Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LI, вып. 3, 1970 г.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИСЛАНДСКОГО ШПАТА ОПТИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ

А. В. Скропышев, К. К. Атабаев, Ю. И. Островский

В последние годы для получения поляризованного света широко применяются дихроичные поляроиды. Достоинствами их является сравнительная дешевизна, малая толщина, большая линейная и угловая апертура. Основными же недостатками можно считать следующие. Пропускание селективно по спектру, в результате чего значительно искажается спектральное распределение энергии в исследуемом световом потоке. Поляризующая способность сравнительно невелика, особенно на краях видимого участка спектра (в ультрафиолетовой области они совершенно неприменимы). Сам принцип действия поляроидов предусматривает поглощение свыше 50% падающего на них неполяризованного излучения. Термоустойчивость поляроидов мала, поэтому они неприменимы для поляризации и исследования мощных световых пучков.

Двупреломляющие поляризаторы обладают высокой поляризующей способностью и совершенно незаменимы, когда необходимо одновременно использовать световые пучки двух взаимоперпендикулярных ориентаций плоскости поляризации (призмы Волластона, Рошона, Сенармона и др.), исследовать световые пучки высокой мощности (лазерная техника), добиться минимального искажения спектрального распределения энергии в исследуемом свете, использовать или исследовать ультрафиолетовую область спектра (0,21—0,4 μ).

Исландский шпат значительно превосходит по оптическим и механическим свойствам, а также по устойчивости к атмосферной влаге другие двупреломляющие оптические материалы.

Кристаллы его прозрачны в области спектра от 0,21 до 2 μ. Кроме того, имеется ряд интервалов прозрачности в области 2—20 μ, в некоторых из них кальцит дихроичен. Исландский шпат хорошо полируется и устойчив к атмосферным воздействиям. Благодаря значительному двойному лучепреломлению ($n_{oD} = 1{,}658$; $n_{eD} = 1{,}486$), он является незаменимым материалом для поляризационной оптики и различных светоделительных и светоослабляющих устройств. Бо́льшим двупреломлением из прозрачных в видимой области спектра кристаллов обладает лишь нитрат натрия $NaNO_3$($n_{oD} = 1{,}585$; $n_{eD} = 1{,}336$). Однако эти кристаллы чрезвычайно гигроскопичны и многократные попытки использовать их в оптических приборах к положительным результатам не привели. Кристаллы *ADP* ($n_{oD} = 1{,}523$; $n_{eD} = 1{,}478$) и *KDP* ($n_{oD} = 1{,}508$; $n_{eD} = 1{,}467$) в последнее время стали применяться для изготовления поляризационных призм, однако они уступают исландскому шпату как по двойному лучепреломлению, определяющему угловую апертуру призмы, так и по влагоустойчивости. Кристаллический кварц является идеальным во всех отношениях оптическим материалом, но значительно уступает кальциту по двойному лучепреломлению ($n_{oD} = 1{,}544$; $n_{eD} = 1{,}553$).

Из исландского шпата могут изготовляться различные типы поляризационных призм — Николя, Галле, Глана Томпсона, Липпиха, Аренса, Фуко, Глана, Фейсснера, Жамена, Глазебрука, Франка-Риттера, Рошона, Сенармона, Волластона — и другие оптические детали, применяющиеся в поляризационных микроскопах, поляриметрах, полярископах, в различного рода фотометрических устройствах, в градуированных ослабителях света — аттенюаторах. Применяется он также при изготовлении поляризационных интерферометров и интерференционно-поляризационных фильтров. Призмы из исландского шпата незаменимы в лазерной технике для создания быстродействующих электрооптических и магнитооптических затворов, дефлекторов и модуляторов, а также призм и пластин, осуществляющих мгновенный вывод наружу накопленного в лазерном резонаторе излучения, и т. д.

Приведенный далеко неполный перечень областей использования исландского шпата свидетельствует об огромной важности этого материала для многих областей техники и науки. Бурное развитие за последние годы исследований по физической оптике требует создания высококачественной поляризационной оптики. В Советском Союзе по самым приближенным

оценкам ежегодно публикуется более тысячи экспериментальных работ по разделам физической оптики, связанным с поляризованным светом. За границей существуют специальные фирмы, объединяющие в своих руках как добычу оптического кальцита, так и изготовление из него оптических деталей: Calcite Cristal Co, Cristal Optics Karl Lambrecht и др.

