

Э

**КСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ**

**В СВЯЗИ
С ПРОБЛЕМОЙ
ВЕРХНЕЙ
МАНТИИ**

НОВОСИБИРСК -1982

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ
ВЕРХНЕЙ МАНТИИ**

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

НОВОСИБИРСК 1982

Экспериментальные исследования в связи с проблемой верхней мантии. Сб. науч. тр./АН СССР Сиб.отд-ние, ИГиГ. Новосибирск, 1982. 139 с.

В сборнике представлены оригинальные статьи, в которых описаны результаты экспериментального и теоретического изучения фазовых превращений в силикатных и карбонатных системах при высоких температурах и давлениях. Излагаются результаты исследования кинетических закономерностей обратного превращения фаз высокого давления, обсуждаются результаты теоретического анализа различных форм уравнения состояния и способы термодинамических расчетов моновариантных превращений при высоких давлениях. Ряд разделов посвящается исследованию механизма роста и морфологических особенностей алмаза, кристаллизующегося в широком диапазоне условий.

Книга представляет интерес для широкого круга геологов, химиков и физиков, занимающихся проблемами влияния высоких давлений на вещество.

Р е д к о л л е г и я:

д-р геол.-мин. наук А.А. Годовиков (отв. редактор),
канд. геол.-мин. наук А.М. Дорошев (секретарь),
канд. геол.-мин. наук И.Ю. Малиновский

Р е ц е н з е н т ы:

канд. физ.-мат. наук В.А. Винокуров
(СКТБ монокристаллов СО АН СССР),
д-р геол.-мин. наук Г.Р. Колонин
(Институт геологии и геофизики СО АН СССР)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Для изучения минерального и химического состава глубинных зон Земли в последнее время интенсивно исследуются фазовые превращения при высоких давлениях в большом числе силикатных систем. Экспериментальными работами при высоких давлениях уже установлены границы полей устойчивости множества минералов и синтезирован ряд фаз высокого давления, неизвестных в обычной минералогической практике.

Приводимые в данном сборнике экспериментальные материалы касаются устойчивости основных породообразующих минералов глубинных пород гранатов, орто- и клинопироксенов и их ассоциаций. Исследование устойчивости минералов переменного состава дает базу для разработки непрерывных геотермобарометров, и "гранат-шпинелевый" геотермобарометр, обсуждаемый в данном сборнике, существенно восполняет пробел в геотермобарометрии глубинных пород, образующихся при давлениях выше 30–40 кбар.

Ценную информацию о возможных превращениях при высоких давлениях дают исследования на модельных системах. Такими исследованиями уже предсказано большое количество фаз высокого давления в породообразующих системах. В этом отношении реакция разложения фенакита на смесь оксидов, зафиксированная при 120 кбар, является классической в том смысле, что для ряда соединений типа A_2BO_4 и ABO_3 в условиях, отвечающих мантии Земли, характерен распад на составляющие оксиды. Это еще раз свидетельствует о том, что оксиды – характерные минералы глубинных зон Земли. Карбонатные минералы, превращения которых при высоких давлениях изучены на примере $CaCO_3$, могут играть существенную роль в породах мантии. Уже предварительные исследования показали, что в области высоких давлений карбонаты образуют соединения, не характерные для нормальных условий.

С петрологией верхней мантии непосредственно связана проблема генезиса алмазов. Существование алмазов, кристаллизующихся при различных условиях, дает возможность привязки отдельных морфологических типов алмазов к определенным областям T - P -условий. Это открывает принципиальную возможность фациальной градации алмазов по морфологическим при-

знакам. Явление переогранки алмазов и рост антискелетных форм, зафиксированные на этапе постепенного падения давления в рабочей ячейке, показали, что морфологические особенности природных алмазов могут быть с успехом использованы при анализе динамики процесса их кристаллизации.

Заслуживает внимания постановка проблемы исследования устойчивости минералов высокого давления в метастабильной области. Работ, в которых в той или иной степени решается этот вопрос, до сих пор очень мало. Существование четкой температурной границы, выше которой резко возрастает скорость обратного превращения фаз высокого давления, накладывает дополнительные ограничения при разработке динамической теории глубинных процессов.

И, наконец, теоретические разработки представлены в сборнике исследованиями уравнения состояния конденсированных фаз и разработкой термодинамического метода расчета моновариантных превращений с учетом влияния давления на термохимические характеристики фаз.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ Be_2SiO_4 И BaCO_3 ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Интерес к фазовым переходам при высоких давлениях в двойных оксидах со стехиометрией оливина A_2BO_4 обусловлен главным образом тем, что оливин является основным минералом глубинных зон Земли. Исследование устойчивости соединений бериллия представляет интерес и с кристаллохимической точки зрения, поскольку бериллий – наименьший по размеру из катионов, образующих соединения со стехиометрией A_2SiO_4 .

Фазовые переходы в карбонатных минералах при высоких давлениях исследованы недостаточно, хотя очевидно, что такие превращения должны играть немаловажную роль при погружении литосферного материала в глубинные зоны Земли. Известно, что карбонаты, образуемые элементами II группы Периодической системы, при нормальных условиях имеют структуры кальцита или арагонита. Тип структуры для них достаточно четко контролируется размерным фактором, т.е. отношением ионных радиусов катиона и кислорода. Для Mg, Ca, Zn и Cd, имеющих отношение $R_k^{+2}/R_o^{2-} < 0,9$, характерна структура кальцита, для стронция и бария $R_k^{+2}/R_o^{2-} > 0,9$ характерна структура арагонита. Для кальция это отношение равно 0,85, поэтому уже при небольших давлениях кальцит переходит в арагонит. На примере оксидов и силикатов установлена эмпирическая закономерность, заключающаяся в том, что для изоструктурных соединений превращения в плотные фазы происходят при меньших давлениях у веществ, содержащих катионы с большим ионным радиусом. Поэтому следует ожидать, что в ряду CaCO_3 - SrCO_3 - BaCO_3 фазы, более плотные нежели арагонит, для BaCO_3 будут зафиксированы при относительно низком давлении. Данное обстоятельство и определило выбор соединения BaCO_3 как объекта для изучения.

