты на основе гранулированного жильного кварца жилы 2821 Чипикет, при данном режиме нагрева не переходит в аморфную фазу. При сравнении таблиц 12,14 видно, повышенное содержание алюминия в гранулированном кварце сопровождается увеличением направления C и объемом элементарной ячейки.

4.2 Кварцевое стекло

Кварцевое стекло имеет широкое промышленное применение как для оптических применений, так и для получения термостойкой кварцевой керамики. Кроме того, особо следует отметить применение оптического кварцевого стекла в качестве высокочастотных резонаторов волновых гироскопов. Для применения оптического кварцевого стекла в области вакуумного ультрафиолета используется кварцевое стекло марки КУ-1, или его зарубежные аналоги, типа Suprasil 311, 312, получаемые высокотемпературным гидролизом SiCl_4 в водородно-кислородном пламени. Для применения в силовой оптике необходимо объемно однородное оптическое кварцевое стекло, прозрачное в видимой и ближней инфракрасной области спектра. По оптическим характеристикам этой области соответствует стекло марки КИ или зарубежный аналог типа Infrasil-301, 302, получаемые плавлением в вакууме или в водородной среде в электропечи кварцевого концентрата из природного кварцевого сырья. К сожалению, в России в настоящее время отсутствует производство оптического кварцевого сырья.

Максимальные объемы кварцевых концентратов используются для изготовления тиглей из кварцевых стекол для выращивания монокристаллического кремния и тиглей из кварцевой керамики для получения мультикристаллического кремния. Кроме того, одним из важнейших применений кварцевых концентратов и, соответственно, кварцевого стекла являются радиопрозрачные обтекатели высокоскоростных летательных аппаратов. Одной из основных характеристик кварцевого стекла, определяющая возможности его использования для изготовления термостойкой кварцевой керамики [45], оболочек оптоволокон [46], аппаратов для микроэлектроники [47] является устойчивость к кристаллизации. Чем выше температура начала кристаллизации, тем будет более термостойкая кварцевая керамика, полученная из них [48]. Эти параметры необходимо учитывать при изготовлении керамических радиопрозрачных оболочек антенных обтекателей высокоскоростных летательных аппаратов, работающих при высоких скоростях нагрева и кварцевых тиглей для выращивания кремния, работающих длительное время при температурах выше 1450°C . Исследование процессов кристаллизации кварцевых стекол важно также для выявления общих закономерностей фазовых переходов стекло–кристалл.

4.2.1 Кристаллизация кварцевого стекла

Границы раздела фаз, участки соприкосновения с огнеупорами, газовые пузыри в стекломассе, инородные твердые включения и т.п. оказывают влияние на кристаллизацию кварцевого стекла. В целом, механизм кристаллизации стекол включает две стадии: образование центров кристаллизации (зародышей) и рост кристаллов на них [46–47]. Склонность стекол к кристаллизации определяется их химическим составом и внешними пара-

метрами, такими как температура и давление [43]. Однако, на основании полученных нами ранее данных, можно предположить, что устойчивость к кристаллизации зависит от природы (генезиса) природного кварца [45]. Для исследования особенностей кристаллизации стекла были выбраны два типа кварцевого сырья, существенно различного генезиса – суперкварциты Восточно-Саянской кварценозной провинции и гранулированный кварц жилы 175 Кыштымского месторождения (Урал). Для плавки стекла использовались кварцевые концентраты ИГХ СО РАН из суперкварцитов Восточного Саяна и кварцевые концентраты марки RQ-2K ОАО «Кыштымский ГОК». Кроме того, использовались кварцевые стержни, изготовленные ООО «НПФ «НПФ Кварцевое стекло» из кварцевых концентратов марки RQ-2K ОАО «Кыштымский ГОК». По химическому составу кварцевые концентраты практически не отличаются (табл.15). Методика наплава стекла изложена в работе [45].

Таблица 15 — Массовые доли примесей в кварцевых стеклах, ppm

Проба	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ
Суперкварцит	0,5	5,5	1,3	3,4	0,6	0,01	0,01	1,0	1,7	0,1	14,1
Кыштым	0,4	5,3	4,8	1,1	0,2	0,02	0,01	0,6	0,5	0,3	13,2
Кыштым стержни	2,9	4,4	2,4	1,7	2,4	0,03	0,1	2,5	1,0	0,3	17,7

Материал для исследований готовился по следующей методике. Кварцевые стекла, измельчались в кварцевой ступке, с выделением фракций -100 мкм, +100-300 мкм, +300 мкм, после чего навески массой 2 гр., помещались в муфель и отжигались на воздухе при температуре от 1250°C до 1450°C. Нагрев проводился в кварцевых чашках, алундовых и платинородиевых тиглях. Выдержка при заданной температуре составляла 2 часа, после чего проводилось охлаждение со скоростью 300 °C/ч. Динамика образования центров кристаллизации исследовалась методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE. Кривые дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) снимались на приборе синхронного-термического анализа STA 449 F1 Jupiter. Навеску измельченного образца помещали в специальный платиновый тигель. В качестве эталона использовали пустой платиновый тигель, прокаленный при 1200 °C до постоянной массы. Нагрев и охлаждение проводили со скоростью 10°C/мин в диапазоне температур 30–1450°C в атмосфере аргона и в вакууме.

В результате проведенных экспериментов по кристаллизации стекла в алундовых тиглях было выявлено, что температура начала кристаллизации стекол, полученных на основе гранулированного кварца Кыштымского месторождения 1300 °C, а стекло на основе кварцитов месторождения Бурал-Сардык выше 1400 °C (рисунок 39 а). Наибольшая кристаллизационная активность характерна для стержней кварцевого стекла, полученного

в ООО “НПФ “Кварцевое стекло”. Это связано, по-видимому, с образованием гидроксильных групп при плаке стекла в атмосфере водорода. По спектрам ИК поглощения (рисунок 39 б) в стержнях видна полоса поглощения гидроксильных групп.

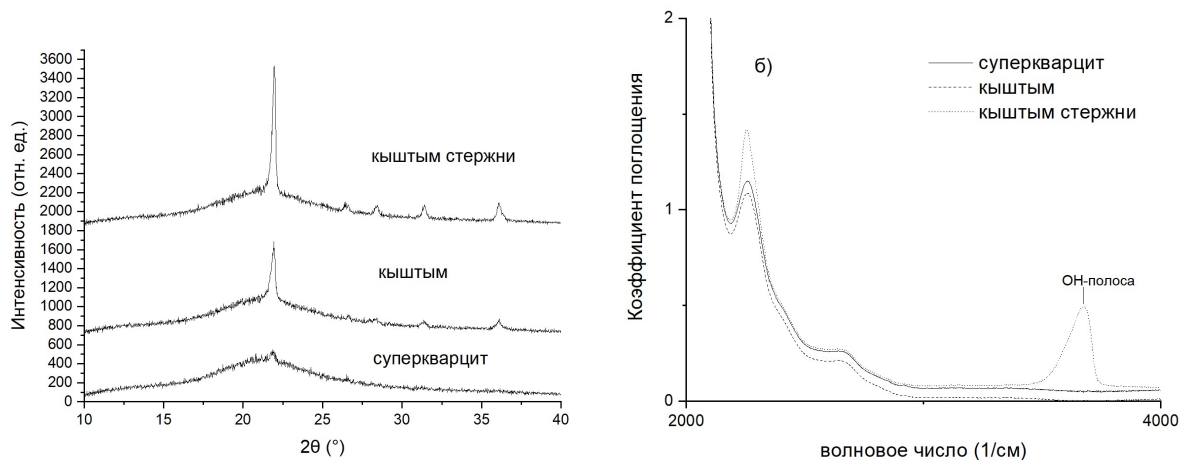


Рисунок 39 – Рентгенограммы кристаллизации кварцевых стёкол в кристобалит при 1350 °С (а); Спектры поглощения кварцевых стёкол в инфракрасной области

На рисунке 40 показаны результаты ДСК кварцевых стекол, полученных из суперкварцитов Восточного Саяна и жильного кварца Кыштымского ГОКа. Температура максимума скорости кристаллизации стекол из кыштымского сырья 1420⁰С, а стекла из суперкварцитов выше 1450⁰С. Разница по температурам кристаллизации не менее 50 градусов. Измерения проведены в токе аргона.

