



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 07.02.74 (P. 168642)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.09.75

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1977

MKP B01j 17/02

Int. Cl.² B01J 17/02

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Instytut Sintezy

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Vsesojuznyj Ordena Trudovogo Krasnogo
Znameni Naučno-issledovatel'skij Institut Sinteza
Mineralnogo Syrya, Alexandrov (Związek
Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób wytwarzania kryształów ametystu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kryształów ametystu, czyli kryształów kwarcu, zabarwionych na kolor fioletowy. Kryształy te znajdują zastosowanie w przemyśle jubilerskim, jako kamienie półszlachetne.

Znany jest, z artykułu L.I. Cynobera i L.G. Czerncowej w czasopiśmie „Krystalografia”, 4, 633, 1959 r., sposób wytwarzania kryształów ametystu na drodze hodowania bezbarwnych kryształów kwarcu przy pomocy metody hydrotermicznej spadku temperatury w autoklawie wysokiego ciśnienia na krystalicznych kwarcowych płytkach zarodkowych, orientowanych równolegle do płaszczyzn krystalograficznych dużego $\{10\bar{1}1\}$ lub małego $\{1\bar{1}01\}$ z romboedrów, z wodnych roztworów węglanu lub wodorotlenku potasowego, zawierających żelazo, wprowadzane do autoklawu w postaci żelaza metalicznego lub w postaci jego tlenowych lub wodorotlenowych związków, z zastosowaniem, jako wsadu kwarcu krystalicznego, a następnie działaniem na wyhodowane bezbarwne kryształy kwarcu promieniowaniem jonizującym.

Badania kryształów ametystu, prowadzone metodami spektroskopii optycznej, elektronowego rezonansu paramagnetycznego, chemicznej analizy spektralnej i analiza wzbudzenia reutronowego, wykazały, że fioletowe zabarwienie kryształu, związane jest z ośrodkami elektronów typu dziurowego, tworzącymi się podczas działania promieniowania jonizującego na bezbarwny kryształ kwarcu, zawie-

2

rający strukturalne, izomorficzne domieszki — jony żelaza trójwartościowego Fe^{3+} , porywane przez kryształ podczas procesu wzrostu. Wspomniane ośrodki elektronów typu dziurowego występują w kryształach na wspomnianych powyżej domieszkowych jonach żelaza trójwartościowego. Wobec powyższego, koniecznym warunkiem tworzenia się kryształów ametystu jest obecność domieszkowego żelaza, w postaci trójwartościowego, w roztworze, w którym prowadzi się hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu.

Znany sposób wytwarzania kryształów ametystu wykazuje niedogodności, do których należy zaliczyć złą odtwarzalność procesu hodowania, niewystarczającą czystość zabarwienia i znaczną ilość rys na kryształach.

Zła odtwarzalność procesu hodowania bezbarwnych kryształów kwarcu, ze względu na nieokreślone parametry fizyko-chemiczne tego procesu, a mianowicie stężenia stosowanych roztworów, ilości wprowadzanego do autoklawu żelaza metalicznego lub jego związków, temperatury krystalizacji, ciśnienia w autoklawie i szybkości wzrostu kryształów kwarcu na płytkach zarodkowych o wymienionych powyżej orientacjach krystalograficznych.

Niewystarczająca czystość fioletowego, ametystowego zabarwienia otrzymywanych kryształów, związana przeważnie ze stosunkowo wysoką zawartością domieszek glinu w wodnych roztworach węglanu lub wodorotlenku potasowego. Zasadni-

czym źródłem glinu są wytrącenia różnych minerałów zawierających glin, w naturalnym kwarcu krystalicznym stosowanym jako wsad. Jak wiadomo, domieszka glinu, porywana w procesie hodowania przez bezbarwne kryształy kwarcu, podczas działania na te kryształy promieniowania jonizującego tworzy ośrodki zabarwienia o kolorze dymu, co w istotny sposób zmniejsza czystość zabarwienia kryształów ametystu.

Oprócz tego, niski potencjał utleniający wymienionych roztworów warunkuje obecność w nich żelaza, zarówno w postaci dwuwartościowego, jak i trójwartościowego. Rosnący bezbarwny kryształ kwarcu unosi z roztworów nie tylko żelazo w potrzebnej postaci żelaza trójwartościowego, lecz także w szkodliwej postaci żelaza dwuwartościowego. Okoliczności te również obniżają czystość zabarwienia kryształów ametystu.