В настоящей работе исследована устойчивость фенакита до 125 кбар, а также приводятся новые данные о полиморфизме BaCO_3 в диапазоне давлений 20–100 кбар. Кроме того, описан способ расчета влияния давления на энтропию фаз, апробированный при

расчете верхней по давлению границы устойчивости фенакита.

Экспериментальная часть работы выполнена на двухступенчатом аппарате типа "разрезной куб", принципиальная конструкция которого приведена в работе [6]. Вторая ступень данного аппарата состоит из восьми кубических пуансонов из твердого сплава ВК-3М с ребром 27 мм, усеченных таким образом, что при их сложении в центре образуется октаэдрическая полость, которая служит рабочим объемом. Ребро усечения пуансонов второй ступени составляло 3,5 мм для исследований при давлениях выше 85 кбар и 8 мм при более низких давлениях. В опытах при давлениях выше 85 кбар в качестве рабочего тела применяли октаэдр из полуспеченного оксида магния с ребром 7,6 мм. Нагревателем в данном случае служил цилиндр из платины диаметром 1,7 мм, высотой 2,5 мм и толщиной стенки 0,03 мм. При $P < 85$ кбар рабочим телом служил октаэдр из талька с ребром 11,9 мм, а нагревателем - графитовая трубка с торцевыми шайбами диаметром 3,5 мм. Исследуемое вещество помещалось в платиновую ампулу, которая отделялась от нагревателя тальковым цилиндром. Электровводами служили детали из меди. Калибровку по давлению проводили по переходам в следующих веществах: V_1 (25,5 и 77 кбар), PbSe (40 и 68 кбар) [9], Sn (96 кбар) и ZnTe (120 кбар). Для коррекции давления относительно предварительно установленной зависимости в каждом опыте использовали одно или два реперных вещества. Поскольку при давлениях выше 80 кбар нет общепринятого реперного перехода для определения поправки на термическое расширение рабочего тела, приведенные нами значения давления соответствуют калибровке в холодном состоянии.

Температуру измеряли Pt-PtRh10 - термопарой диаметром 0,1 и 0,2 мм. Спай термопары помещали в центр образца в малой ячейке и с наружной стороны нагревателя в большой ячейке. Поправку к показаниям термопары вводили с учетом температуры рабочей поверхности пуансонов второй ступени, ЭДС, возникающей на контакте пуансонов и "холодных" концов термопары, и разницы температур между центром нагревателя и его наружной стороной, где помещали спай термопары в большой рабочей ячейке. Величина поправки проконтролирована по плавлению металлов (Au , Ag , Cu , Sn и Pb) под давлением. С учетом сказанного точность измерения температуры в центральной части образца составляла ± 50 и $\pm 25^\circ\text{C}$

для малой и большой ячеек соответственно. Зависимость температуры в центре образца от температуры стенок нагревателя для малой ячейки определена нами с учетом данных работы [27] по плавлению платины под давлением.

Исходным материалом служили предварительно синтезированные фенакит и витерит. Фенакит получен из смеси оксидов марки ОСЧ при $P=15$ кбар и $T=1500^{\circ}\text{C}$ за 10 ч. Мономинеральность исходного фенакита подтверждена оптически и рентгенографически. Параметры элементарной ячейки синтезированного нами фенакита ($a=12,4796$ (4) Å, $c=8,2570$ (5) Å и $V=1113,66$ (13) Å³), вычисленные по 64 рефлексам, находятся в хорошем соответствии с известными данными [5]. Витерит получен раскристаллизацией при $T=750^{\circ}\text{C}$ реактива BaCO_3 марки ОСЧ 9-3.

Рентгенографическое исследование проведено на дифрактометре "ДРОН-1,5" с медным антикатодом при скорости счетчика 1 град/мин и 0,5 град/мин для расчета параметров ячейки фенакита. Для расчета параметров фаз съемку проводили с внутренним стандартом - кремнием марки ОСЧ 12-5, $a=5,43054$ Å. Параметры элементарной ячейки вычисляли методом наименьших квадратов на ЭВМ "МИР-2" по алгоритму, предложенному в работе [2].

ИК-спектры карбонатов сняты в лаборатории рентгенографии и молекулярной спектроскопии ИГиГ СО АН СССР Л.Т.Ковалевой.

Be_2SiO_4 . Экспериментальные результаты

Устойчивость фенакита при высоких давлениях до сих пор не была изучена. Известно только, что при нормальном давлении и $T > 1560^{\circ}\text{C}$ он распадается на смесь оксидов - бромеллит и кристобалит.

Верхняя по давлению граница поля устойчивости фенакита исследована при давлении 120-125 кбар (рис.1, табл.1). Из анализа данных ясно, что при постоянном давлении разложение фенакита происходит при повышении температуры. При этом следы распада зафиксированы в опыте при 850°C в центре и 1400°C на стенке нагревателя. Поскольку при 1300°C в центре фенакит еще сохраняется, за температуру превращения можно принять 1350°C .