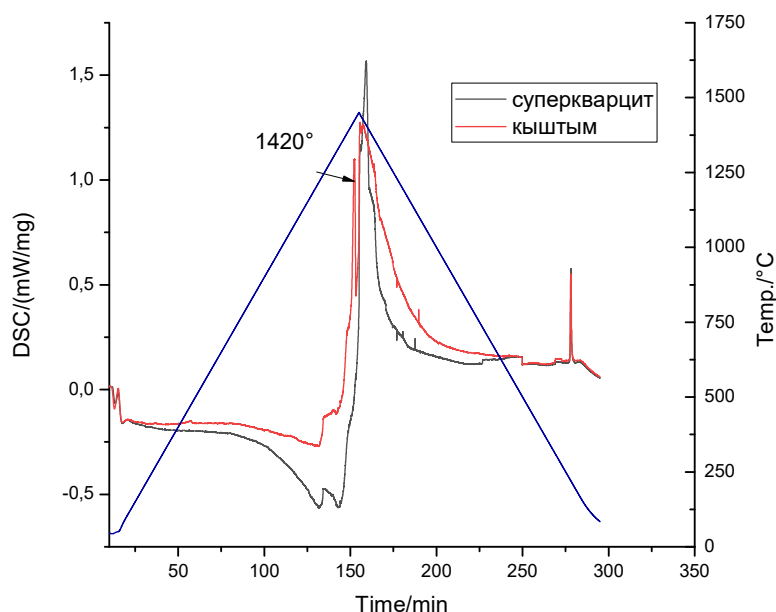


Рисунок 40 – Кривые ДСК стекол на основе суперкварцитов (а) и кварца кыштымского месторождения (б)

Эксперименты, проведенные на стекольном заводе им. Дзержинского в г. Гусь-Хрустальный подтвердили полученные нами результаты. В стекле, выплавленном из

кварцевых концентратов на основе суперкварцитов не наблюдается кристаллизация при выдержке при температуре 1350⁰С в течении 2-х часов.

Таким образом, показано, что температура начала и кинетика кристаллизации кварцевого стекла зависит не только от чистоты кварцевых концентратов, из которых наплавлено кварцевое стекло, а также определяется генезисом исходного кварца. Стекла, полученные на основе суперкварцитов Восточного Саяна, обладают более высокой устойчивостью к кристаллизации, чем стекла из гранулированного кварца Кыштымского месторождения (Урал), что говорит об существенном преимуществе кварцитов при производстве радиопрозрачных обтекателей высокоскоростных летательных аппаратов и тиглей для выращивания кремния.

4.2.2 Легированное кварцевое стекло

Из обогащенных кварцевых концентратов месторождения Бурал-Сардык методом вакуумно-компрессионной плавки получены образцы высококачественного кварцевого стекла, которое характеризуется высоким светопропусканием в широкой области спектра и соответствует параметрам так называемого «сухого» стекла марки КИ. В спектрах поглощения полученных образцов в области 2700-2800 нм отсутствует полоса, связанная с поглощением ОН групп. Активация такого стекла примесями редкоземельных элементов позволяет его модифицировать для различных сфер производственно-технической деятельности. В частности, легирование кварцевого стекла церием и титаном приводит к ограничению его светопропускания в ультрафиолетовой области спектра. Установлено, что поглощение света обуславливается появлением стабильной оксидной фазы Се-Ti-O переменного состава [48]. Такое стекло может использоваться для изготовления термостойких светофильтров, например, отсекающих ультрафиолетовую область спектра для систем накачки лазеров [49].

Для легирования стекла церием и титаном нами был определен наиболее оптимальный способ, при котором используется раствор хлорид церия гидрата, и суспензия диоксида титана в воде, которым обрабатывается кварцевый концентрат перед наплавом стекла.

Активация титаном приводит к поглощению образцов в УФ-области начиная от 230 нм (рисунок 41, кривая 3). При активировании стекла церием в спектре поглощения образцов появляется полоса с пиком около 320 нм, интенсивность которой увеличивается с увеличением концентрации примеси (рисунок 41, кривая 4). Комплексная активация стекла соединениями титана и церия приводит к эффективному поглощению света в ближней УФ-области, что делает такой материал интересным при разработке термостойких светофильтров.

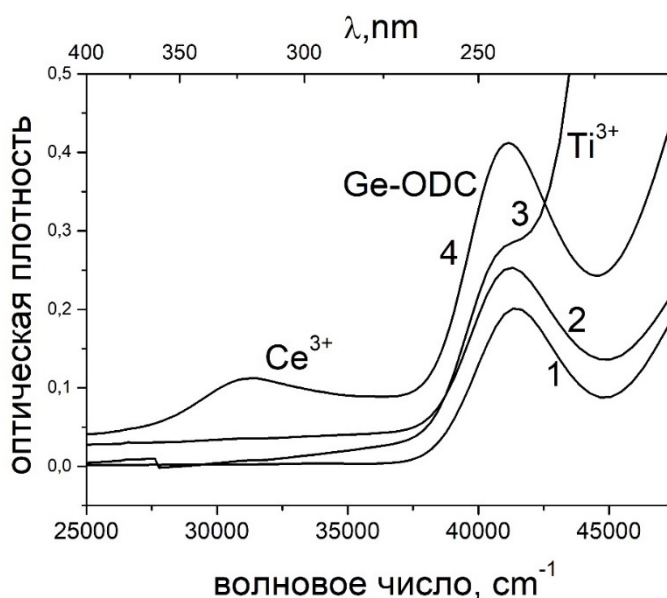


Рисунок 41 – Спектры поглощения кварцевых стекол: 1 – стекло марки КИ, 2 – стекло, полученное из кварцитов месторождения Бурал-Сардык, 3 - стекло, активированное примесью Ti (10 ppm), 4 – стекло, активированное примесью Ce (10 ppm)

Спектры поглощения стекол, активированных церием и титаном характеризуются четко выраженным краем поглощения. Было подобрано соотношение этих примесей, при которых достигается требуемое для практического применения поглощение в УФ-области спектра. Но с другой стороны необходимо предотвратить появление оптических неоднородностей в объеме стекла, которые появляются при высоких концентрациях активирующих компонентов. Оптимальная концентрация титана находится в пределах 100-200 ppm, а концентрация церия составляет 1000-2000 ppm. При увеличении концентрации церия до 3000 ppm интенсивность полосы поглощения остается практически такой же, как и в образцах, активированных 2000 ppm. При этом значительно уменьшается прозрачность образцов и проявляется их оптическая неоднородность, хорошо заметная визуально.

В таблице 16 представлены значения пропускания в различных областях спектра для образцов толщиной 5 мм без активации и с примесью церия и титана. Как видно из результатов, представленных в таблице, активация приводит к практически полному поглощению образцов в УФ области начиная от 230 нм.

Таблица 16 - Пропускание кварцевого стекла (пластины толщиной 5 мм), полученного из кварцитов месторождения Бурал Сардык: не активированное и активированное 2000 ppm Ce и 100 ppm Ti

λ , nm	<230	250	300	400	450-900	2500
T, %, SiO ₂	75	75	85	88	91	93
T, %, SiO ₂ -Ce,Ti	0	9	2,7	71	82	90

Таким образом, легирование кварцевого стекла примесью титана приводит к практически полному поглощению образцов в УФ области начиная от 230 нм. Оптимальная концентрация примеси Ti составляет порядка 100 ppm. При активировании стекла церием в спектре поглощения образцов появляется полоса с пиком около 320 нм, интенсивность которой увеличивается с увеличением концентрации примеси. Оптимальная концентрация церия в образцах составляет 1000 ppm.

