

исследования, особенности поведения этого элемента в алмазах остаются недостаточно хорошо изученными. Помимо обзора литературных данных, в докладе представлены результаты изучения поведения водорода в монокристаллических алмазах с различными типами и концентрацией азотных дефектов несколькими взаимодополняющими методами: Анализ с помощью ядерных реакций и упругих ядер отдачи (NRA и ERDA), ядерного магнитного резонанса, термодесорбции и инфракрасной спектроскопии поглощения. Проводилось исследование двух типов образцов: 1) природных алмазов, содержащих водород как в решетке, так и в микроскопических включениях; и 2) экспериментальное изучение взаимодействия алмаза с водородом при различных РТ-параметрах с целью изучения формы нахождения Н в решетке, его взаимодействия с точечными и протяженными дефектами и для оценки скорости диффузии.

Значительное количество сильно связанного водорода находится на поверхности кристаллов. Этот факт имеет большое значение для хроматографических и масс-спектрометрических экспериментов, имеющих целью реконструкцию условий алмазообразования, так как во многих случаях газ, выделяющийся с поверхности образцов, ошибочно интерпретируется как структурный. Показано, что растворимость Н в алмазе типа IIa очень мала. Эффективность взаимодействия водорода с дефектами (“ловушками”) зависит от доминирующих азотных дефектов. Сечение взаимодействия уменьшается в ряду $Ib > IaA > IaB$, однако в кристаллах типа IaB энергия связи дефект-водород может быть выше, чем в кристаллах IaA. Эксперименты указывают на ускорение диффузии в образцах с высокой плотностью дислокаций. Для некоторых образцов отмечается заметная разница в концентрации и поведении водорода в различных кристаллографических секторах [2]. Однако в общем случае коэффициент диффузии водорода в алмазе крайне мал. Таким образом можно утверждать, что водород присутствующий в алмазах, был захвачен в процессе роста, а постростовой обмен с окружающей средой был весьма незначительным. Важно отметить, что лишь некоторая часть общего количества водорода в алмазах имеет спектроскопические проявления, что делает оценки количества этой примеси в кристаллах с помощью ИК-спектроскопии весьма недостоверными.

Помимо присутствия в виде структурной примеси и/или комплексов с точечными и протяженными дефектами, значительное количество водорода может находиться в виде ОН-групп и молекулярной воды (и/или водных растворов) в микроскопических включениях, захваченных в так называемых “волокнистых” алмазах. Наши спектроскопические исследования в широком температурном диапазоне [3, 4] и данные ядерного магнитного резонанса позволяют получить важную информацию о химизме захваченных флюидов.

Работа поддержана Фондом им. Гумбольдта, Фондом содействия отечественной науке и грантом президента РФ.

- [1] J.P.F. Sellschop. // in “The Properties of Natural and Synthetic Diamond” // Ed. J Field, Academic Press, 1992, 81.
- [2] A.A. Shiryaev et al. // On the interaction of molecular hydrogen with diamonds: an experimental study using nuclear probes and thermal desorption, *Diamond and Related Materials* (2007) (doi: 10.1016/j.diamond.2006.12.005).
- [3] А.А. Ширияев и др., // Химические, оптические и изотопные исследования волокнистых алмазов из Бразилии, *Геология и геофизика*, том 46(12), с. 1207-1222.
- [4] D.A. Zedgenizov et al. // Water related IR characteristics in natural fibrous diamonds, *Mineralogical Magazine*, vol. 70(2), pp. 219-229.

RMS DPI 2007-1-75-0

**ГЕНЕЗИСТРУБЧАТЫХ ОБРАЗОВАНИЙ
В ЕСТЕСТВЕННОМ И ВЫРАЩЕННОМ МАЛАХИТЕ
GENESIS OF TUBULAR FORMATIONS
IN NATURAL AND GROWN MALACHITE**

Шуйский А.В.

Shuyskiy A.V.