Морфология кристаллов. В природе известно более 1000 простых форм огранения кристаллов кальцита. Однако оптически годные кристаллы относятся обычно к четырем главным габитусным типам: призматическому, дипирамидальному, скаленоэдрическому и реже ромбоэдрическому. *

Кристаллы призматического габитуса (первый тип) в большинстве случаев вытянуты в направлении оптической оси, на них преобладают грани гексагональной призмы $\{11\bar{2}0\}$; головка имеет грани ромбоэдра $\{02\bar{2}1\}$, скаленоэдра $\{35\bar{8}4\}$ и ромбоэдра $\{03\bar{3}2\}$, а иногда ромбоэдра $\{40\bar{4}1\}$ и дипирамиды $\{8.\ 8.\ \bar{1}6.\ 3\}$. Такие кристаллы обычно сдвойникованы по пинакоиду $\{0001\}$. Граница индивидов двойника имеет весьма сложные очертания.

Кристаллы дипирамидального габитуса (второй тип) обычно представляют собой остроконечные гексагональные дипирамиды с гранями $\{8.\ 8.\ \bar{1}6.\ 3\}$; головка имеет грани скаленоэдра $\{2\bar{1}31\}$ и др. Обычно кристаллы этого типа являются монокристаллическими образованиями.

Кристаллы скаленоэдрического габитуса (третий тип) наиболее разнообразны по своим очертаниям: встречаются как одноглавые, так и многоглавые. Преобладающими формами их являются грани отрицательных скаленоэдров $\{35\bar{8}4\}$, $\{4.\ 8.\ \bar{1}2.\ 5\}$, или $\{13\bar{4}1\}$; в большинстве случаев на таких кристаллах имеются грани гексагональной $\{11\bar{2}0\}$ или дигексагональной $\{53\bar{8}0\}$ призм, как бы опоясывающие кристаллы по их экваториальной части. Все крупные кристаллы этого типа сдвойникованы по $\{0001\}$. Граница двойникования может быть представлена одной плоскостью или серией плоскостей, между которыми пластины исландского шпата находятся в двойниковом положении одна относительно другой.

Кристаллы ромбоэдрического габитуса (четвертый тип) имеют небольшие размеры и почти не содержат оптически год-

* Гониометрически кристаллы из собранных нами коллекций изучены В. А. Мокиевским и А. В. Шустовым.

ного материала. Они обычно представлены острыми ромбоэдрами {02$\bar{2}$1}, кубоидальными {05$\bar{5}$4} и {03$\bar{3}$2} и тупыми {01$\bar{1}$2} с второстепенными гранями {35$\bar{8}$4}, {02$\bar{2}$1}, {21$\bar{3}$1}.

Дефекты кристаллов. Бездефектных природных кристаллов практически не существует. Внутренние дефекты, существенно влияющие на качество оптических деталей, указаны в технических условиях и устанавливаются при соответствующем освещении визуально, лупой или более совершенными приборами [3, 4, 5, 7]. По происхождению дефекты разделяются на первичные и вторичные. Первичные связаны с ростом кристаллов. По закономерностям пространственного распределения в кристаллах они разделяются на четыре группы: а) располагающиеся по зонам роста кристаллов; б) приуроченные к местам прирастания кристаллов к твердому основанию; в) сосредоточенные по направлениям, перпендикулярным или под некоторым углом к зонам роста кристаллов; г) распространенные в кристаллах без видимой закономерности.

Первая группа дефектов представлена в основном твердыми и газово-жидкими включениями, опалесцирующими плоскостями, различной степенью окрашенности, свилями и др. Иногда перечисленные дефекты концентрируются в кристаллах по зонам, как бы фиксирующим определенные периоды в росте кристаллов. Эти зоны отражают режим кристаллизации и указывают на изменение состава раствора и различную скорость развития отдельных их граней. Толщина их может колебаться в очень широких пределах: от 1—2 μ до 5 *см*. Чаще они приурочены к периферии кристаллов, внутренние же части кристаллов часто лишены этих дефектов. Однако бывают и обратные соотношения: дефектные зоны находятся в центральных частях кристаллов, а периферические их части содержат оптически годные разности. Иногда дефектные зоны располагаются очень близко одна от другой, в других же случаях между ними располагаются бездефектные разности.