4.3 Мультикристаллический кремний

Понимание взаимосвязи между микроструктурой и свойствами поликристаллических материалов требует характеристики размера, формы, кристаллографической ориентации зерен и границ. Эта информация необходима для прогнозирования поведения материалов и разработки высокоэффективных материалов будущего [50]. Кристаллографический анализ границ зёрен и составляющих их зёрен часто основан на дифракционных методах, таких как электронная или рентгеновская микроскопия, например, дифракция обратного рассеяния электронов (EBSD). В частности, для установления характера границ зёрен используются программы постобработки данных mtext и atex. Однако, существуют еще так называемые “ложные” границы двойникования (псевдограницы) [51] которые отличаются по физическим свойствам от обычных специальных границ. Данные псевдограницы в кристаллографии могут быть охарактеризованы различными типами ориентационных отношений между соседними зернами из шести возможных. Сюда входят псевдодвойники с углами 60° и 120° , которые сохраняют последовательность укладки ABCABC. При этом вращение на 120° градусов также можно интерпретировать как вращение на 90° градусов вокруг оси (010) [51].

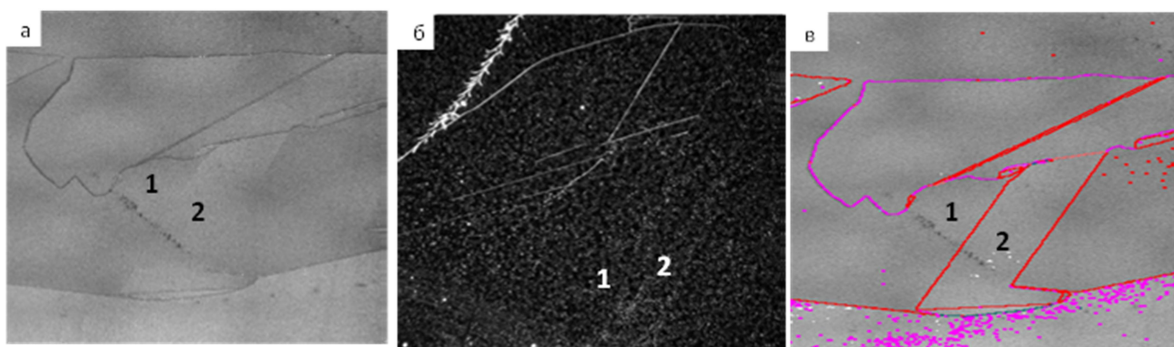


Рисунок 42 – а- карта качества картин Кикучи, б- оптическое изображение травленной поверхности, в- карта специальных границ (CSL)

Так, на рисунке 42 представлен пример такой границы (граница 1-2). Считается, что все царапины, межзёренные границы, деформированные области отчётливо проявляются на картах качества картин Кикучи (рисунок 42а) в виде полос, значительно темнее остального фона. Однако, граница 1-2 на этих картах не демонстрирует характерного из-

менения цвета, свойственного другим дефектам. Кроме того, граница 1-2 не видна на оптическом изображении травленной поверхности, где другие границы проявляются в виде белых линий (рисунок 42б). Тем не менее на карте распределения специальных границ данная граница идентифицирована как специальная $\Sigma 3$ граница. Таким образом, существуют неоднозначности при идентификации некоторых большеугловых границ, предположительно состоящих из доменов с близкой (эквививалентной) ориентацией. Именно поэтому целью данной работы является разработка подхода для описания особых эквивалентных ориентационных отношений для “ложных” специальных границ в среде Jupyter Notebook на языке программирования Python. Для описания эквивалентных ориентаций существует фундаментальная зона ориентационного пространства [52]. Она является удобным кристаллографическим представлением пространства всех ориентаций. Таким образом, необходимо сгруппировать ориентации, выраженные в углах Эйлера и нанести на фундаментальную зону. Если ориентации находятся в симметричных областях, то они являются эквивалентными. Для достижения более точного результата при группировке ориентаций необходимо выбрать подходящий метод кластеризации. Визуализация данных (например, 3D-проекция на основе трех углов Эйлера) может помочь в понимании структуры данных и выборе подходящего метода. Это особенно полезно для оценки, насколько хорошо данные подходят для K-means, DBSCAN и других методов. Стоит отметить, что перед кластеризацией следует очистить данные, обработав пропущенные значения, выбросы и шум, а также масштабировать или нормализовать признаки для предотвращения искажения результатов и повышения точности кластеризации. Также необходимо было заранее проверить явно эквивалентные наборы углов Эйлера, отличающиеся в первом, втором или третьем угле Эйлера на 90^0 , 180^0 , 270^0 , 360^0 и сгруппировать их. Это удобнее всего сделать, установив взаимосвязь между углами Эйлера различных зёрен по матрицам поворота. Все возможные варианты взаимосвязей между углами Эйлера, а также возможные для них операции симметрии представлены в таблице 17. Так, например, для зёрен с ориентациями (309,29; 50,53; 43,8) и (127, 1; 50,5; 44) справедлива операция симметрии L_{001}^2 (-x-yz), то есть поворот на 180^0 по оси (010), что свидетельствует об эквивалентности этих ориентаций.

Применив кристаллографические формулы для некоторых эквивалентных ориентаций, была проведена кластеризация методами DBSCAN и K-means. По данным кластеризации K-means было выделено 9 кластеров, что видно по индексу Силуэтта (рисунок 43 б). Помимо основных углов Эйлера, определяющих ориентацию зёрен, были обнаружены выбросы, соответствующие малоугловым разориентациям внутри самих зёрен (показано красными стрелками на рисунке 43а). Однако, некоторые кластеры определены с ошиб-

кой. Так, на рисунке 43 а (отмечено красным квадратом) некоторые ориентации отделены от основного кластера, хотя первый угол Эйлера в них отличается несущественно (в пределах 10 градусов). Поскольку метод K-means эффективен преимущественно для сферических кластеров, несферическая форма кластеров может быть причиной наблюдаемых проблем. По данным кластеризации DBSCAN было определено 8 кластеров (рисунок 43 г). Даже для ориентаций, близких по углам Эйлера выделение кластеров верно. Таким образом, именно метод DBSCAN будет использован для нанесения ориентаций на фундаментальную зону. Построение фундаментальной зоны производилось в среде Jupyter Notebook на языке программирования Python.

Как видно на рисунке 44, cluster0 и cluster1 находится в симметричных областях фундаментальной зоны, что указывает на эквивалентность ориентаций зёрен, составляющих границу 1-2 (рисунок 42). Таким образом, данная граница не может быть идентифицирована как специальная граница зёрен, так как не соблюдается основное кристаллографическое правило для границ двойникования: ориентации зерен должны быть в двойниковых соотношениях.