Znaczna ilość rys na wytwarzanych kryształach ametystu, szczególnie w przypadku hodowania kryształów na krystalicznych kwarcowych płytkach zarodkowych, orientowanych równolegle do płaszczyzn krystalograficznych dużego romboedru.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wymienionych niedogodności. Jako podstawę postawiono zadanie opracowania sposobu wytwarzania kryształów ametystu, w którym proces hodowli bezbarwnych kryształów kwarcu przebiegałby przy określonych fizykochemicznych parametrach, co pozwoliłoby na zapewnienie dobrej odtwarzalności tego procesu, jak również pozwoliłoby na uzyskanie kryształów ametystu o wysokiej czystości zabarwienia i o wysokiej przezroczystości, czyli bez rys.

Sposób wytwarzania kryształów ametystu na drodze hodowania bezbarwnych kryształów kwarcu hydrotermiczną metodą spadku temperatury w autoklawie wysokiego ciśnienia, na krystalicznych płytkach zarodkowych, orientowanych równolegle do płaszczyzn dużego $\{10\bar{1}1\}$ lub małego $\{1\bar{1}01\}$ z romboedrów, z wodnych roztworów węgla lub wodorotlenku potasowego, zawierających żelazo, wprowadzane do autoklawu w postaci żelaza metalicznego lub w postaci tlenkowych lub wodorotlenkowych jego połączeń, z zastosowaniem wsadu, krystalicznego kwarcu, a następnie działania promieniowania jonizującego na wyhodowane bezbarwne kryształy kwarcu, polega według wynalazku na tym, że stosuje się wodne roztwory węgla lub wodorotlenku potasowego o stężeniu 4–7% wagowych, metaliczne żelazo lub jego związki wprowadza się do autoklawu w ilości 5–30 g/l roztworu, a hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 300–500°C pod ciśnieniem 200–1700 kg/cm² i z szybkością wzrostu kryształów 0,05–0,5 mm/dobę.

Opisane warunki prowadzenia hodowli pozwalają na otrzymanie bezbarwnych kryształów kwarcu, a w wyniku tego również kryształów ametystu dobrej jakości. Ze względu na określone fizykochemiczne parametry proces ten charakteryzuje się dobrą odtwarzalnością.

Celem uzyskania kryształów ametystu o równomiernym rozmieszczeniu fioletowego zabarwienia w całej ich objętości, a również kryształów o wysokiej przezroczystości czyli z minimalną zawartością rys,

korzystne jest stosowanie wodnych roztworów węgla lub wodorotlenku potasowego o stężeniu 5% wagowych oraz prowadzenie hodowli bezbarwnych kryształów kwarcu w temperaturze krystalizacji 360°C, pod ciśnieniem 1500 kg/cm² i z szybkością wzrostu kryształów 0,1–0,2 mm/dobę na płytkach zarodkowych, orientowanych równolegle do płaszczyzn krystalograficznych dużego romboedru i 0,2–0,4 mm/dobę na płytkach zarodkowych, orientowanych równolegle do płaszczyzn krystalograficznych małego romboedru.

Stosowanie w sposobie według wynalazku płytek zarodkowych, orientowanych równolegle do płaszczyzn krystalograficznych małego romboedru, pozwala na uzyskanie następujących zalet sposobu hodowania bezbarwnych kryształów kwarcu w porównaniu z tym samym procesem, prowadzonym na płytkach zarodkowych, orientowanych równolegle do płaszczyzn krystalograficznych dużego romboedru.

Po pierwsze, szybkość wzrostu kryształów zgodnie z krawędziami małego romboedru jest w przybliżeniu 2–3 razy wyższa, co zwiększa wydajność procesu i opłacalność wytwarzania bezbarwnych kryształów kwarcu, a tym samym ametystu.

Po drugie, kryształy, hodowane zgodnie z krawędziami małego romboedru, nie zawierają praktycznie rys podczas gdy kryształy hodowane zgodnie z krawędziami dużego romboedru ulegają intensywnemu pękaniu.