Saint-Petersburg State University, St.Petersburg, Russia, alexshuyskiy@gmail.com

During the process of malachite growing at the «Etalon Jenavi» company one of the possible production defects are samples with the so-called “amphoras” – hollow tubular formations. In the museum of mineralogy department sample of natural malachite comprise such tubular formations was found. The purpose of researches was to understand nature of “pipes” both malachite types and also to make a conclusion – can be the methods of growing synthetic malachite be a model of natural malachite crystallization which results in appearance of the museum sample?

При выращивании малахита в фирме «Etalon Jenavi» одним из вариантов производственного брака являются образцы с так называемыми «амфорами» – пустотелыми трубчатыми образованиями.

В музее кафедры минералогии оказался образец природного малахита, содержащий подобного рода трубчатые образования. Целью исследований являлось выяснение природы «трубочек» обоих типов малахита, а также определить, могут ли методы выращивания синтетического малахита быть моделью кристаллизации музейного образца природного малахита.

Образцы выращиваемого малахита с «амфорами» во многом сходны друг с другом и выглядят следующим образом – это одиночно стоящие трубчатые образования или их группы, перпендикулярно или почти перпендикулярно ориентированные по отношению к горизонтальной подложке и стоящие параллельно или практически параллельно друг другу (Рис. 1). От образца к образцу «трубочки» имеют немного разную форму и размеры. Встречаются трубчатые образования конической и близкой к цилиндрической формы. Они круглые в сечении, лишь иногда их наружная форма немного искажена. Высота их меняется в довольно широких пределах: в среднем от 2 до 40 мм. Внутренний диаметр отверстий

варьирует в узких пределах от 1 до 3 мм, в то время как внешний может достигать 15 мм внизу и сужаться до размеров внутреннего диаметра при вершине. Нередко встречаются закрытые «амфоры». Внутренняя полость «трубочки» неровная, ребристая. Малахит, слагающий «трубочки», сложен плотно прилегающими друг к другу иглами, ориентированными перпендикулярно оси трубки, что обуславливает плисовый характер материала.

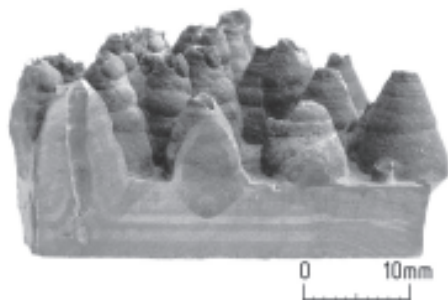


Fig. 1. Tubular formations in grown malachite.

образовать его на контакте с подложкой, на границе трёх фаз. Если на поверхности пузырька возникает зародыш, то под силой тяжести он соскальзывает вниз и добавляет ещё один центр роста. Если газообразование не прекращается, то этот «пузырёк» продолжает подпитываться газом и вытягивается. Вследствие этого нарастающий малахит принимает форму «трубочки». Ребристость полости трубки обусловлена вариациями размера пузырька на разных стадиях роста: он может увеличиваться при росте пересыщения, а при его снижении сужаться вплоть до полного перекрытия. Также бывают «трубочки» с шероховатой мелкобугорчатой поверхностью, которую им обеспечило высокое пересыщение раствора, вызвавшее множественное зарождение малахита.

Как уже было сказано выше, встречаются не только вертикально стоящие «трубочки», но и наклонные. Их появление обусловлено конвективными потоками раствора из-за разности температур – нагревание производится только в средней части дна кристаллизатора. Поток влияет на морфологию «трубочек» так, что пузырьёк газа смещается под давлением жидкости, а форма обрастающего его малахита принимает наклонный характер.

Теперь рассмотрим образец природного малахита (музейный номер 78/6499). Он имеет размеры 75×100×125 мм. Основная доля поверхности (более 90%) – поверхность естественного нарастания, в то время как всего 10% – поверхность крепления образования. Видно, что

Р а с с м о т р и м
вопросы возможного
генезиса этих
т р у б ч а т ы х
образований. В
процессе роста при
возникновении
пересыщения газом в
растворе на донной
ч а с т и
кристаллизатора
(или на уже
выросшем слое
малахита) возникает
пузырёк газа.
Малахит начинает

материал однородный, не плисовый, структура и рисунок малахита не проявляются. Поверхность нарастания мелкобугорчатая, бугорки в среднем имеют размер около 1 мм.