Вторая группа дефектов также представлена твердыми и реже газово-жидкими включениями: мелкими кристаллами кальцита более ранних генераций; игловидными кристаллами морденита; пластинчатыми агрегатами гейландита, десмина, ломонтита; призматическими кристаллами апофиллита и т. п. Размеры таких включений колеблются от микроскопических до единиц сантиметров. Они росли на стенках полостей и были захвачены позднее образовавшимися кристаллами исландского шпата. Поэтому такие дефекты поражают лишь отдельные участки периферии кристаллов. Однако игловидные

кристаллы морденита иногда проникают в глубь кристаллов исландского шпата на значительные расстояния и поражают большую их часть.

К третьей группе первичных дефектов относятся газово-жидкие включения в виде своеобразных пунктирных линий по нормалям к граням кристаллов или по их заросшим ребрам. Отдельные вакуоли почти всегда ориентированы своим удлинением по направлению оптической оси включающего кристалла. Размеры и степень концентрации таких включений различны. Иногда это сравнительно крупные вакуоли (до 5 *мм* в поперечнике), располагающиеся в нескольких сантиметрах одна от другой, в них легко обнаруживается жидкая и газовая фазы. Часто они образуют массу мельчайших, едва различимых под микроскопом газово-жидких обособлений. Такие пораженные участки кристаллов обнаруживаются в виде мутных полос или облачков.

К четвертой группе отнесены одиночные твердые или газово-жидкие включения, распределяющиеся без видимой закономерности. Их можно обнаружить в любых частях кристалла, хотя и встречаются довольно редко.

Остановимся кратко на окраске кристаллов и светопропускании. Наряду с бесцветными встречаются разновидности, окрашенные в буровато-желтый, желтый, красновато-желтый, фиолетовый, розовый, зеленоватый и другие цвета. Интенсивность окраски бывает различная: от очень густой до едва заметной. Среди Восточно-Сибирских месторождений исландского шпата имеются такие, где кристаллы в основном бесцветны и лишь некоторая их часть окрашена в слабо желтый цвет. Кристаллы же большинства месторождений окрашены в желтый или красновато-желтый цвет различной интенсивности. Бесцветные разновидности и слегка фиолетовые встречаются сравнительно редко. Окраска кристаллов в основном достаточно равномерна. Однако нередко удается установить различную интенсивность окраски по зонам роста.

Желтая и красновато-желтая окраска обусловлена наличием в кристаллах битумов *A* и *C* [8] или примесей железа [2]. Желтые кристаллы сравнительно легко обесцвечиваются при медленном нагревании в муфельной печи (термический способ обесцвечивания). В кристаллах же красновато-желтых при нагревании окраска концентрируется по зонам роста и одновременно желтый цвет превращается в черный. Пространство между темными зонами обесцвечивается.

Всесоюзным научно-исследовательским институтом пьезооптического сырья разработан метод обесцвечивания указанных кристаллов облучением ультрафиолетовым светом. Существующими способами обесцвечивается около 80% окрашенного исландского шпата Восточно-Сибирских месторождений.

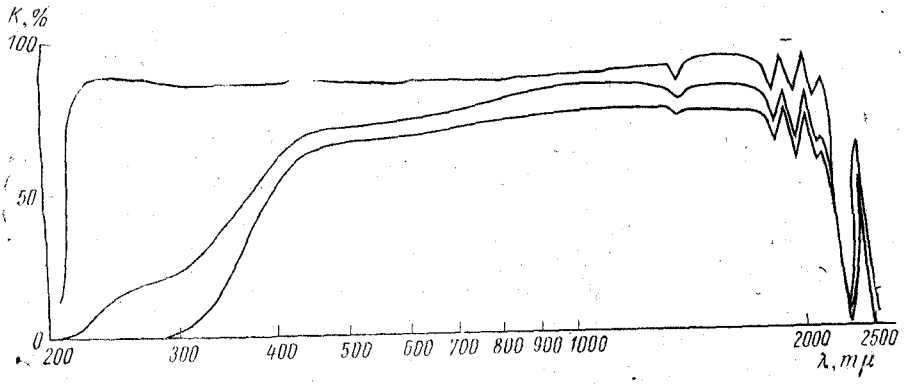


Рис. 1. Спектры пропускания образцов исландского шпата разных месторождений

Количество пропускаемого кристаллами разных месторождений света и спектральная кривая светопропускания, как показали наши исследования (рис. 1), изменяются в широких пределах. Для кристаллов одних месторождений коэффициент пропускания K достигает 90—95%* в области длин волн $\lambda = 210 \div 550$ $m\mu$; при бо́льших длинах волн (до 2500 $m\mu$) светопропускание резко колеблется от 90 до 10%. Кристаллы других месторождений в коротковолновой области спектра до 500 $m\mu$ пропускают иногда не более 10—15% света и лишь при бо́льших длинах волн (от 500 до 2500 $m\mu$) — около 70—80%. Наблюдаются некоторые колебания в светопропускании кристаллов разных генераций одного и того же месторождения и даже различных частей одного и того же кристалла.