Należy również zauważyć, że z bezbarwnych kryształów kwarcu, hodowanych na kwarcowych płytkach zarodkowych, orientowanych równolegle do płaszczyzn krystalograficznych małego romboedru, otrzymuje się, po działaniu na te kryształy promieniowaniem jonizującym, kryształy ametystu, które przejawiają efekt pleochroizmu zabarwienia. Efekt ten polega na zmianie zabarwienia od jasnoniebieskiego do czerwono-fioletowego podczas zmiany orientacji kryształu w stosunku do promienia światła. Właściwość pleochroizmu zabarwienia, występująca w niektórych odmianach naturalnego ametystu, zwiększa wartość jubilerską otrzymywanych kryształów.

W celu otrzymania kryształów ametystu o bardzo wysokiej czystości zabarwienia fioletowego, korzystne jest stosowanie, jako wsadu do hodowania bezbarwnych kryształów kwarcu, kwarcu krystalicznego o zawartości domieszki glinu nie większej niż 5.10⁻³% wagowych.

W tym celu może być stosowany albo kwarc naturalny z wymienionym powyżej ograniczeniem zawartości glinu, lub też specjalnie hodowane kryształy kwarcu syntetycznego, sposób wytwarzania kryształów syntetycznego kwarcu, zgodnie z wynalazkiem polega na tym, że kryształy hoduje się hydrotermiczną metodą spadku temperatury w autoklawie wysokiego ciśnienia na krystalicznych kwarcowych płytkach zarodkowych, orientowanych równolegle do płaszczyzn krystalograficznych dwuścianu $\{0001\}$ z wodnych roztworów węgla lub wodorotlenku sodowego o stężeniu 3–7% wagowych, z zastosowaniem wsadu, kwarcu krystalicz-

nego, w temperaturze krystalizacji 335–345°C, pod ciśnieniem 700–1500 kg/cm² i z szybkością wzrostu kryształów 0,15–0,5 mm/dobę.

Celem uniknięcia naprężeń na powierzchni płytek zarodkowych, a w wyniku tego skłonności do powstawania rys na kryształach ametystu, korzystne jest, przed hodowaniem bezbarwnych kryształów kwarcu, wytrawianie krystalicznych kwarcowych płytek zarodkowych 40% kwasem fluorowodorowym w ciągu 2–3 godzin w temperaturze 18–22°C.

W celu podwyższenia czystości zabarwienia kryształów ametystu, jak również uzyskania wspomnianych kryształów, identycznych jeśli chodzi o ich charakterystyki, z najlepszymi wzorcami naturalnymi, korzystne jest przed hodowaniem bezbarwnych kryształów kwarcu, wprowadzenie do autoklawu azotynu lub azotanu litowego lub azotanu manganowego w ilości 1–10 g/l roztworu węglanu lub wodorotlenku potasowego.

Wiadomo, że żelazo wprowadzane do wodnego roztworu węglanu lub wodorotlenku potasowego w postaci metalicznej lub w postaci jego tlenowych lub wodorotlenowych związków, w warunkach prowadzenia hodowli kryształów znajduje się w roztworze, zarówno w postaci żelaza dwuwartościowego, jak i trójwartościowego.

Przewaga ilościowa żelaza trójwartościowego w roztworze węglanu lub wodorotlenku potasowego, sprzyja wytwarzaniu kryształów ametystu o wysokiej czystości zabarwienia. Jony litu, oprócz tego, oczyszczają roztwór węglanu lub wodorotlenku potasowego od niepożądanych domieszek glinu, związuje go w trudnorozpuszczalne krzemiany typu eukryptytu LiAlSiO₄, co również sprzyja zwiększeniu się czystości zabarwienia ametystowego.

Sposób wytwarzania kryształów ametystu według wynalazku realizuje się jak podano niżej.

Do dolnej części autoklawu wysokiego ciśnienia, tj. do komory rozpuszczania, wprowadza się pojemnik z wsadem, kwarcem krystalicznym. Jako wsad można stosować naturalny kwarc krystaliczny, na przykład monomineralny kwarc żyłowy lub kryształy kwarcu syntetycznego, co poleca się zwłaszcza w celu otrzymania kryształów ametystu o wysokiej czystości zabarwienia. Po wprowadzeniu wsadu, zamontowuje się poprzeczną przegrodę z otworami, która oddziela komorę rozpuszczania od górnej części autoklawu, komory wzrostu. Następnie w komorze wzrostu instaluje się krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe, orientowane równolegle do płaszczyzn krystalograficznych dużego {1011} lub małego {1101} romboedrów. Do komory wzrostu autoklawu można wprowadzać, zarówno płytki zarodkowe, orientowane równolegle do płaszczyzn krystalograficznych dużego romboedru, jak i płytki zarodkowe, orientowane równolegle do płaszczyzn krystalograficznych małego romboedru lub też płytki zarodkowe o obu wymienionych orientacjach.