Отличительной особенностью образца являются три чётко выраженных трубчатых образования, наружный диаметр которых колеблется от 4 до 12 мм (Рис. 2). В сечении две «трубки» круглые и одна – каплеобразная. При детальном рассмотрении оказалось, что эта каплеобразная «трубочка» обусловлена срастанием двух трубчатых образований. Внутренний диаметр колеблется от 1 до 5 мм. Также присутствует корневая часть «трубочки», имеющая отверстие в форме запятой.

На других участках образца видны щелеобразные полости, причём некоторые из этих щелей выходят на поверхность образца.

Известно, что в карстовых сталактитовых пещерах встречаются своеобразные «ленты» со щелями внутри, которые повторяют форму трещин потолка пещеры. И.Ю. Хлебалин предоставил фотографию, свидетельствующую о начальном этапе развития этих щелей на кровле пещеры.

Таким образом, можно считать, что музейный образец

малахита, скорее всего, вырос на кровле полости и формировался в результате стекания раствора. При этом раствор стекал не только по щелям, но и по поверхности образца. Можно утверждать, что этот агрегат явно не находился в жидкости, а рос в воздушной среде, насыщенной влагой, т.е. он был покрыт плёночным раствором из которого шла кристаллизация, что обеспечивало мелкобугорчатое обрастание поверхности образца. Однородность и массивность материала свидетельствует о медленной кристаллизации малахита.

Возникает вопрос, каким же образом возник образец. Известно, что растворимость углекислых солей прямо зависит от содержания углекислоты в растворе. Пока раствор двигался по трещинам, газ не имел возможности уходить. При выходе из этой трещины происходило испарение, и раствор терял углекислоту, что приводило к возникновению пересыщения и, соответственно, кристаллизации малахита. Вполне вероятно, что полость могла сообщаться с атмосферой, что также способствовало испарению.

Таким образом, «трубочки» выращиваемого малахита возникают на



Fig. 2. Tubular formations in natural malachite.

дне кристаллизатора в растворе, в то время как естественные – в кровле полости в газообразной среде, то есть природа и условия их образования разные. Условия кристаллизации выращиваемого малахита не могут быть моделью кристаллизации природного, приведшей к образованию музейного образца.

RMS DPI 2007-1-34-1

CRYSTAL GROWTH AND PROPERTIES OF HUEBNERITE, $MnWO_4$

Becker P.

*Institute of Crystallography, University of Cologne, Germany,
petra.becker@uni-koeln.de*

Manganese tungstate, $MnWO_4$, also known as mineral Huebnerite, is a member of the isostructural family of wolframite-type compounds MWO_4 ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Mg$). The crystal structure of the MWO_4 compounds is monoclinic (space group $P2/c$), the main structural features are zig-zag chains of edge-sharing octahedra $[MO_6]$ that alternate with zig-zag chains of edge-sharing $[WO_6]$ octahedral, all running along the c -axis [1]. For $M = 3d$ transition metal at low temperatures magnetically ordered phases occur: Pure antiferromagnetic ordering is observed for $M = Fe, Co, Ni$ [2, 3], in $MnWO_4$, however, a complex sequence of three (incommensurate and commensurate) magnetic structures, where besides collinear ordering of magnetic moments also spiral ordering occurs, has been found [4]. This spiral ordering of magnetic moments in one of the low-temperature phases of $MnWO_4$ recently turned out to be a prerequisite for the simultaneous emergence of ferroelectricity and magnetic ordering [5]. Indeed, $MnWO_4$ proved to be a new magnetoelectric multiferroic [6] and the investigation of its dielectric, magnetic, but as well further physical properties demands for high quality single crystals without impurities (e.g. of phases with Mn^{3+} or higher oxidization states of Mn).