Таким образом, линия реакции Be_2SiO_4 (фенакит) = 2 BeO

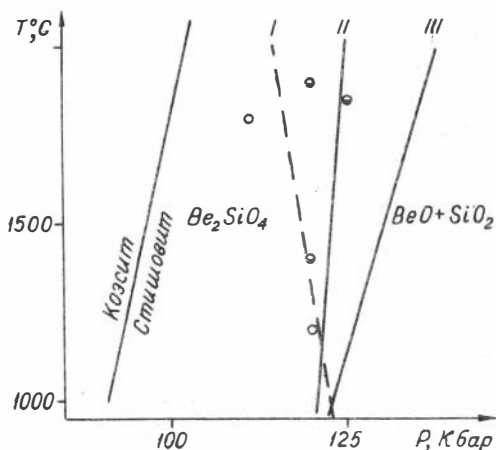


Рис. 1. Границы разложения фенакита (Be_2SiO_4) на бромеллит (BeO) и стишовит (SiO_2)

I - экспериментальная граница; II - рассчитанная по методу, предложенному в данной работе; III - рассчитанная без учета сжимаемости, термического расширения и влияния давления на энтропию фаз.

(бромеллит) + SiO_2 (стишовит) имеет отрицательный наклон и при $P=120$ кбар проходит через точку $T=1350 \pm 50^\circ\text{C}$.

Нами проверена возможность синтеза соединения BeSiO_3 . Для этой цели в диапазоне давлений 18-125 кбар проведена серия экспериментов с исходной смесью фенакита и α -кварца в отношении 1:1. Найдено, что во всем указанном диапазоне давлений устойчива смесь фенакита с соответствующими модификациями SiO_2 .

Таблица I
Результаты экспериментов по исследованию устойчивости фенакита и ассоциации фенакита с кварцем

P, кбар	T, °C Центр образца	T, °C Стенка нагревателя	Час	Исходный материал	Конечный продукт
1	2	3	4	5	6
125	1250	1850	2,8	Фен	Ст+Бр+Фен
120	1300	1900	2,1	Фен+ α -Кв	Ст+Бр+(Фен)
120	850	1400	2,5	Фен	Фен+(Ст+Бр)
120	750	1200	6,5	Фен	Фен
110	1200	1800	1	Фен	Фен
70	1250	1850	1,1	Фен+ α -Кв	Фен+Ко

1	2	3	4	5	6
28*	I450		3	Фен+ α -Кв	Фен+ α -Кв
28*	I300		2	Фен	Фен
I8*	I650		0, I	Фен	Фен
I8*	I600		0, I5	Фен	Фен

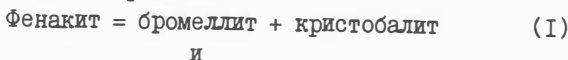
Примечание. Фен - фенакит, α -Кв - α -кварц, Ко - коэзит, Ст - стивовит, Бр - бромеллит. Звездочкой помечены опыты, проведенные на аппарате "поршень-цилиндр". В скобках - фазы, содержание которых не превышает 5%.

Be_2SiO_4 . Термодинамические вычисления

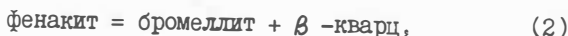
Уравнения реакций в области низких давлений рассчитывали обычным способом. Наклон линий реакций определяли из уравнения Клаузуиса-Клайперона (dP/dT) = $\Delta S/\Delta V$, давление при $T=298^\circ C$ находили из условия $\Delta G_{T,P} = \Delta G_{298}^{P=0} + \Delta V P = 0$. Сжимаемость и термическое расширение фаз не учитывали.

Известно, что фенакит при нормальном давлении распадается на смесь оксидов при $T > 1560^\circ C$.

Судя по уравнениям реакций



и



линии этих реакций имеют крутой положительный наклон в P-T координатах:

$$P, \text{ кбар} = -15,8 + 0,0086 T, ^\circ C \quad (1a)$$

и

$$P, \text{ кбар} = -50,4 + 0,0176 T, ^\circ C. \quad (2a)$$

Поэтому область существования ассоциации бромеллита с кристобалитом и β -кварцем будет невелика, и уже в области небольших давлений фенакит может кристаллизоваться из расплава.

В области высоких давлений следует ожидать существенное изменение термодинамических характеристик фаз в зависимости от давления. Поэтому мы попытались оценить влияние и температуры,

и давления на мольный объем, энтропию, энтальпию и потенциал Гиббса.

Объемы фаз на линии равновесия оценивали по уравнению состояния, предложенному Г.Н.Кузнецовым (см. статью в наст. сб.)

$$P = K_{0,T} \left(\frac{V_{0,T}}{V_{P,T}} - 1 \right) + \frac{K_{0,T}(K^1 - 1)}{2} \left(\frac{V_{0,T}}{V_{P,T}} - 1 \right)^2, \quad (3)$$

где $K_{0,T}$ - модуль объемной упругости при нулевом давлении и температуре T , $K^1 = \left(\frac{dK}{dP} \right)_T$, $V_{0,T}$ и $V_{P,T}$ - мольный объем при нулевом давлении и давлении P соответственно.

Зависимость модуля объемной упругости от температуры выразится через коэффициент Грюнайзена

$$\gamma = \frac{\alpha K V}{C_v} = \frac{\alpha K V}{C_p - T V \alpha^2 K} \quad (4)$$

(α - коэффициент термического расширения $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ и коэффициент Андерсена-Грюнайзена

$$\sigma = \frac{(\partial \ln K / \partial T)_P}{(\partial \ln V / \partial T)_P} \quad (5)$$

следующим образом [26]:

$$K_{0,T} = K_{0,0} - \frac{\gamma \sigma}{V_0} (H_T - H_0) \left(1 - \frac{\alpha(T - T_0)}{2} \right) \quad (6)$$

Оценка величины производной $(\partial K / \partial T)_P$, необходимой для вычисления коэффициента σ , сделана нами с учетом следующих соображений.