Po umieszczeniu wsadu i płytek zarodkowych, do autoklawu wlewa się wodny roztwór węglanu lub wodorotlenku potasowego, roztwór roboczy. Do autoklawu, oprócz tego wprowadza się dodatki żelaza metalicznego lub jego tlenowych lub wodorotlenowych połączeń takich, jak FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄,

Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, a w przypadku konieczności również dodatni azotynu lub azotanu litowego lub azotanu manganowego. Dodatki te wprowadza się albo do komory rozpuszczania podczas ładowania wsadu, lub też do komory wzrostu po napełnieniu autoklawu roztworem roboczym.

Po załadowaniu, autoklaw zamyka się hermeticznie i za pomocą grzejników elektrycznych stwarza się niezbędne warunki hodowania, pod którymi rozumie się temperaturę krystalizacji, ciśnienie w autoklawie i szybkość wzrostu kryształów kwarcu. Odpowiedni reżim hodowania utrzymuje się w autoklawie w ciągu całego okresu trwania cyklu krystalizacji. Czas trwania cyklu w dobach oblicza się według wzoru $\tau = d/v$, w którym d (w mm) oznacza wymaganą grubość warstwy krystalicznego kwarcu, narastającego na płytce zarodkowej, a v (w mm/dobę) oznacza wymaganą szybkość wzrostu kwarcu krystalicznego, narastającego na płytce zarodkowej o wybranej orientacji. Po zakończeniu cyklu hodowania, nagrzewanie autoklawu wstrzymuje się, ochładza się go do temperatury pokojowej i wyładowuje się z niego wyhodowane bezbarwne kryształy kwarcu.

Bezbarwne kryształy kwarcu poddaje się działaniu promieniowania jonizującego, takiego jak promienie γ , twarde promienie rentgenowskie, szybkie neutrony, o dawce od $1 \cdot 10^3$ do $1 \cdot 10^7$, korzystnie $5 \cdot 10^5$ do $1 \cdot 10^6$ rentgenów, w wyniku czego kryształy te przybierają fioletowe, ametystowe zabarwienie.

Podane poniżej przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. Do autoklawu wysokiego ciśnienia ładuje się wsad, naturalny kwarc krystaliczny, krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe, orientowane równolegle do płaszczyzn krystalograficznych dużego {1011} i małego {1101} romboedrów, wodny roztwór wodorotlenku potasowego o stężeniu 4% wagowych i wodorotlenek żelazowy Fe(OH)₃ w ilości 5 g/l roztworu. Hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 500°C, pod ciśnieniem 1700 kg/cm² i z szybkościami wzrostu 0,2 i 0,5 mm/dobę odpowiednio, zgodnie z krawędzią dużego i małego romboedrów. Kryształy kwarcu, wyhodowane na płytkach zarodkowych, orientowanych równolegle do płaszczyzn krystalograficznych dużego romboedru, zawierają rysy, średnia gęstość których wynosi 1 rysa na 0,8 cm² powierzchni kryształu. Kryształy kwarcu, wyhodowane na płytkach zarodkowych, orientowanych równolegle do płaszczyzn krystalograficznych małego romboedru, nie mają rys. Bezbarwne kryształy kwarcu poddaje się działaniu promieniowania γ , źródło Co⁶⁰ dawką $1 \cdot 10^6$ rentgenów. Podczas tej operacji kryształy zabarwiają się na kolor fioletowy o odcieniu koloru dymu.