Светопропускание кристаллов исландского шпата можно увеличивать нагреванием и ультрафиолетовым облучением. На рис. 2 представлены изменения спектра пропускания двух образцов кристаллов вследствие термообработки (медленный нагрев в муфельной печи до 300° С и медленное охлаждение).

* Коэффициент пропускания кристалла толщиной 1 *см* без учета потерь на отражение (8—10%).

На рис. 3 показаны изменения в светопропускании двух образцов, вызванные шестидесятичасовым облучением ртутно-кварцевой лампой ПРК-2, находящейся на расстоянии 20 *см* от кристаллов толщиной 1 *см*. Для определения части спектра излучения лампы ПРК-2, наиболее эффективно разрушающей центры окраски кристаллов, образцы облучались через фильтр БС-4 (пропускающий излучение с $\lambda > 290\, m\mu$), БС-12 ($\lambda > 250\, m\mu$) и БС-11 ($\lambda > 200\, m\mu$).

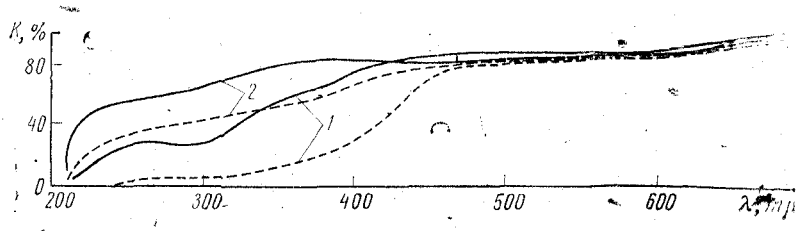


Рис. 2. Светопропускание образцов кристаллов *1* и *2* до (пунктир) и после (сплошная линия) термообработки

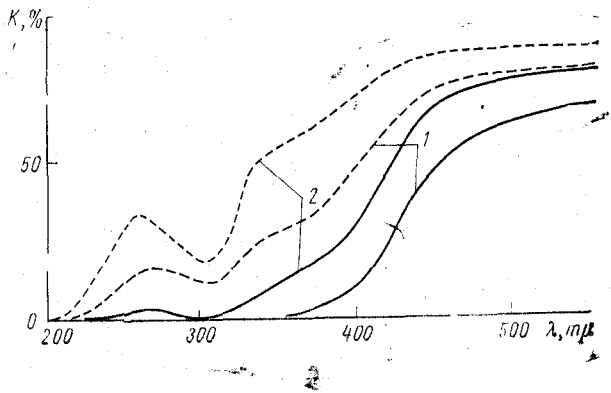


Рис. 3. Светопропускание образцов кристаллов *1* и *2* до (сплошная линия) и после (пунктир) обесцвечивания ультрафиолетом

Опыты показали, что наиболее эффективно действует на окрашенные кристаллы коротковолновый ультрафиолет. Однако излучение с $\lambda > 290\, m\mu$ также обесцвечивает кристаллы, хотя и менее эффективно.

Вторичные дефекты (различные трещины, механические двойники, растворение и т. д.) возникают после образования кристаллов [3]. Трещины по спайности возникают при ударе по кристаллу (взрывная волна, обычный механический удар, давлении и пр.), раковистые — при резком изменении температуры кристалла, иризирующие — при неоднократном нагревании и охлаждении кристаллов.

Механические двойники по $\{01\bar{1}2\}$ возникают при направленном давлении на кристалл [6]. Они могут появляться в виде одиночных плоскостей или в форме полисинтетических двойников, располагающихся по всем трем направлениям, и легко обнаруживаются по цветам интерференции на двойниковых плоскостях.

Если двойниковые плоскости располагаются не очень близко одна от другой, сдвойникованные кристаллы можно сравнительно легко исправить давлением на индивиды двойника в направлении, обратном тому, при котором они возникли.

Степень распространения вторичных дефектов в кристаллах различна. Иногда очень крупные, хорошо ограненные кристаллы настолько дефектны, что уже не содержат оптического материала.