Запишем равенство $\left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial K}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P =$

$$\left(\frac{\partial K}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (7)$$

Считая K функцией только объема V , получим следующее выражение для производной модуля объемной упругости по температуре:

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_P \approx \alpha K K^1. \quad (8)$$

Если значение производной $(\partial K / \partial P)_T$ не было определено экспериментально, его находили из уравнения Слейтера для коэффициента Грюнайзена:

$$\gamma = -\frac{V}{2} \left(\frac{\partial^2 P / \partial V^2}{\partial P / \partial V} \right)_T - \frac{2}{3} \quad (9)$$

из которого следует:

$$\left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_T = 2\gamma + \frac{1}{3} \quad (10)$$

Зависимость энтальпии и энтропии от температуры при постоянном давлении запишется следующим образом:

$$H_T = H_0 + \int_{298}^T c_p(T) dT \quad (11)$$

$$S_T = S_0 + \int_{298}^T c_p(T) d \ln T \quad (12)$$

Влияние давления на энтропию каждой фазы оценивали из уравнения

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (13)$$

Интегрирование этого уравнения при постоянной температуре дает:

$$\int_{S_0}^{S_P} dS = - \int_0^P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) dP \quad (14)$$

или

$$S_P = S_0 - \int_0^P \alpha V dP \quad (15)$$

Зависимость коэффициента термического расширения от давления выразим через модуль объемной упругости:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T \right]_P = - \left(\frac{\partial K^{-1}}{\partial T} \right)_P$$

или

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{K^2} \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_P \quad (16)$$

Интегрируя (16), получим:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha} d\alpha = - \int_0^P \frac{1}{K^2} \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_P dP \quad (17)$$

или

$$\alpha = \alpha_0 \left(1 + \ln \frac{K_0}{K_0 + K'_1 P} \right) \quad (18)$$

Из уравнения (3) выразим объем как функцию давления

$$V = V_0 \frac{K_0(K'-1)}{K_0(K'-2) + \sqrt{K_0^2 + 2K_0P(K'-1)}} \quad (19)$$

Учитывая (18) и (19), получим:

$$\int_0^P \alpha V dP = \int_0^P [1 + \ln K_0 - \ln(K_0 + K'P)] \frac{K_0 V_0 (K'-1)}{K_0(K'-2) + \sqrt{K_0^2 + 2K_0(K'-1)P}} dP \quad (20)$$

Введем обозначения:

$$A = \frac{2\alpha_0 K_0 V_0 (K'-1)}{\sqrt{2K_0(K'-1)}}, \quad B = \frac{2\alpha_0 K_0 V_0 (K'-1) \ln K_0}{\sqrt{2K_0(K'-1)}}$$

$$a = \frac{K_0}{K'}, \quad b = \frac{K_0}{2(K'-1)}, \quad t = \frac{K_0(K'-1)}{\sqrt{2K_0(K'-1)}},$$

$$y = \sqrt{\frac{K_0}{2(K'-1)} + P} \quad (21)$$

Тогда:

$$\int_0^P \alpha V dP = \int_{\sqrt{b}}^{\sqrt{P+b}} \frac{y dy}{t+y} + B \int_{\sqrt{b}}^{\sqrt{P+b}} \frac{y dy}{t+y} - A \int_{\sqrt{b}}^{\sqrt{P+b}} \frac{y \ln [K'(a+y^2-b)]}{t+y} dy \quad (22)$$

или

$$\int_0^P \alpha V dP = (A+B-A \ln K') [t+y - t \ln(t+y)] - A \int_{\sqrt{b}}^{\sqrt{P+b}} \frac{y \ln(y^2+a-b)}{t+y} dy \quad (23)$$

Интеграл в правой части равенства (23) нельзя выразить конечным числом простых функций, поэтому его вычисляли численным методом с использованием узлов и весов квадратурных формул, приведенных в [4].

Соответствующие выражения для зависимостей от давления энтальпии и потенциала Гиббса запишутся следующим образом:

$$H_P = H_0 + \int_0^P V dP - T \int_0^P \alpha V dP \quad (24)$$

и

$$G_P = H_0 - TS_0 + \int_0^P V dP \quad (25)$$

В принятых обозначениях (21), получаем:

$$\int_0^p V dp = \left\{ \frac{2V_0 K_0 (K'-1)}{\sqrt{2K_0 (K'-1)}} [y - t \ln(y+t)] \right\} \left| \sqrt{\frac{p+6}{6}} \right. \quad (26)$$

Результаты вычислений. Физические характеристики фаз, необходимые для расчета объемных эффектов реакций, даны в табл. 2.

Таблица 2

Физические характеристики фаз, использованные при вычислениях
объемного эффекта реакции

Фаза	V_0 , см ³ /моль	K_0 , Мбар	$\alpha \cdot 10^6$, град ⁻¹	$(\partial K / \partial T)_p$, Кбар/К	γ	σ
α -кварц	22,69	0,377	34	-0,096	0,65	7,49
β -кварц	23,72	0,564	-3	$1 \cdot 10^{-3}$	-0,06	0,21
Коэсит	20,64	0,97	8	-0,01	0,35	1,30
Стишовит	14,02	3,44	13,5	-0,02	1,51	4,31
Бромеллит	8,315	2,213	18,5	-0,15	1,15	3,7
Фенакит	37,264	1,5	16	-0,06	0,94	2,5

Примечание. Приведенные для β -кварца значения соответствуют 600°C, для других фаз - 25°C.