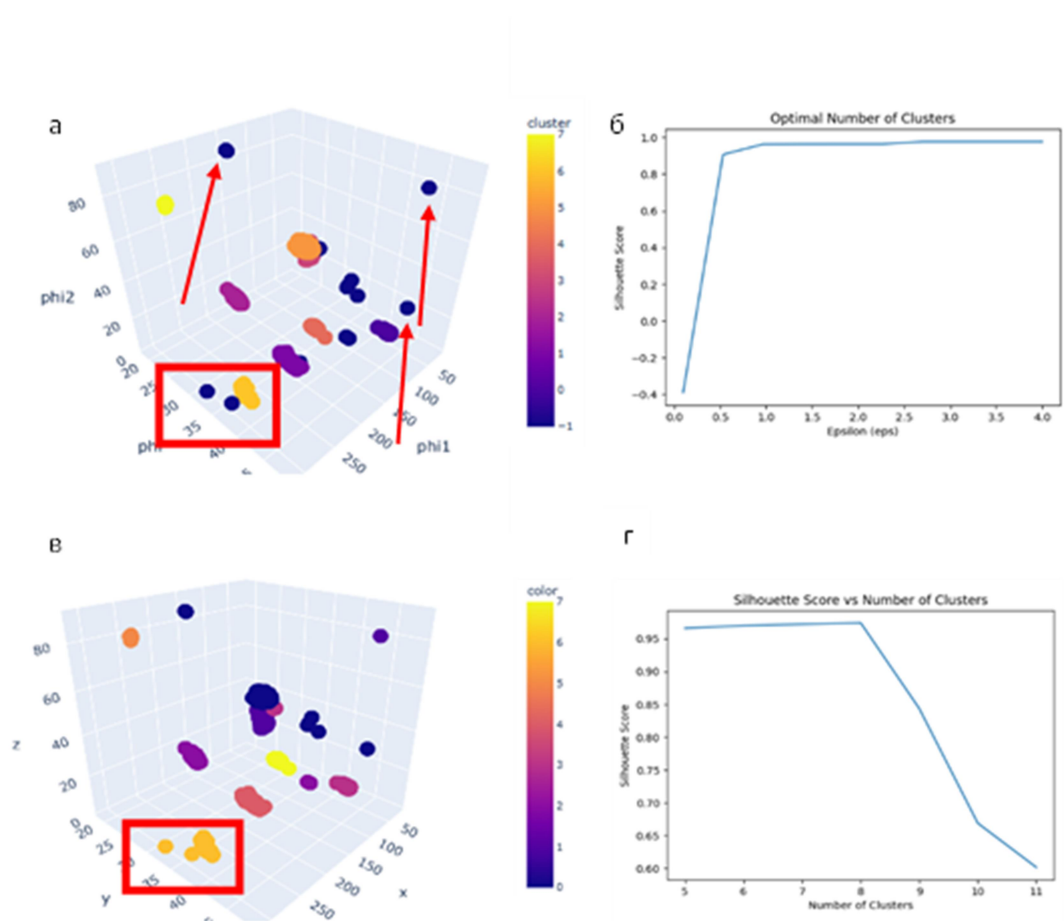


Рисунок 43 – Подбор наиболее лучшего метода для кластеризации: а,б- K-means, в,г- DBSCAN

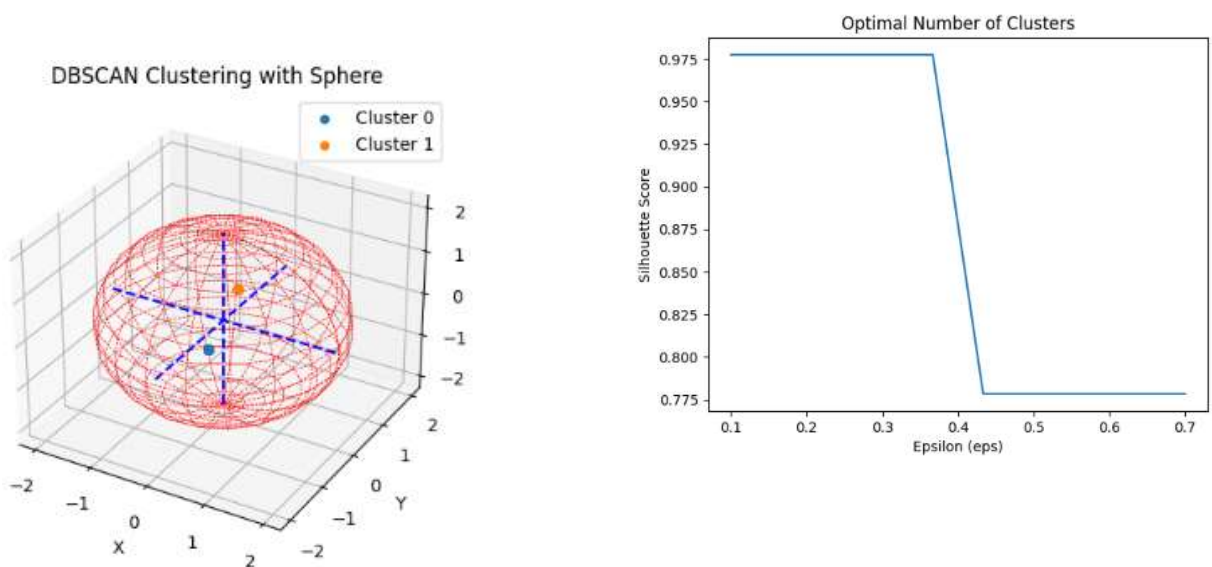


Рисунок 44 – Построение фундаментальной зоны для эквивалентных ориентаций

Таблица 17 - Возможные операции симметрии для ГЦК материалов

Углы Эйлера			Операция симметрии	Описание операции симметрии
180	180	0	L_{010}^2 (-xy-z)	Поворот второго порядка (на 180^0) по оси 010
180	90	0	L_{010}^2 (-xzy)	Поворот второго порядка (на 180^0) по оси 010
180	0	0	L_{001}^2 (-x-yz)	Поворот второго порядка (на 180^0) по оси 001
45	180	135	L_{-110}^2 (-y-xz)	Поворот второго порядка (на 180^0) по оси -110
135	180	45	L_{110}^2 (yx-z)	Поворот второго порядка (на 180^0) по оси 110
90	180	90	L_{100}^2 (x-y-z)	Поворот второго порядка (на 180^0) по оси 100
360	90	180	L_{01-1}^2 (-x-z-y)	Поворот второго порядка (на 180^0) по оси 01-1
90	90	90	L_{101}^2 (z-yx)	Поворот второго порядка (на 180^0) по оси 101
270	90	270	L_{10-1}^2 (-z-y-x)	Поворот второго порядка (на 180^0) по оси 10-1
180	90	90	L_{111}^3 (yzx)	Поворот третьего порядка (на 120^0) по оси 111
90	90	180	L_{1-11}^3 (z-x-y)	Поворот третьего порядка (на 120^0) по оси 1-11
0	90	90	L_{-11-1}^3 (-y-z-x)	Поворот третьего порядка (на 120^0) по оси -11-1
270	90	180	L_{11-1}^3 (-zx-y)	Поворот третьего порядка (на 120^0) по оси 11-1
180	90	270	L_{1-1-1}^3 (-yz-x)	Поворот третьего порядка (на 120^0) по оси 1-1-1
270	90	0	L_{-111}^3 (-z-xy)	Поворот третьего порядка (на 120^0) по оси -111
360	90	270	L_{-1-11}^3 (y-z-x)	Поворот третьего порядка (на 120^0) по оси -1-11
90	90	0	L_{-1-1-1}^3 (zxy)	Поворот третьего порядка (на 120^0) по оси -1-1-1
270	90	90	L_{010}^4 (-zxy)	Поворот четвертого порядка (на 90^0) по оси 010
270	0	0	L_{001}^4 (y-xz)	Поворот четвертого порядка (на 90^0) по оси 001
0	90	0	L_{100}^4 (x-zy)	Поворот четвертого порядка (на 90^0) по оси 100
180	90	180	L_{100}^4 (xz-y)	Поворот четвертого порядка (на 90^0) по оси 100
90	0	0	L_{00-1}^4 (-yxz)	Поворот четвертого порядка (на 90^0) по оси 00-1
90	90	270	L_{0-10}^4 (zy-x)	Поворот четвертого порядка (на 90^0) по оси 0-10
360	0	0	E (xyz)	Совместима сама с собой

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении выделим наиболее важные результаты, полученные в 2024 году.

В результате проведенных Институтом геохимии экспериментальных исследований в 2024 получены следующие основные результаты:

В кристаллах щелочноземельных фторидов, активированных Cd^{2+} и Zn^{2+} , радиационное образование $\text{Cd}^+(\text{O}_h)$ и $\text{Zn}^+(\text{O}_h)$ центров в кубическом окружении и анионных вакансий коррелировано между собой. Присоединение анионной вакансии к иону Cd^+ или Zn^+ приводит к увеличению температурной устойчивости таких радиационных дефектов.

На модернизированной установке СЗВН-20-2 для выращивания кристаллов фторидов была отработана технология выращивания монокристаллов CeF_3 . Полученные монокристаллы демонстрируют высокую оптическую однородность. Показана высокая воспроизводимость результатов в различных экспериментах. Автоматические режимы позволяют проводить рост с минимальным участием оператора, экономят ресурс установки и электроэнергию, также, обеспечивают повторяемость результатов. Также проведена дистилляция фторида церия с целью очистки шихты от примесей двухвалентных ионов щелочноземельных металлов. В результате удалось существенно снизить содержание неконтролируемых примесей таких ионов в выращенных из дистиллированной шихты кристаллах.

Смешанные фториды CaSrF_4 дают умеренный прирост эффективности апконверсии по сравнению с имеющимися фторидами CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 с примесями Ho - Yb . Тройные фториды CaSrBaF_6 менее эффективны. Наибольший выход апконверсии при возбуждении 980 нм показал фторид SrF_2 -3% ErF_3 -5% YbF_3 . Для визуализации инфракрасных пучков (свечение 500-700 нм, возбуждение 800-1050 нм) подходит пара Ho - Yb , для расширенного диапазона (возбуждение 800-1050 и 1400-1600 нм) наиболее эффективна пара Er - Yb .