Przykład II. Do autoklawu wysokiego ciśnienia wprowadza się wsad, naturalny kwarc krystaliczny, krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe, orientowane równolegle do płaszczyzn krystalograficznych dużego {1011} i małego {1101} romboedrów, wodny roztwór węglanu potasowego o stężeniu 7% wagowych i wodorotlenek żelazawy Fe(OH)₂ w ilości 10 g/l roztworu. Hodowanie bezbarwnych krysz-

tałów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 300°C, pod ciśnieniem 200 kg/cm² i z szybkościami wzrostu kryształów 0,05 i 0,15 mm/dobę odpowiednio zgodnie z krawędzią dużego i małego romboedru. Otrzymane kryształy kwarcu, zwłaszcza kryształy, wyhodowane zgodnie z krawędzią dużego romboedru, zawierają pojedyncze rysy. Po napromieniowaniu promieniowaniem γ dawką 1.10⁶ rentgenów, bezbarwne kryształy kwarcu zabarwiają się na kolor fioletowy o odcieniu koloru dymu.

Przykład III. Do autoklawu wysokiego ciśnienia ładuje się wsad, naturalny kwarc krystaliczny, krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe, orientowane równolegle do płaszczyzn krystalograficznych dużego {1011} i małego {1101} romboedru, wodny roztwór węglanu potasowego o stężeniu 5% wagowych i tlenek żelazawy FeO w ilości 10 g/l roztworu. Hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 360°C, pod ciśnieniem 1500 kg/cm² i z szybkościami wzrostu 0,15 i 0,3 mm/dobę odpowiednio, zgodnie z krawędziami dużego i małego romboedru. Otrzymane kryształy kwarcu, zwłaszcza kryształy, wyhodowane, zgodnie z krawędziami dużego romboedru, zawierają pojedyncze rysy. Po napromieniowaniu promieniowaniem γ dawką 1.10⁶ rentgenów, bezbarwne kryształy kwarcu zabarwiły się na kolor fioletowy o słabym odcieniu koloru dymu.

Przykład IV. Załadowanie autoklawu prowadzi się analogicznie jak w przykładzie III, ale zamiast zwykłego naturalnego kwarcu krystalicznego, jako wsadu stosuje się naturalny kwarc krystaliczny o zawartości domieszek glinu 2.10⁻³ % wagowych, a domieszkę żelaza wprowadza się w postaci żelaza metalicznego w ilości 15 g/l roztworu. Warunki hodowania bezbarwnych kryształów kwarcu zachowuje się analogiczne do przykładu III. Wyhodowane kryształy kwarcu zawierają pojedyncze rysy. Po napromieniowaniu dawką 1.10⁶ rentgenów promieniowania γ kryształy przybierają zabarwienie wysokiej czystości i o średniej intensywności.

Przykład V. Załadowanie autoklawu prowadzi się analogicznie do przykładu III, ale zamiast tlenku żelazawego wprowadza się tlenek żelazowy Fe₂O₃ w ilości 20 g/l roztworu, jak również wprowadza się azotan litowy LiNO₃ w ilości 7 g/l roztworu węglanu potasowego. Przed zainstalowaniem w autoklawie płytki zarodkowe, orientowane równolegle do płaszczyzn krystalograficznych dużego i małego romboedru, poddaje się wytrawianiu 40% kwasem fluorowodorowym w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 20°C. Hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w warunkach, analogicznych do opisanych w przykładzie III. Wyhodowane kryształy są przezroczyste i nie zawierają rys. Po działaniu dawką 1.10⁶ rentgenów promieniowaniem γ kryształy zabarwiły się na ciemnofioletowy kolor o wysokiej czystości. Kryształy, wyhodowane zgodnie z krawędziami małego romboedru, po napromieniowaniu wykazują jaskrawo widoczny pleochroizm zabarwienia.

Przykład VI. Do autoklawu wysokiego ciśnienia ładuje się wsad, naturalny kwarc krystaliczny,

krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe, orientowane równolegle do płaszczyzn krystalograficznych małego {1101} romboedru, wodny roztwór węglanu potasowego o stężeniu 5% wagowych tlenku żelazawo-żelazowego Fe₂O₄ w ilości 30 g/l roztworu i azotan litowy LiNO₃ w ilości 5 g/l roztworu. Hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w warunkach analogicznych do opisanych w przykładzie III. Wyhodowane kryształy są przezroczyste i nie zawierają rys. Po działaniu dawką 1.10⁶ rentgenów promieniowania γ kryształy kwarcu zabarwiają się na kolor fioletowy wykazując równomiernie rozmieszczone zabarwienie w całej objętości kryształów i charakterystyczny efekt pleochroizmu.