Мольный объем фенакита вычислен по нашим данным, значения мольного других фаз объема взяты из справочника [7].

Модуль объемной упругости $K_{0,298}$ α -кварца взят из работы [5], коэсита - из работ [13,18], бромеллита - из работы [12]; $K_{0,873}$ β -кварца вычислен усреднением по Фойгту-Реуссу-Хиллу упругих констант, приведенных в [7]. Модуль объемной упругости фенакита оценен нами на основе эмпирического правила $V_0 K_0 = \text{const}$, выполняющегося для изоструктурных соединений. Для обоснования этого правила на рис. 2 приведены зависимости $K_{0,298}$ от обратного объема, приходящегося на 1 г. атом, для соединений AO_2 с рутилоподобной структурой, соединений A_2O_3 , оксидов и оливинов. Данные по объемному модулю упругости этих фаз взяты в сводках [12,14]. Модуль объемной упругости монтичеллита составляет 1,07 - 1,08 Мбар и вычислен нами на основе данных по скоростям упругих волн, приведенных в [7,24], с учетом вклада

карбонатного материала (около 20% по данным [4]), содержащегося в исследованном образце. $K_{0,298}$ стишовита судя по данным исследователей [12,13,19], колеблется в диапазоне 2,9–3,5 Мбар. Нами выбрано значение $K_{0,298} = 3,44$ Мбар, найденное из результатов непосредственного определения мольного объема стишовита под давлением [19].

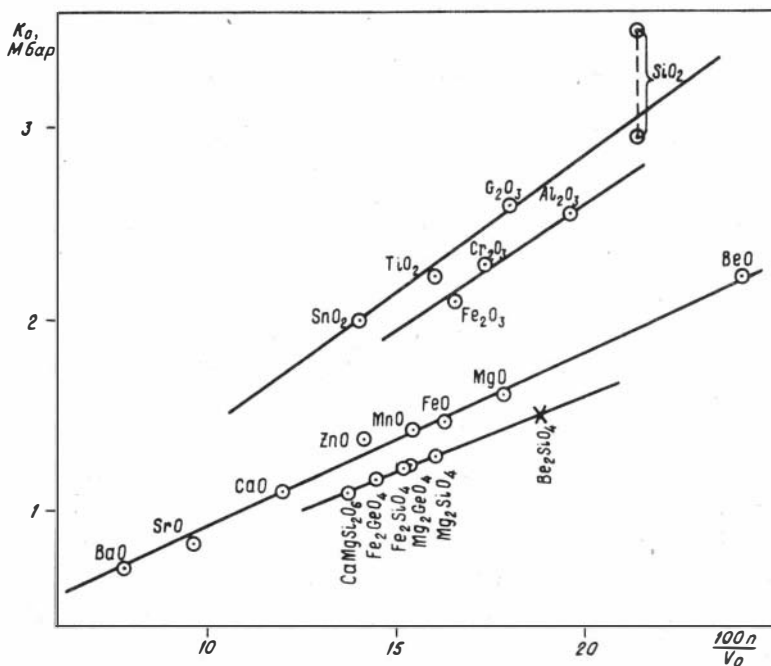


Рис.2. Зависимость объемного модуля упругости (K_0) вещества от величины $100 \cdot n / V_0$, где n – число атомов в молекуле, V_0 – мольный объем

Коэффициенты термического расширения для α - , β - кварца и коэсита взяты в справочнике [7], бромеллита – в [8], стишовита в работе [16]. Коэффициент термического расширения фенакита вычислен нами из предположения аддитивности соответствующего коэффициента для соединений A_2BO_4 , как это показано в работе [27] для оливина:

$$3 \alpha (A_2SiO_4) \approx 2 \alpha (\text{окисел AO}) + \alpha (\text{стишовит}).$$

Термохимические характеристики фенакита и бромеллита взяты в справочнике [11].

В работе [29] показано, что известные для коэсита и стшовита калориметрические данные, полученные Дж.Холмом с соавторами [15], находятся в противоречии с экспериментальными результатами по границам превращений с учетом этих фаз. Причиной этого является крайне малый размер частиц коэсита (< 1 мк) и стшовита ($< 0,1$ мк), использованных для калориметрических измерений. Поэтому термохимические константы стшовита определяли следующим образом. Из данных по границам превращений α - и β -кварц - коэсит [10,22] с учетом известных термохимических характеристик α - и β -кварца находили термохимические характеристики коэсита, и из данных по превращению коэсит - стшовит [30] определяли соответствующие константы стшовита.

Энтропию стшовита и коэсита вычисляли из уравнений (12) и (20) с учетом вычисленных значений энтропии превращений α - и β -кварц - коэсит и коэсит - стшовит по следующей схеме:

$$S_{T,O}^{Co} = \Delta S_{T,P}^{Co-\beta-Q} + S_{T,O}^{\beta-Q} - \int_{P_1}^{P_2} \alpha_{\beta-Q} V_{\beta-Q} dP + \int_{P_1}^{P_2} \alpha_{Co} V_{Co} dP \quad (27a)$$

$$S_{T,O}^{Co} = \Delta S_{T,P}^{Co-\alpha-Q} + S_{T,O}^{\alpha-Q} - \int_{P_1}^{P_2} \alpha_{\alpha-Q} V_{\alpha-Q} dP + \int_{P_1}^{P_2} \alpha_{Co} V_{Co} dP \quad (27б)$$

$$S_{T,O}^{st} = \Delta S_{T,P}^{st-Co} + S_{T,P}^{Co} - \int_{P_2}^{P_3} \alpha_{Co} V_{Co} dP + \int_{P_2}^{P_3} \alpha_{st} V_{st} dP. \quad (27в)$$

Давление P_1 соответствует значениям давления на линии превращения коэсит - β -кварц, P_2 - линии превращения коэсит - α -кварц и P_3 - линии превращения стшовит - коэсит. Аналогичным образом определяли энтальпию стшовита и коэсита.