В кристаллах LaF_3 - Sm^{2+} обнаружена широкополосная бесструктурная полоса люминесценции с максимумом около 1230 нм при возбуждении в область 4f-5d переходов в ионах самария. По близкой аналогии с оптическими спектрами красного свечения в LaF_3 - Eu^{2+} наблюдаемое свечение отнесено к аномальной люминесценции - обусловленной переходами с локальных релаксировавших зонных состояний ближайших ионов лантана на основное 4f состояние ионов самария Sm^{2+} .

Обнаружены узкие полосы в спектрах возбуждения в ВУФ области спектра в кристаллах CaF_2 , активированных ионами Gd^{3+} и Yb^{3+} , связанные с 4f-5d переходами в Gd^{3+} . Таким образом, воспроизводится показанная ранее закономерность - наиболее узкими являются линии, связанные с 4f-5d переходами в ионах трехвалентных лантаноидов с нечетным числом электронов в основном 4f состоянии. Ширина бесфононных линий в спектрах

возбуждения и поглощения имеет значительную зависимость от температуры, что позволяет сделать вывод о том, что в исследуемых кристаллах имеет место сильное электрон-фононное взаимодействие, которое связано с многофононным Рамановским механизмом. Для дополнительного подтверждения связи наблюдаемых узких линий в спектрах возбуждения и поглощения 4f-5d переходами были получены теоретические спектры поглощения трехвалентных примесных ионов тяжелых редкоземельных элементов Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb в кристаллах щелочноземельных фторидов. Обнаружено хорошее согласие рассчитанных энергий 4f-5d переходов с положением узких линий на спектрах поглощения и возбуждения, полученных в эксперименте.

Установлены различные типы дипольных центров Ba^{2+} -анионная вакансия в кристаллах LaF_3-Ba^{2+} . Было оценено влияние диполя на ближайшее окружение в кристалле.

Согласно квантово-химическим расчетам положения остовных и валентных зон в кристаллах $CaSrBaF_6$, активированных ионами трехвалентных лантаноидов, а также Y^{3+} и Cd^{2+} , установлена возможность существования быстрой остовно-остовной люминесценции в кристаллах $CaSrBaF_6$, активированных ионами Cd^{2+} , Y^{3+} .

Проведены квантово-химические расчеты двухвалентного самария в кристаллах щелочноземельных галоидов со смешанным анионным составом. Получены энергии для 4f-5d переходов в ионах Sm^{2+} в кристаллах $BaBrI$, $BaClI$, $BaClBr$, $BaFBr$, $SrBrI$, $SrClI$. Установлено, что кристаллы $BaBrI$, $BaClI$, $BaClBr$, $BaFBr$, $SrBrI$, $SrClI$ с примесью двухвалентного самария могут быть перспективными сцинтилляционными материалами, поскольку орбитали 4f и 5d ионов Sm^{2+} располагаются в запрещенной зоне кристалла-матрицы, а 4f-5d переходы в них лежат в области свечения автолокализованных экситонов, что делает возможным резонансный перенос энергии от экситонов на центры Sm^{2+} .

Установлен механизм радиационного дефектообразования в минералах группы скаполита из ряда мейонит ($Ca_4Al_6Si_6O_{24}CO_3$) – мариалит ($Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl$). Разнообразие окраски данных минералов от пурпурного до темно-синего обусловлено различным соотношением между электронными ловушками – F-центрами (вакансия хлора реже фтора, захватившая электрон) и дырочными центрами – карбонатными анион-радикалом $(CO_3)^{\bullet-}$. Образование радиационно-наведенных центров окраски в скаполитах происходит вследствие распада экситонных возбуждений около комплексов $(Na_4Cl)^{3+}$ и $(Na_xCa_{4-x}CO_3)^{(6-x)+}$ ($x=0-4$).

Разработан метод очистки LiF на основе процессов кипения, испарения и конденсации. Предложено и изготовлено устройство сборного тигля, позволяющее за счёт данных процессов выделять до 80% конденсата LiF, очищенного от Mg, Ti и др. примесей. Установлено, что Ti и другие металлы, связанные с кислородом, в процессе кипения и ис-

парения LiF концентрируются кубовом (тигельном) остатке, а Mg в процессе кипения и испарения в виде летучего компонента покидает рабочий объем тигля, поскольку не обнаруживается ни в конденсате, ни в кубовом остатке. Чистота конечного продукта позволяет не учитывать остаточные концентрации Mg и Ti при проведении повторной активации LiF данными элементами для получения материала с заданными свойствами. На основе полученного материала в 2024 г. была выращена серия кристаллов LiF (в формообразователе на 120 стержней), повторно активированных примесями Mg и Ti (на 500 ppmw и 5 ppmw, соответственно) и показавших высокий световой выход ТСЛ.

Разработан метод обогащения фтористого лития на основе его перевода в гидрфторид лития с последующим разложением. Получено порядка 16 образцов кристаллов, позволяющих изготовить около 35 000 детекторов ДТГ-4.

На основе обобщения геологических, минералого-петрографических и геохимических данных по основным разновидностям кварцитов, в первую очередь уникальным порфиروبластовым суперкварцитам, из трех проявлений (Ока-Урикский узел с месторождением Бурал-Сардык, Урдагарганский и Урунгэнурский узлы) в иркутской свите предложена модель образования высокочистых кварцитов. Наиболее вероятным вариантом формирования тел высокочистых кварцитов можно считать модель динамометаморфогенного преобразования исходной кремнистой пачки в результате коллизии и последующей обдукции пород океанического бассейна и Дунжугурской островной дуги на окраину Гарганского континента. Перекристаллизация и очистка кварцитов происходила вследствие превышения давления над литостатическим в локальных линзо- или лентообразных зонах. Выплавление надсубдукционных гранитоидов, кроме загрязнения вмещающих кварцитов в приконтактной зоне, вызвало всплывание окраины микроконтинента и, возможно, ретроградное оползание покрова по чехлу глыбы.

Полученные первые данные о минеральном и изотопно-геохимическом составе кварца месторождения Гора Кварцевая в Забайкалье позволяют сделать заключение об общем магматогенном источнике вещества. В пробах кварца выявлены такие минералы как кислые плагиоклазы, калиевые полевые шпаты, мусковит, биотит и гидроокислы железа. Рудные минералы представлены молибденитом и, возможно, молибдитом, баритом и пиритом. Жила подверглась хрупким деформациям с последующим залечиванием трещин. Низкие содержания лития, фосфора и германия могут говорить о низких содержаниях структурных примесей и, следовательно, высоких перспективах получения качественных кварцевых концентратов.

В результате исследования дезинтеграции кварцитов Восточного Саяна данными методами установлено, что применения методов электроискрового дробления позволяет

добится: высокой селективности разделения на минеральные индивидуумы с сохранением границ зерен, вскрытие флюидных включений, снижение количества переизмельченного материала по сравнению с механическим измельчением. Кроме того не требуется предварительное терморазупрочнения кварца, исключение данной операции упрощает технологическую схему передела кварцевых пород.

Из специально подготовленного кварцевого концентрата на основе кварцитов месторождения Бурал-Сардык были получены образцы высококачественного кварцевого стекла с высоким светопропусканием в широкой области спектра, характеристики которого соответствуют параметрам так называемого «сухого» стекла марки КИ и легированного кварцевого стекла с примесью церия и титана. Установлен наиболее оптимальный способ легирования, при котором используется раствор хлорид церия гидрата, и суспензия диоксида титана в воде, которым обрабатывается исходный концентрат перед наплавом стекла. Легирование кварцевого стекла примесью титана приводит к практически полному поглощению образцов в УФ области начиная от 230 нм. Оптимальная концентрация примеси Ti составляет порядка 100 ppm. При активировании стекла церием в спектре поглощения образцов появляется полоса с пиком около 320 нм, интенсивность которой увеличивается с увеличением концентрации примеси. Оптимальная концентрация Ce в образцах составляет 1000 ppm.