Przykład VII. Do autoklawu wysokiego ciśnienia ładuje się wsad, naturalny kwarc krystaliczny, zawierający domieszkę glinu w ilości 5.10⁻³ % wagowych, krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe, orientowane równolegle do płaszczyzn krystalograficznych dużego {1011} i małego {1101} romboedru, wodny roztwór węglanu potasowego o stężeniu 5% wagowych, tlenek żelazowy Fe₂O₃ w ilości 20 g/l roztworu i azotan litowy LiNO₃ w ilości 1 g/l roztworu. Przed zainstalowaniem w autoklawie płytki zarodkowe poddaje się wytrawianiu 40% kwasem fluorowodorowym w ciągu 2,5 godziny i w temperaturze 20°C. Hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 360°C, pod ciśnieniem 1500 kg/cm² i z szybkościami wzrostu 0,2 i 0,4 mm/dobę odpowiednio, zgodnie z krawędziami dużego i małego romboedru. Wyhodowane kryształy są przezroczyste i nie zawierają rys.

Po działaniu dawką 5.10⁵ rentgenów promieni rentgenowskich kryształy kwarcu zabarwiają się na kolor fioletowy o wysokiej czystości. Kryształy, wyhodowane, zgodnie z krawędziami małego romboedru, po napromieniowaniu wykazują jaskrawo widoczny pleochroizm zabarwienia.

Przykład VIII. Przygotowuje się uprzednio wsad, stanowiący kryształy syntetycznego kwarcu o zawartości domieszek glinu 1.10⁻³ % wagowych. W tym celu do autoklawu wysokiego ciśnienia ładuje się wsad wyjściowy, naturalny kwarc krystaliczny, krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe, orientowane równolegle do płaszczyzn krystalograficznych dwuscianu {0001} i wodny roztwór wodorotlenku sodowego o stężeniu 3% wagowych. Hodowanie kryształów kwarcu syntetycznego, o wymienionej powyżej zawartości glinu, prowadzi się w temperaturze 345°C, pod ciśnieniem 150 kg/cm² i z szybkością wzrostu 0,5 mm/dobę.

Następnie do drugiego autoklawu wysokiego ciśnienia ładuje się przygotowany w powyższy sposób wsad, tj. kryształy kwarcu syntetycznego, krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe, orientowane równolegle do płaszczyzn krystalograficznych dużego {1011} i małego {1101} romboedru, wodny roztwór węglanu potasowego o stężeniu 5% wagowych, tlenek żelazowy Fe₂O₃ w ilości 15 g/l roztworu i azotan litowy LiNO₃ w ilości 5 g/l roztworu. Przed zainstalowaniem w autoklawie płytki zarodkowe

poddaje się wytrawianiu 40% kwasem fluorowodorowym w ciągu 2 godzin w temperaturze 22°C. Hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 350°C, pod ciśnieniem 1300 kg/cm² i z szybkościami wzrostu 0,1 i 0,2 mm/dobę odpowiednio, zgodnie z krawędziami dużego i małego romboedru. Wyhodowane kryształy są przezroczyste i nie zawierają rys. Po działaniu dawką 1.10⁶ rentgenów promieniowania γ , kryształy kwarcu zabarwiły się na kolor fioletowy o wysokiej czystości. Kryształy, wyhodowane na płytkach zarodkowych, orientowanych równoległe do płaszczyzn krystalograficznych małego romboedru, po napromieniowaniu wykazują jaskrawo widoczny pleochroizm zabarwienia.

Przykład IX. Przygotowuje się uprzednio wsad, stanowiący kryształy kwarcu syntetycznego o zawartości domieszek glinu w ilości 8.10⁻⁴% wagowych. W tym celu do autoklawu wysokiego ciśnienia ładuje się wyjściowy wsad, naturalny kwarc krystaliczny, krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe, orientowane równoległe do płaszczyzn krystalograficznych dwuścianu {0001} i wodny roztwór węglanu sodowego o stężeniu 7% wagowych. Hodowanie kryształów syntetycznego kwarcu o wymienionej powyżej zawartości glinu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 335°C, pod ciśnieniem 700 kg/cm² i z szybkością wzrostu 0,15 mm/dobę.