Новая методика и технология обработки кристаллов исландского шпата. До последнего времени исландский шпат использовался в промышленности в ничтожных количествах, несмотря на наличие крупных месторождений и острую потребность в высококачественных поляризационных приборах. Объясняется это огромными потерями оптического материала при обработке кристаллов расколом по спайности. Если спайность упирается в двойниковый шов, отделить дефектные части кристаллов расколом по спайности нельзя без значительного разрушения бездефектных частей, поэтому размеры полученных параллелепипедов, ограниченных плоскостями спайности, малы и непригодны для раскроя нормальных и тем более крупных поляризационных оптических деталей. Раскол по спайности не позволяет провести обогащение с использованием особенностей морфологии и законов двойникования кристаллов, а также учесть пространственное расположение дефектов в кристаллах. Горнорудные предприятия поставляли продукцию только в форме параллелепипедов, ограниченных плоскостями совершенной спайности, наименее выгодной для получения из них поляризационных призм. Например, при изготовлении призм Глана—Томпсона, Аренса и подобных им

отходы исландского шпата составляют 84% от объема ромбоэдра. Для изготовления призм таких конструкций требуются спайные ромбоэдры очень крупных размеров, получить которые при существовавшем способе обработки кристаллов практически не удавалось.

В связи с этим оптико-механическая промышленность практически ликвидировала производство оптических деталей из исландского шпата и прекратила его применение во вновь разрабатываемых оптических приборах.

В настоящее время разработан новый способ обработки кристаллов, основанный на изучении внутреннего строения кристаллов, их кристалломорфологических особенностей и раскроя поляризационных деталей различных конструкций. По новой технологии кристаллы обрабатываются распилом их алмазными пилами в направлении, перпендикулярном оптической оси (пинакоидальные пластины), или, в зависимости от пространственного распределения дефектов, по другим нужным направлениям. Это позволяет увеличить размерность блоков, придать им форму, более выгодную для раскроя поляризационных деталей, и повысить общее содержание оптического материала в кристаллах по сравнению с существующим ранее способом обработки. Минимальный же поперечный размер естественного кристалла, из которого можно получить поляризационную призму, уменьшается до 30 *мм* (вместо 60 *мм* при старом способе обработки).

Призматические кристаллы особенно выгодны для получения пластин, пригодных для раскроя призм Глана—Томпсона и Аренса. Расчеты показывают, что при распиле из кристалла можно получить 75% крупных призм, а при расколе — только 4,6%, т. е. в 16 раз меньше. Эти расчеты справедливы для идеальных бездефектных кристаллов. Реальные же кристаллы имеют сложные двойники прорастания по пинакоиду, при этом двойниковая граница между индивидами весьма извилиста. При расколе таких кристаллов возникает большое количество дополнительных трещин, так как спайность отдельных индивидов всегда упирается в двойниковую границу. Поэтому большая часть кристалла разрушается, измельчается, а выход бездефектных параллелепипедов составляет доли процента, в лучшем случае 1—3%.

Распил кристаллов с учетом поверхности срастания индивидов двойника и ориентировки оптической оси кристалла позволяет сохранить до 70% полезного объема кристалла (рис. 4).

Эффективность нового способа становится еще более показательной, если учесть, что в кристаллах первичные дефекты в большинстве случаев располагаются по зонам роста, параллельным внешним граням. Отделить такие дефектные зоны

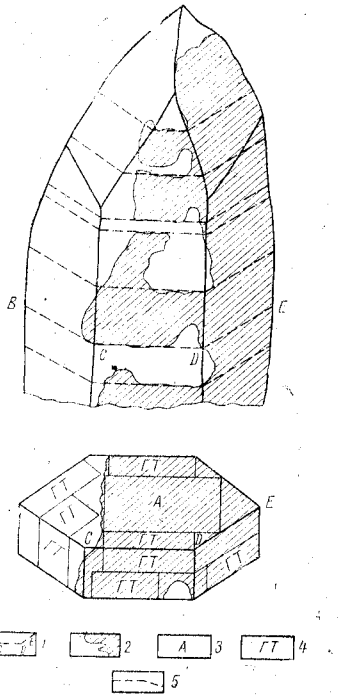


Рис. 4. Возможный раскрой поляризационных призм из призматического кристалла при новом способе обработки:

1 — плоскость распила; *2* — индивиды двойника; *3*—призма Аренса; *4*—призма Глана-Томпсона; *5* — плоскости разреза кристалла