Single crystal growth of the 3d transition metal tungstates was successfully done using the flux technique and, based on early work of Schultze et al. [7], a melt solvent of the system Na_2WO_4 - WO_3 in the case of $CoWO_4$ and $NiWO_4$. For $MnWO_4$, however, we found that all crystals grown by this method were dark brown/black as bulk crystals and brown in thin section, indicating that manganese is not purely divalent. By the use of high growth temperatures and the renouncement of melt solvents this problem could be eliminated. DTA analysis proved that $MnWO_4$ melts congruently at ~ 1574 K, the compound is slightly volatile at this temperature. By application of the top seeded growth technique and low cooling rate (2 K within 24 h) ruby-red transparent single crystals with dimensions up to $5 \times 5 \times 25$ mm³ were obtained. Typically, the crystals are elongated along the c -axis and bounded by $\{100\}$, $\{110\}$ and $\{010\}$, they show a pronounced cleavage parallel (010). The high quality single crystals allow a detailed investigation of properties related to the magnetoelectric multiferroic nature of $MnWO_4$ (e.g. investigations of magnetic excitations, nonlinear magneto-optics) that are currently in progress. In this contribution

an investigation of linear optical and thermo-mechanical properties of $MnWO_4$ is presented. The optical transparency range of the crystals was determined using a (010) plate of 0.5 mm thickness, refractive indices and their dispersion were measured in the wavelength range between 0.55 and 2.3 μm using the prism method with normal incidence on the oriented faces of two different prisms and a high-precision goniometer-spectrometer system. Thermal expansion data were derived from inductive measurement of temperature dependent sample length within a temperature range from 173 K to 673 K. With these investigations a basic characterization of $MnWO_4$ that opens the field for further studies of properties of higher optics, is provided.

[1] H. Dachs, H. Weitzel, E. Stoll, Solid State Commun. 4 (1966) 473-474; H. Dachs, E. Stoll, H. Weitzel. // Z. Kristallogr. 125 (1967) 120-129; H. Weitzel, Z. Kristallogr. 144 (1976) 238-258.

[2] D. Uelkue. // Z. Kristallogr. 124 (1967) 192-219.

[3] C. Wilkinson, M.J. Sprague. // Z. Kristallogr. 145 (1977) 96-107.

[4] G. Lautenschlager, H. Weitzel, T. Vogt, R. Hock, A. B, M. Boenet, H. Fuess, Phys. Rev. B 48 (1993) 6087-6098; H. Ehrenberg, H. Weitzel, C. Heid, H. Fuess, G. Wltschek, T. Kroener, J. van Tol, M. Bonnet. // J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 3189-3203.

[5] M. Mostovoy. // Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 067601-1-067601-4.

[6] O. Heyer, N. Hollmann, I. Klassen, S. Jodlauk, L. Bohaty, P. Becker, J.A. Mydosh, T. Lorenz, D. Khomskii. // J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) L471-L475; K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, T. Arima. // Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 097203-1-097203-4; A.H. Arkenbout, T.T.M. Palstra, T. Siegrist, T. Kimura. // Phys. Rev. B 74 (2006) 184431-1-184431-7.

[7] D. Schultze, K.-Th. Wilke, Ch. Waligora. // Z. Anorg. Allg. Chemie 352 (1967) 184-191.

RMS DPI 2007-1-43-1

RE PYROCHLORES GROWN BY OPTICAL FLOATING ZONE TECHNIQUE

**Dabkowska H. A., Dabkowski A., Ruff J., Rodriguez J.,
Luke G., Gaulin B.**

*Brockhouse Institute of Materials Research and Department of Physics and
Astronomy, McMaster University, Hamilton, Canada*

The materials of pyrochlore structure (Fd-3m) show varied physical properties ranging from electronic insulators ($La_2Zr_2O_7$) and ionic conductors ($Gd_{1.9}Ca_{0.1}Ti_2O_{6.9}$) to metallic conductors ($Bi_2Ru_2O_{7-y}$). Rare earth (RE) pyrochlores show mixed ionic and electronic conductivity and they display fascinating properties like spin ice system $Dy_2Ti_2O_7$, spin glass system $Y_2Mo_2O_7$ and superconducting material $Cd_2Re_2O_7$. These systems are particularly susceptible to geometrical frustration and novel magnetic effects. Large, high