На основе исследования процессов кристаллизации стекол показано, что температура начала и кинетика кристаллизации кварцевого стекла зависит не только от чистоты кварцевых концентратов, из которых наплавлено кварцевое стекло, а также определяется генезисом исходного кварца. Стекла, полученные на основе суперкварцитов Восточного Саяна, обладают более высокой устойчивостью к кристаллизации, чем стекла из гранулированного кварца Кыштымского месторождения (Урал), что говорит об существенном преимуществе кварцитов при производстве радиопрозрачных обтекателей высокоскоростных летательных аппаратов и тиглей для выращивания кремния.

Анализ псевдограниц для экспериментальных данных ориентации кристаллов успешно проведен с помощью кластеризации, основанной на плотности и построения фундаментальной зоны для симметричных областей. Этот подход эффективно идентифицирует псевдограницы, а также малоугловые разориентации внутри решётки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Egranov A.V. Radiation defects in BaF₂-Cd // *Physica status solidi B*. – 2014.- V. 251. P. 1596-1600.
2. Egranov A.V., Radzhabov E. A., Ivashechkin V. F., Semenova M. A. and Vasil'eva I. E. // *J. Phys.: Condens. Matter*.- 2008.- V.20. P.465213.
3. Егранов А. В., Раджабов Е. А., Непомнящих А. И., Ивашечкин В. Ф., Васильева И. Е. // *Физика твердого тела*.- 2008.- Т. 50.- Вып. 8.- С. 1672-1678.
4. Раджабов Е. А., Шендрик Р. Ю. Эффективная апконверсия в щелочноземельных фторидах, активированных ионами Yb-Но. // *Известия российской академии наук. Серия физическая*.- 2019.- Т. 83, Вып.3.- С. 360-364.
5. Раджабов Е. А., Шендрик Р. Ю. Ап-конверсия инфракрасного излучения в щелочно-земельных фторидах, активированных Er // *Оптика и Спектроскопия*.- 2020.- Т.128. –Вып.11.- С. 1621-1626.
6. Reig D. S., Grauel B., Konyushkin V. A., Nakladov A. N., Fedorov P. P., Busko D. & Würth C. Upconversion properties of SrF₂: Yb³⁺, Er³⁺ single crystals // *Journal of Materials Chemistry C*.-2020.- V. 8. P. 4093.
7. Radzhabov E A, Shendrik R Yu Anomalous europium luminescence in LaF₃ // *Radiation Measurements*. – 2016.- V.90. P. 80-83.
8. Radzhabov E., Shendrik R., Pankratov V., Chernenko K. Fine structure of 4f–5d absorption spectra of MeF₂-Yb³⁺ in the vacuum ultraviolet region under synchrotron excitation. // *Optical Materials*.-2023.-Vol. 135. P. 113235.
9. Shendrik R, Myasnikova A.S., Radzhabov E.A., Nepomnyashchikh A.I. Spectroscopy of divalent rare earth ions in fluoride crystals // *Journal of Luminescence*.-2016.-V. 169.- P. 635-640.
10. Shendrik R., Chukanov N.V., Bogdanov A., Myasnikova A., Pankrushina E., Zolotarev A.A., Babkina A., Popova E., Vigasina M.F., Aksenov S.M., Ilyin G. and Pekov I.V. Nature of Scapolite Color: Ab Initio Calculations, Spectroscopy, and Structural Study // *Minerals*.- 2024.- V.14.- P. 937.
11. Shendrik R., Kaneva E., Pankratova V., Pankrushina E., Radomskaya T., Gavrilenco V., Loginova P., Pankratov V. Intrinsic luminescence and radiation defects in scapolite // *Chemical Physics Letters*.- 2024.- V.838.- P. 141081.
12. Kaneva E., Shendrik R. Radiation defects and intrinsic luminescence of cancrinite // *Journal of Luminescence*.- 2022.- V.243.- P. 118628.

13. Kaneva E., Bogdanov A., Radomsкая T., Belozerova O., Shendrik R. Crystal-chemical characterisation and spectroscopy of fluorcarletonite and carletonite // Mineralogical Magazine.- 2023.- V.87.- P. 356.
14. RU Патент № 1707088 Непомнящих А.И., Мироненко С.Н. Способ получения монокристаллических детекторов на основе фтористого лития, приоритет от 12 февраля 1982 г.
15. Непомнящих А.И., Мироненко С.Н., Афонин Г.П., Селявко А.И. Монокристаллические детекторы на основе фтористого лития // Атомная энергия. – 1985.-Т.58. - С.257-259.
16. Мироненко С.Н., Непомнящих А.И., Икрами Д.Д., Парамзин А.С. Рахимов М.Э. Получение фторида лития для термолюминесцентных детекторов ионизирующего излучения // Известия АН СССР. Серия: Неорганические материалы. - 1985.- Т.21. С.504-506.
17. Детекторы термолюминесцентные монокристаллические ДТГ-4. ТУ 436400-002-03533702-2015.
18. Непомнящих А.И., Раджабов Е.А., Егранов А.В. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1984.- 112 с.
19. RU Патент № 969026 Непомнящих А.И., Мироненко С.Н., Афонин Г.П. Способ получения люминофора на основе монокристалла фторида лития (изобретение), приоритет от 22.06.82.
20. Кузьмичев А.Б. Тектоническая история Тувино-Монгольского массива: раннебайкальский, позднебайкальский и раннекаледонский этапы, М.: ПРОБЕЛ-2000, 2004.- С. 192.
21. Жмодик С.М., Постников А.А., Буслов М.М., Миронов А.Г. Геодинамика Саяно-Байкало-Муйского аккреционно-коллизийного пояса в неопротерозое-раннем палеозое, закономерности формирования и локализации благороднометалльного оруденения // Геология и геофизика.- 2006. -Т. 47. № 1. С. 183-197.
22. Аюржанаева Д.Ц., Федоров А.М., Мазукабзов А.М., Непомнящих А.И., Очирова Э.А., Посохов В.Ф. Механизмы формирования химически чистых кварцитов Бурал-Сардыкского месторождения // Геология и геофизика.- 2020.- Т. 61 (10) с. 1316—1330.
23. Волкова М.Г., Непомнящих А.И., Федоров А.М., Махлянова А.М., Брянский Н.В. Флюидные включения в «суперкварцитах» месторождения Бурал-Сардык (Восточный Саян) // Геология и геофизика.- 2017.- Т. 58 (9).- С. 1324—1331.
24. Крылова Г.И., Крейсберг В.А., Митрофанов А.А., Астафьев В.Н. Газонасыщенность кварцевого сырья и валовые содержания в нем воды // Труды VI Международной

конференции «Кристаллы: рост, свойства. Реальная структура, применение» / г. Александров (сентябрь 2003).- ВНИИСИМС, 2003.- С. 320-354.

25. Наковник Н.И. Вторичные кварциты СССР и связанные с ними месторождения полезных ископаемых.- Изд-во «Недра», 1968. – 335 с.

26. Геолого-геохимические исследования кварцевого сырья месторождения Бурал-Сарьдаг [Отчет]// Науч. руководитель программы А.И. Непомнящих (2001ф). Иркутск.

27. Воробьев Е.И., Спиридонов А.М., Непомнящих А.И., Кузьмин М.И. Сверхчистые кварциты Восточного Саяна (Республика Бурятия, Россия) // Доклады академии наук. - 2003. -Т. 390. № 2. С. 219-223.

28. Быдтаева Н.Г., Киселева Р.А., Яншин В.Н. Геологические особенности формирования нового типа гранулированного кварца Гарганского кварценосного района (Восточный Саян) // Кремнезём: Материалы Международного семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 185-187

29. Поисковые работы на кварцевое сырье в юго-восточной части Восточного Саяна [Отчет]// Отчет ОАО «ВЗПК» о результатах поисковых работ на кварцевое сырье, проведенных в 2001-2005 гг. В 2-х книгах и 1-й папке. Отв. исполнитель В.Н. Яшин. 2006ф. Улан-Удэ

30. Бурал-Сардыкское месторождение кварцитов для металлургии кремния и наплава кварцевого стекла. Участок Северный (Республика Бурятия, Окинский район) [Отчет]// Отчет об оценочных и разведочных работах за 2001-2003 гг. с подсчетом запасов по состоянию на 01.04.2003. В 2-х книгах и 1-й папке / Отв. исполнители В.П. Табинаев, С.Д. Цуцар. – Никольск, 2003ф

31. Анфилов В.Н., Кабанова Л.Я., Игуменцева М.А., Никандрова Н.К., Лебедев А.С. Геологическое строение, петрография и минералогия месторождения кварцитов Бурал-Сарьдаг (Восточный Саян) // Разведка и охрана недр. - 2015. -№ 7. С. 18-23.