Następnie do drugiego autoklawu wysokiego ciśnienia ładuje się przygotowany w powyższy sposób, wsad, tj. kryształy syntetycznego kwarcu, krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe, orientowane równoległe do płaszczyzn krystalograficznych dużego {1011} i małego {1101} romboedrów, wodny roztwór węglanu potasowego o stężeniu 5% wagowych, żelazo metaliczne w ilości 20 g/l roztworu i azotan manganowy Mn(NO₃)₂ w ilości 10 g/l roztworu. Przed zainstalowaniem w autoklawie, płytki zarodkowe poddaje się wytrawianiu 40% kwasem fluorowodorowym w ciągu 3 godzin w temperaturze 18°C. Hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 360°C, pod ciśnieniem 1500 kg/cm² i szybkościami wzrostu 0,15 i 0,3 mm/dobę odpowiednio, zgodnie z krawędziami dużego i małego romboedrów. Wyhodowane kryształy są przezroczyste i nie zawierają rys. Po działaniu dawką 1.10⁶ rentgenów promieniowania γ , kryształy kwarcu zabarwiły się na kolor fioletowy, wysokiej czystości. Kryształy, wyhodowane na płytkach zarodkowych, orientowanych równoległe do płaszczyzn krystalograficznych małego romboedru, po napromieniowaniu wykazują jaskrawo widoczny pleochroizm zabarwienia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kryształów ametystu, na drodze hodowania bezbarwnych kryształów kwarcu, hydrotermiczną metodą spadku temperatury, w autoklawie wysokiego ciśnienia, na krystalicznych

kwarcowych płytkach zarodkowych, orientowanych równoległe do płaszczyzn krystalograficznych dużego {1011} lub małego {1101} z romboedrów, z wodnych roztworów węglanu lub wodorotlenku potasowego, zawierających żelazo, wprowadzane do autoklawu w postaci żelaza metalicznego lub w postaci jego tlenkowych lub wodorotlenkowych związków, z zastosowaniem wsadu, kwarcu krystalicznego, a następnie działania promieniowania jonizującego na wyhodowane bezbarwne kryształy kwarcu, **znamienny tym**, że stosuje się wodne roztwory węglanu lub wodorotlenku potasowego o stężeniu 4—7% wagowych, żelazo metaliczne lub jego związki wprowadza się do autoklawu w ilości 5—30 g/l roztworu i hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 300—500°C, pod ciśnieniem 200—1700 kg/cm² oraz z szybkością wzrostu kryształów 0,05—0,5 mm/dobę.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się wodne roztwory węglanu lub wodorotlenku potasowego o stężeniu 5% wagowych, a hodowanie prowadzi się w temperaturze krystalizacji 360°C, pod ciśnieniem 1500 kg/cm² oraz przy szybkości wzrostu kryształów 0,1—0,2 mm/dobę na płytkach zarodkowych, orientowanych równoległe do płaszczyzn krystalograficznych dużego romboedru i 0,2—0,4 mm/dobę na płytkach zarodkowych, orientowanych równoległe do płaszczyzn krystalograficznych małego romboedru.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wsad do hodowania bezbarwnych kryształów kwarcu stosuje się kwarc krystaliczny o zawartości domieszki glinu nie większej niż 5.10⁻³% wagowych.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako kwarc krystaliczny o wyżej wymienionej organicznej zawartości glinu, stosuje się kryształy kwarcu syntetycznego, wyhodowane hydrotermiczną metodą spadku temperatury w autoklawie wysokiego ciśnienia na krystalicznych kwarcowych płytkach zarodkowych, orientowanych równoległe do płaszczyzn krystalograficznych dwuścianu {0001}, z wodnych roztworów węglanu lub wodorotlenku sodowego o stężeniu 3—7% wagowych z zastosowaniem wsadu, kwarcu krystalicznego w temperaturze krystalizacji 335—345°C, pod ciśnieniem 700—1500 kg/cm² i z szybkością wzrostu kryształów 0,15—0,5 mm/dobę.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed hodowaniem bezbarwnych kryształów kwarcu, krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe wytrawia się 40% kwasem fluorowodorowym, w temperaturze 18—22°C w ciągu 2—3 godzin.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed hodowaniem bezbarwnych kryształów kwarcu do autoklawu wprowadza się azotyn lub azotan litowy lub azotan manganowy w ilości 1—10 g/l roztworu węglanu lub wodorotlenku potasowego.