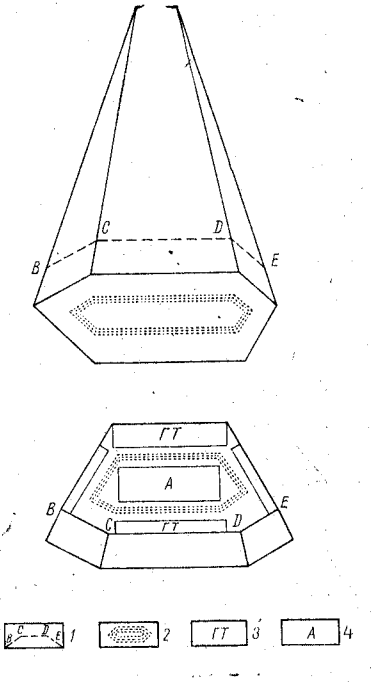


Рис. 5. Возможный раскрой поляризационных призм из дипирамидальных уплощенных кристаллов при новом способе обработки

1—плоскость распила кристалла, перпендикулярная оптической оси; *2*—дефекты, располагающиеся по законам роста кристалла; *3*—призмы Глана-Томпсона; *4*—призма Аренса

расколом по спайности невозможно без разрушения бездефектных частей, так как любое направление спайности пересекает их. Отрезать же дефектные зоны, не затрагивая бездефектной части кристалла, не составляет труда. Используя эту возможность, предприятия горной промышленности приступили к из-

готовлению заготовок для поляризационных призм различных конструкций.

Из дипирамидальных кристаллов рационально вырезать пластины перпендикулярно оптической оси для изготовления призм Глана—Томпсона и Аренса (рис. 5). Такие пластины могут в сечении достигать 500 *см*^{2} при толщине по направлению оптической оси более 30 *см*. Подсчеты показывают, что в этом случае 55% объема кристалла составляют крупные призмы, а при расколе по спайности можно получить лишь мелкие призмы не более 1% объема кристалла. Таким образом, при распиле мы получаем полезного оптического материала в 55 раз больше, чем при расколе по спайности, не говоря уже о том, что новым способом будут получены крупные, во много раз более ценные призмы.

Скаленоэдрические кристаллы обычно сдвойникованы по пинакоиду. Двойниковая граница проходит по экваториальной части кристалла, и индивиды двойника представляют собой монокристальную пластину или пластину с полисинтетическими двойниками с различной оптической ориентировкой по отношению друг к другу. Спайность этих индивидов упирается в двойниковую границу. Поэтому раскол их по спайности приводит к измельчению и разрушению бездефектных частей кристаллов. Распил же кристалла по двойниковым границам позволяет полностью сохранить бездефектные монокристальные области.

Новая технология обработки кристаллов успешно внедрена в производство. Уже получены крупные до 15 *кг* монокристальные блоки из кристаллов различных типов, при этом выход оптического материала из кристаллов резко увеличился.

Так как по существующим техническим условиям большое количество кристаллов почти не используется промышленностью, не менее важна проблема использования исландского шпата с некоторыми дефектами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киевленко Е. Я. Основные типы месторождений исландского шпата Сибирской платформы. Тр. ВНИИП, т. I, вып. 1, 1957.

2. Комовский Г. Ф., Снопко Ю. П. Желтая окраска исландского шпата и способы его обесцвечивания. Тр. ВНИИП, т. I, 1957.

3. Скропышев А. В. Экспериментальные исследования некоторых технических свойств оптического исландского шпата. Зап. ЛГИ, т. XXIX, вып. 2, 1953.

4. Скропышев А. В. О твердых включениях в исландском шпате. Зап. ЛГИ, т. 30, вып. 2, 1955.

5. Скропышев А. В. Газово-жидкие включения в кристаллах исландского шпата. Минералогический сб. Львовского геол. об-ва, № 11, 1957.
6. Скропышев А. В., Мокиевский В. А. О нарушениях в кристаллах исландского шпата. ЗВМО, ч. 84, № 2, 1955.
7. Скропышев А. В. Зональность в кристаллах исландского шпата. Изв. ВУЗов, геология и разведка, № 7, 1960.
8. Скропышев А. В. Природа окраски исландского шпата месторождений Сибирской платформы. Тр. ВНИИП, т. IV, вып. 1, 1960.
9. Авторское свид. № 234204.
10. Шустов А. В. Рациональное использование геометрии кристалла для вырезания поляризационных призм из исландского шпата. ОМП, № 1, 1967.