32. Демьянова Л.П., Мельников А.В., Юргенсон Г.А., Федоров А.М. Кварцевое сырье Байкало-Амурского региона и рекомендации фторидного способа его переработки // Тихоокеанская геология.- 2013.- Т. 32, № 5.- С. 110-116.

33. Геологическая карта СССР масштаба 1:200000, Серия Западно-Забайкальская, Лист М – 49 – I. Автор В.А. Безруков, редактор Н.А. Флоренсов. – Москва.: Главное управление по геодезии и картографии Министерства геологии СССР, 1966 г.

34. Evensen N.M., Hamilton P.J., O’Nions R.K. Rare-earth abundances in chondritic meteorites // Geochim Cosmochim Acta.-1978.- V. 42(8).P 1199–1212.

35. Schrön W., Schmädicke E., Thomas R. and Schmidt W. Geochemische Untersuchungen an Pegmatitquarzen // Zeitschrift für Geologische Wissenschaften.-1988. -16. P. 229-244.
36. Goëtze J. Chemistry, textures and physical properties of quartz - geological interpretation and technical application // Mineralogical Magazine. – 2009. - Vol. 73(4). P. 645–671.
37. Steele-MacInnis M. Fluid inclusions in the system H₂O-NaCl-CO₂: An algorithm to determine composition, density and isochore // Chemical Geology. – 2018. – Т. 498. P. 31-44
38. Haus R., Prinz S., Priess C. Assessment of high purity quartz resources // Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2012. – С. 29-51.
39. Непомнящих А. И., Федоров А. М., Жабоедов А. П., Волкова М. Г.. Высокоочищенные кварциты Восточного Саяна // Геология и геофизика. – 2023. – Т. 64, № 8. –С. 1205-1215.
40. Жабоедов А.П., Непомнящих А.И., Соломеин О.Н./ Кварцевые концентраты из кварцитов Восточного Саяна. // Известия РАН. Серия физическая. – 2017. - №9. С. 1232-1237.
41. Кондратьев, С. С., Жерлицын, А. А., Алексеенко, В. М., Непомнящих, А. И., Жабоедов, А. П., Романов, В. С. Оптимизация режимов электроразрядного дробления кварцевого сырья // In Proceedings of 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects . - 2022. - P. 494-497.
42. Vorob'ev, G.A., Ekhanin, S.B., Nesmelov, N.E. Electrical breakdown of solid dielectrics // Physics of the Solid State. - 2005. -47 (6). P. 1083–1087.
43. Леко В.К., Мазурин О.В. Свойства кварцевого стекла.- Л. Наука, 1967.- 166 с.
44. Kulesh A., Eronyan M., Meshkoskii I. et al. Crystallization of Quartz Glass Fibers during the Drawing Process // Crystal growth & design. - 2015. - V. 15. P. 2831.
45. Непомнящих А.И., Шалаев А.А., Сизова Т.Ю., Паклин А.С., Сапожников А.Н., Павлова Л.А. Температуры начала и кинетика кристаллизации кварцевого стекла // Кристаллография. - 2018. -Т. 63. № 2. С. 314-319.
46. Ю.Е. Пивинский, Е.И.Суздальцев. Кварцевая керамика и огнеупоры.- М. «Теплоэнергетик»,2008.- 672 с.
47. Müller, R., Zanotto, E. D., and Fokin, V. M. Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics // J. Non-Cryst. Solids. - 2000. -V. 274. P. 208–213.
48. Trusova E. E., Bobkova N. M., Gurin V. S., Hlushonok G. K.. Optical properties of Ce-Ti-containing silicate glasses // Journal of Applied Spectroscopy. - 2009. - V.76 № 2. P. 187-193.

49. ВУ Патент № 1474 Беларусь, МПК C03C 3/06A. А. Бойко, Е. Н. Подденежный, И. М. Мельниченко Стекло для светофильтров дата публикации 24.08.1994
50. Sofinowski K. A. et al. Layer-wise engineering of grain orientation (LEGO) in laser powder bed fusion of stainless steel 316L //Additive Manufacturing. – 2021. – Т. 38. – С. 101809
51. Luster J., Morris M. A. Compatibility of deformation in two-phase Ti-Al alloys: Dependence on microstructure and orientation relationships // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1995. – Т. 26. – С.1745-1756.
52. Krakow R. et al. On the crystallography and composition of topologically close-packed phases in ATI 718Plus //Acta Materialia. – 2017. – Т. 130. С. 271-280.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Опубликованные статьи по проекту – 2024 г.

1. Sarychev M.N., Zhevstovskikh I.V., Ofitserova N.Yu., Korostelin Yu.V., Ulanov V.A., Egranov A.V., Surikov V.T., Averkiev N.S. and Gudkov V.V. Quantum acoustics of the Jahn-Teller complexes in doped crystals: Configurational relaxation time as indicator of the complex // *Physical Review B*. - 2024. -109. P.214104.
DOI: 10.1103/PhysRevB.109.214104 (ИФ = 3,2 Q2 Q2 Q2)
2. Егранов А.В. Преобразование Cd²⁺-центров, содержащих анионную вакансию, и их термическая стабильность // *Оптика и спектроскопия*. - 2024. – V.132(3). P. 328-334.
DOI: 10.61011/OS.2024.03.58153.4980-23 (ИФ = 0,8 Q4)
3. Сарычев, М.Н., Офицерова, Н.Ю., Жевстовских, И.В., Егранов, А.В., Суриков, В.Т., Аверкиев, Н.С., Гудков, В.В., КВАНТОВАЯ ДИНАМИКА ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ КОМПЛЕКСОВ Cr²⁺F₈⁻ В КРИСТАЛЛЕ CdF₂-Cr // *ЖЭТФ*. – 2024.- Т. 165 (2). С. 226 <http://dx.doi.org/10.31857/S0044451024020081>
4. Dorokhin M.V., Kuznetsov Yu.M., Demina P.B., Erofeeva I. V., Zdoroveyshchev A.V., Ved M.V., Zdoroveyshchev D.A., Zavrashnov A. Yu., Nekrylov I. N., Peshcherova S. M. Application of the Bridgman method to obtain thermoelectric silicon doped with germanium and phosphorus // *Inorganic Materials: Applied Research*.-2024.- V.15. P. 289–295.
<https://doi.org/10.1134/S207511332402014X>
5. Mashkovtsev R.I., Zhaboedov A.P., Nepomnyashchikh A.I. Correction to: Paramagnetic Defects in High-Purity Quartz and Cristobalite Grits after Various Stages of Purification (Silicon, (2023), 10.1007/s12633-023-02829-1) // *Silicon* - 2024. - 16(5). P. 2193.
DOI: 10.1007/s12633-024-02868-2
6. Kuznetsov A. B., Kokh K. A., Gorelova L. A., Sofich D. O., Sagatov N., Gavryushkin P. N., Kokh A. E. Growth, crystal structure and IR luminescence of K₂SrY_{1-x}Er_x(BO₃)₂ // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 80(2). P. 126-134.
7. Anenburg M., Panikorovskii T.L., Jennings E.S., Shendrik R.Yu., Antonov A.A., Gavrilenko V. An Apatite-Group Praseodymium Carbonate Fluoroxybritholite: Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, and Implications for Natural and Synthetic Britholites // *Inorganic Chemistry*. - 2024.-V. 63(25). P. 11788-11801 (13.06.2024). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c01490 (ИФ = 4,3 Q1)
8. Chukanov N.V., Bolotina N.B., Shendrik R.Y., Sapozhnikov A.N., Zubkova N.V., Pekov I.V., Vigasina M.F., Sandalov F.D., Ksenofontov D.A. Crystal Chemistry and Refined Formula of Tounkite // *Minerals*. - 2024. - V.14(4), art. no. 382 (06.04.2024) DOI: 10.3390/min14040382 (ИФ = 2,2 Q2)
9. Kulpina E., Babkina A., Zyryanova K., Kuzmenko N., Ignatiev A., Valiev D., Stepanov S., Pankin D., Povolotckaia A., Platonova N., Shendrik R. Valence state conversion of Mn ions in Li₂O–ZnO–GeO₂ glass-ceramics: Spectral, structural, ESR and XRF studies (2024) // *Ceramics International*. - 2024. - V. 50 (11, Part B). P. 19592-19603.
DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.03.076 (ИФ = 5,1 Q1)
10. Nikiforov I.V., Spassky D.A., Krutyak N.R., Shendrik R.Y., Zhukovskaya E.S., Aksenov S.M., Deyneko D.V. Co-Doping Effect of Mn²⁺ and Eu³⁺ on Luminescence in Strontio-whitlockite Phosphors // *Molecules*. – 2024. – V.29: 124. DOI: 10.3390/molecules29010124 (ИФ = 4,2 Q2)
11. Shendrik R., Kaneva E., Pankratova V., Pankrushina E., Radomskaya T., Gavrilenko V., Loginova P., Pankratov V. Intrinsic luminescence and radiation defects in scapolite // *Chemical Physics Letters*. - 2024. – V. 838: 141081 (01.03.2024)
DOI: 10.1016/j.cplett.2024.141081 (ИФ = 2,8 Q1 Q3)
12. Shendrik R., Kaneva E., Pankratova V., Pankrushina E., Radomskaya T., Gavrilenko V., Loginova P., Pankratov V. Corrigendum to “Intrinsic luminescence and radiation defects