Поскольку термохимические характеристики коэсита таким способом можно оценить только при температурах ниже 847 К (в равновесии с α -кварцем) и выше 1643 К (в равновесии с β -кварцем), для промежуточных температур термохимические характеристики определяли интерполяцией.

Как следует из полученных нами данных, термическое расширение далеко не компенсирует уменьшение объемного эффекта за счет сжимаемости, как это принимается до сих пор многими исследователями. Например, разница мольных объемов стшовита и коэсита при нормальных условиях составляет $6,62 \text{ см}^3$, а при $P=91$

кбар и $T=1000^{\circ}\text{C}$ - $5,29 \text{ см}^3$. Таким образом, неучет влияния сжимаемости и термического расширения приведет в данном случае к завышению объемного эффекта превращения на 25%.

Влияние давления на энтропию фаз весьма значительно, на - пример, энтропия фенакита при 1000°C в диапазоне давлений от атмосферного до 120 кбар уменьшается на 1,92 э.е., стшовита на 0,60 бромеллита на 0,48 э.е. Изменение энтропии реакции Be_2SiO_4 (фенакит) = 2BeO (бромеллит) + SiO_2 (стшовит) на линии реакции при $T=1000^{\circ}\text{C}$, $P=117$ кбар составляет 0,65 э.е. Таким образом, в данном случае неучет влияния давления на энтропию приведет к завышению энтропии превращения на 36%.

На базе полученных данных вычислено уравнение реакции разложения фенакита :

$$P, \text{кбар} = 116 + 0,0052 T^{\circ}\text{C}. \quad (28)$$

Для сравнения приведем уравнение этой реакции, вычисленное без учета сжимаемости, термического расширения и влияния давления на энтропию фаз :

$$P, \text{кбар} = 110 + 0,0134 T^{\circ}\text{C}. \quad (29)$$

Как следует из сравнения расчетных и экспериментальных данных (см.рис.2) по данному превращению, уравнение (28) гораздо лучше соответствует реальной ситуации.

Be_2SiO_4 Обсуждение результатов

Кристаллическая структура фаз, имеющих одинаковую стехиометрию, контролируется, с одной стороны, внутренними характеристиками вещества - геометрическим фактором и фактором химической связи, который определяется строением внешних электронных оболочек атомов, слагающих данное соединение - и с другой, - внешними условиями - температурой и давлением. Соотношение отмеченных факторов определяет многообразие структур, характерных для соединений с одинаковой стехиометрией. Ведущая роль отдельных факторов четко проявляется при сравнении соединений бериллия и цинка.

При атмосферном давлении бериллий и цинк образуют ряд по-

хожих в структурном отношении соединений, например, BeO и ZnO , $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$, Be_2SiO_4 и Zn_2SiO_4 , в которых и для бериллия и для цинка характерна четверная координация. Однако если четверная координация для Be^{+2} определяется как сильно направленным ковалентным характером его связей, так и малым размером, то четверная координация цинка в этих соединениях, имеющего довольно значительный ионный радиус, определяется главным образом особенностью строения внешней электронной оболочки, обуславливающей легкую поляризуемость его ионов. У соединений, содержащих легко поляризуемые ионы, например Zn^{+2} , координационные числа часто оказываются ниже ожидаемых из анализа размеров ионов. Суммарное поляризующее действие особенно велико для 18-электронных катионов (Zn^{+2} , Cd^{+2}) и это может быть связано с большей легкостью искажения заполненной $3d$ -оболочки по сравнению с оболочкой благородного газа для элементов II A подгруппы. Поляризация ионов, представляющая собой ту или иную степень смещения электронов, приводит к сокращению межатомных расстояний и, как следствие, к уменьшению дипольного момента, увеличению доли ковалентности связи [3].

При увеличении давления решающую роль, однако, для цинка начинает играть размерный фактор. Если для бериллия четверная координация, судя по полученным нами данным, сохраняется, по крайней мере, до 130 кбар (BeO), то цинк в своих соединениях уже при $P > 30$ кбар имеет $\text{КЧ} = 6$ ($\text{ZnO}, \text{ZnSiO}_3$), т.е. в данном случае в связи участвуют $3d$ электроны. Увеличение координационного числа свидетельствует о том, что давление способствует делокализации связей, т.е. увеличению ионности связи.

Таким образом, соединения, имеющие одинаковые структуры ($\text{Be}_2\text{SiO}_4, \text{Zn}_2\text{SiO}_4$), при высоком давлении ведут себя по-разному в зависимости от свойств слагающих ионов. Устойчивость структур определяется не только размерами ионов, но их электронным строением.

BaCO_3 . Экспериментальные результаты

Витерит BaCO_3 (w_1) имеет арагонитовый тип структуры и является единственным карбонатом бария, известным при нормальных

условиях. В области высоких температур при $T > 811^{\circ}\text{C}$ витерит превращается в гексагональную форму CaCO_3 (W2) и при $T > 982^{\circ}\text{C}$ переходит в кубическую форму CaCO_3 (W3) (структура NaCl). Рентгенографические данные переходы исследованы в работе [7], в которой показано, что высокотемпературные формы являются разупорядоченными модификациями CaCO_3 . Наиболее вероятная картина разупорядочения, рассмотренная автором, заключается в увеличении числа эквивалентных ориентировок группы $[\text{CO}_3]^{-2}$. Превращения W1-W2 и W2-W3 идут исключительно быстро и сохранить эти фазы ниже температуры превращения не удается. Переход W1 - W2 исследован Е. Рапопортом [24] методом ДТА до 40 кбар. Им найдено, что температура данного перехода медленно повышается с давлением и описывается уравнением $T, ^{\circ}\text{C} = 799 + 7,15 P - 0,052 P^2$ кбар. Интересным представляется личное сообщение доктора М. Розенхауэра о том, что ему удалось получить, используя алмазные наковальни, новую модификацию CaCO_3 в области давлений 100 кбар, которая сохраняется при нормальных условиях.

В диапазоне давлений 45-100 кбар нами синтезированы две ранее неизвестные фазы CaCO_3 обозначенные W4 и W5. Результаты опытов по синтезу этих фаз приведены в табл. 3 и на рис. 3.

Фаза CaCO_3 (W4) синтезируется в широком диапазоне давлений в области температур ниже 1000°C . Однако после снятия нагрузки эта фаза частично или полностью превращается в исходную фазу - витерит. Критерием превращения во многих случаях служила "закалочная" форма кристаллов новообразованного витерита. В опытах левее линии превращения (рис. 3) исходный витерит не претерпевает изменений, что фиксируется по форме, размеру, высокому двупреломлению, высоким цветам интерференции и характеру погасания его кристаллов и рентгенографически по хорошему разрешению близко расположенных рефлексов и дуплета d_1 и d_2 в области больших углов. "Закалочный" витерит ($W1_q$) характеризуется в первую очередь мозаичной формой агрегатов, сложенных исключительно мелкими кристаллами (< 1 мк). При этом структура агрегатов свойственна структурам распада. Рентгенографически "закалочный" витерит отличается по значительному уширению его рефлексов. Именно смесь фаз W4 и $W1_q$ судя по представленной нам рентгенограмме, получил в своих опытах доктор М. Розенхауэр.

В нескольких опытах удалось сохранить практически мономи-

Таблица 3

Результаты экспериментов по исследованию устойчивости
 полиморфных модификаций BaCO_3

Р, кбар	T°, C	τ , ч	Исходный состав	Продукты опытов
95	670	2,5	W1	W1 _q
95	> 900	0,3	W1	W4 + W5
85	> 900	I	W1	W1 + W4 + W5
80	750- 950	24	W1	W1 _q
80	830	I	W1	W1 _q
80	830	2	W1	W4 + W1 _q
80	830	9	W1	W1 _q
80	950	6	W1	W1 _q
80	I200	3,5	W1	W5 _q
80	I400	I	W1	W5
72	800	2,5	W1	W4 (+W1 _q)
70	650	3	W1	W1 _q
70	950	4,5	W1	W1 (+W1 _q)
68	550	3	W1	W4
68	720	2,5	W1	W4 + W1 _q
68	800	3	W1	W4
65	770	5	W1	W4 + W1 _q (+W1)
62	770	8	W1	W1 _q
60	650	2,5	W1	W1 _q
60	I200	I,5	W1	W1 + W1 _q
52	600	3	W1	W4 + W1 _q
50	600	3	W1	W4
40	650	2,5	W1	W1 (+W1 _q)
30	II00	4	W1	W1
20	250	I6	W1	W1
I атм	20	720	W4	W1 _q + W4 (50%)
I атм	20	I080	W4	W1 _q + W4 (5%)
I атм	200	I	W4	W1 _q + W4 (15%)
I атм	200	3	W4	W1 _q (+W4)
I атм	200	I5	W4	W1 _q

Примечание. В скобках фазы, содержание которых не превышает 5%.

неральную фазу BaCO_3 (W4), но и в этом случае она была представлена агрегатами чрезвычайно мелких зерен. Рефлексы на дифрактограммах, полученных на таком материале, сильно уширены, и в области углов $2\theta > 40^\circ$ трудно выделить отдельные отражения, хотя их суммарная интенсивность довольно значительна.

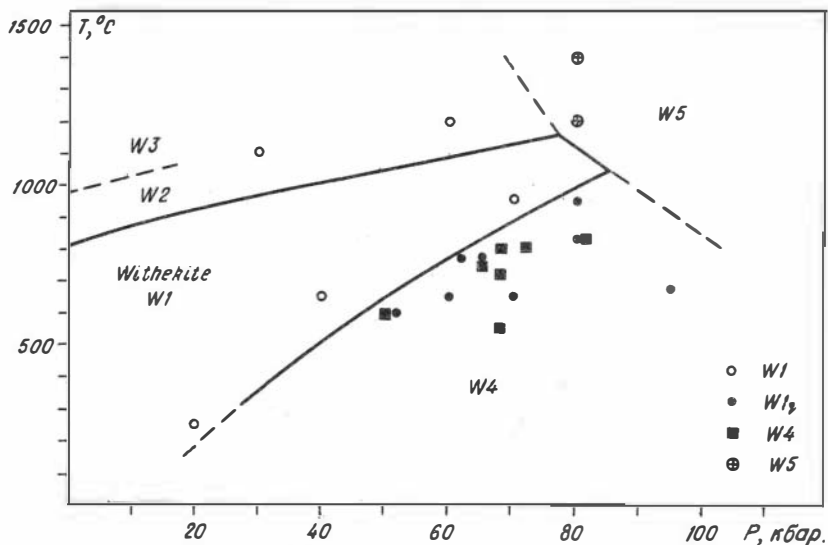


Рис. 3. P-T диаграмма BaCO_3 .