- in scapolite" [Chem. Phys. Lett. 838 (2024) 141081] // Chemical Physics Letters . – 2024.- V. 838 (S0009261424000186), (10.1016/j.cplett.2024.141081)) 141141. DOI: 10.1016/j.cplett.2024.141141.
13. Shendrik R., Chukanov N.V., Bogdanov A., Myasnikova A., Pankrushina E., Zolotarev A.A., Babkina A., Popova E., Vigasina M.F., Aksenov S.M., Ilyin G. and Pekov I.V. Nature of Scapolite Color: Ab Initio Calculations, Spectroscopy, and Structural Study // Minerals. - 2024. –V. 14(9): 937. (13.09.2024) DOI: 10.3390/min14090937 (ИФ = 2,2 Q2).
 14. Sofich D., Myasnikova A., Bogdanov A., Pankratova V., Pankratov V., Kaneva E., & Shendrik R. Crystal Growth and Spectroscopy of Yb²⁺-Doped CsI Single Crystal // Crystals.-2024.-V. 14(6), 500. (24.05.2024) DOI: 10.3390/cryst14060500 (ИФ = 2,4 Q2 Q3)
 15. Zvereva M., Zhmurova A. & Shendrik R. The Use of Spectral Methods for the “Ensemble” Assessment of Synthesis Dynamics of the Arabinogalactan-Stabilized Selenium Nanoparticles // Journal of Cluster Science. - 2024. –V.35(3). P. 809-825. (01.03.2024) DOI: 10.1007/s10876-023-02525-5 (ИФ = 2,7 Q2)
 16. Паперный В.Л., Черных А.А., Ищенко А.С., Мурзин С.В., Мясникова А.С., Шендрик Р. Ю., Мартынович Е.Ф., Дресвянский В.П. Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов щелочноземельных фторидов, имплантированных ионами серебра // Известия РАН. Серия физическая.- 2024. - Том 88, № 7. С. 1051-1054.
 17. Kungulova E.N. Bibko, A.A., Shendrik, R.Y., Moskvichev E.N., Lychagin D.V., Tishin P.A. Water Redistribution in Vein Quartz Under Progressive Deformation (During Plastic Deformation): μ FTIR and EBSD Study (Western Transbaikalia, Russia) // Minerals. – 2024. – V. 14. P. 1289. <https://doi.org/10.3390/min14121289>
 18. Akilbekov A., Kenbayev D., Dauletbekova A., Shalaev A., Akyzbekova A., Aralbayeva G., Baimukhanov Z., Baizhumanov M., Elsts E. and Popov A.I. The Effect of 147 MeV ⁸⁴Kr and 24.5 MeV ¹⁴N Ions Irradiation on the Optical Absorption, Luminescence, Raman Spectra and Surface of BaFBr Crystals // Crystals. – 2024. – V.14(6). P. 480. DOI: 10.3390/cryst14060480
 19. Inerbaev T., Akilbekov A., Kenbayev D., Dauletbekova A., Shalaev A., Polisadova E., Konuhova M., Piskunov S. and Popov A.I. Color Centers in BaFBr Crystals: Experimental Study and Theoretical Modeling // Materials. – 2024. – V.17(13). P. 3340. DOI: 10.3390/ma17133340
 20. Аршинский В.Л., Пещерова С.М., Осипова Е.А., Чуешова А.Г., Шишкин Д.В. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024611151 "Программа для классификации зёрен металлургического кремния по их кристаллографическим параметрам". Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 18 января 2024 г.
 21. Шендрик Р. Ю., Канева Е. В., Радомская Т. А., Чачанагова О. И., Сукнева М. О., Демонтерова Е. И., Богданов А. И., Митичкин М. А., Логинова П. С., Власюк И. А., Сасим С. А. База инфракрасных спектров отражения минералов Свидетельство о государственной регистрации базы данных №2024624496 2024

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Список научных сотрудников, задействованных в проекте			
	ФИО	Должность	Раздел
1	Непомнящих А.И.	Главный научный сотрудник, д.ф-м.н.	1.9; 4
2	Раджабов Е.А.	Главный научный сотрудник, д.ф-м.н.	1.4; 1.5
3	Егранов А.В.	Ведущий научный сотрудник, д.ф-м.н.	1.1
4	Мысовский А.С.	Старший научный сотрудник, к.ф-м.н.	2.4
5	Федоров А.М.	Старший научный сотрудник, к.г-м.н.	3
6	Мясникова А.С.	Старший научный сотрудник, к.ф-м.н.	2.2; 4.1.3
7	Шалаев А.А.	Старший научный сотрудник, к.ф-м.н.	4.2.2
8	Шендрик Р.Ю.	Старший научный сотрудник, к.ф-м.н.	1.3;1.7; 1.8; 3.4
9	Гармышева Т.Ю.	Старший научный сотрудник, к.ф-м.н.	1.1;1.9.1; 4.2.2
10	Богданов А.И.	Старший научный сотрудник, к.ф-м.н.	2.3; 2.5
11	Жабоедов А.П.	Старший научный сотрудник, к.т.н.	4.1; 4.2.1
12	Софич Д.О.	Научный сотрудник, к.ф-м.н.	1.2; 1.3;1.6
13	Пресняков Р.В.	Научный сотрудник, к.ф-м.н.	1.9.1
14	Чуклина Н.Г.	Научный сотрудник, к.ф-м.н.	2.3
15	Паклин А.С.	Младший научный сотрудник	4.2.1
16	Зимин М.Д.	Младший научный сотрудник	3.4; 3.5;3.6
17	Чуешова А.Г.	Младший научный сотрудник	4.3

Аспиранты

1	Теренин С.Ю.	Младший научный сотрудник
Инженерно-технический персонал		
1	Елисеев И.А.	Начальник ОУ, к.т.н.
2	Чачанагова О.И.	Ведущий инженер, к.г-м.н.
3	Пономарёва В.Ю.	Ведущий инженер
4	Бобина Н.С.	Ведущий инженер
5	Ивашечкин В.Ф.	Главный специалист
6	Соломеин О.Н.	Ведущий инженер
7	Непомнящих А.А.	Ведущий инженер
8	Романов В.С.	Ведущий инженер
9	Козловский В.А.	Ведущий инженер
10	Шпак Е.О.	Ведущий инженер
11	Русаков А.И.	Старший инженер
12	Непомнящих Е.А.	Инженер
13	Кохов А.И.	РВК