Области появления "закалочного" витерита и фазы W4 перекрываются в широком диапазоне давлений. Условия, при которых возможно сохранить BaCO_3 (W4), установить не удалось. Изменение режима снижения температуры и сброса давления не привели к желаемому результату. При нормальных условиях ($T=25^\circ\text{C}$, $P=1$ атм.) фаза W4 постепенно превращается в витерит, полное превращение при этом происходит за 25–50 сут. При увеличении температуры до 200°C скорость превращения $\text{W4} \rightarrow \text{W1}$ значительно возрастает и полное превращение происходит за 2–3 ч. Отсутствие потери веса при прокаливании образцов после опытов убеждает в соответствии стехиометрии фазы W4 витериту BaCO_3 .

Рентгеновские данные для фазы BaCO_3 (W4) приведены в табл. 4.

Таблица 4

Рентгеновские характеристики BaCO_3 (W4)

$2\theta_{\text{изм}}$	$2\theta_{\text{выч}}$	J/J ₀	hkl	$2\theta_{\text{изм}}$	$2\theta_{\text{выч}}$	J/J ₀	hkl
20,75	20,79	40	020	33,96	33,84	20ш	I3I
21,68	21,72	55	210	39,93	39,72	35ш	005
26,81	26,87	100	212	42,23	42,29	5	040
27,46	27,50	50	113	43,66	43,84 43,46	15ш	33I I40
28,44	28,34	10	220	44,10	44,22	10ш	I4I
30,40	30,43	5	203	44,90	45,03	20ш	42I
30,68	30,63	5	310	45,79	45,74	15ш	403
31,41	31,40	5	030	48,95	48,97	10	043
32,37	32,40	5	031	53,34	53,29	5ш	432
33,25	33,28	15ш	014				

Примечание. $a=9,319(10)$ Å, $b=8,547(7)$ Å, $c=11,346(14)$ Å, $v=903,7(1.3)$ Å³; ш-широкие рефлексы.

Девятнадцать рефлексов этой фазы из области углов $2\theta < 55^\circ$ удалось проиндентифицировать на базе ромбической ячейки с параметрами $a=9,312(10)$ Å, $b=8,547(7)$ Å, $c=11,346(14)$ Å, $v=303,0(1,3)$ Å³. Совпадение расчетных и измеренных значений 2θ вполне удовлетворительное. Объем одной "молекулы" в структуре витерита равен $76,06$ Å³. Если принять, что в элементарной ячейке фазы W4 содержится 12 форм.ед. BaCO_3 , то она будет плотнее витерита на 1%, если же в элементарной ячейке 16 форм.ед. BaCO_3 , то эта фаза будет плотнее витерита на 35%. Исходя из наклона линии перехода $W1 \rightarrow W4$ $dT/dP = 13$ град/кбар и термохимических характеристик витерита, оценим возможное изменение энтропии при различном числе формульных единиц в элементарной ячейке. Расчет показывает, что при $Z=12$ и $T=1000$ К энтропия фазы W4 на 1 э.е. меньше энтропии витерита, при $Z=16$ уменьшение энтропии уже 22 э.е. или 38%. Подобное изменение энтропии кажется маловероятным и следует, по-видимому, остановиться на $Z=12$.

На рис. 4 приведен ИК-спектр фазы W4. В целом ИК-спектр этой фазы аналогичен спектрам карбонатов со смещением полосы

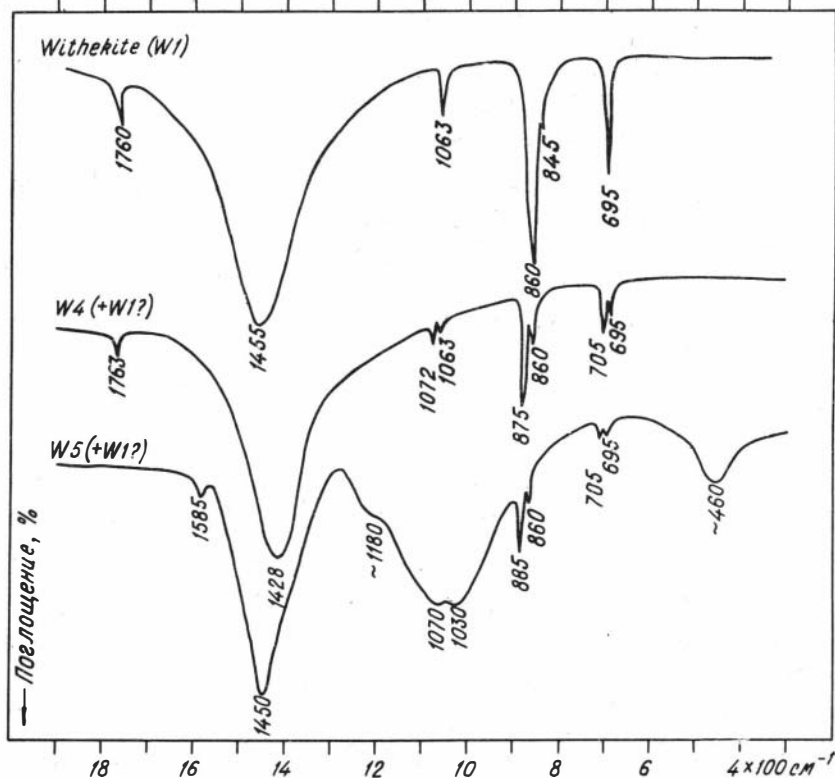


Рис. 4. И-К-спектры фаз CaCO_3

поглощений валентных колебаний $[\text{CO}_3]^{-2}$ - группы в область меньших частот. Полосы поглощения 1063, 860 и 695 cm^{-1} следует отнести к витериту, присутствующему в исследованном образце.

Необходимо отметить, что фазу W4 можно интерпретировать как "закалочную", или как "остатки" фазы высокого давления с сохранением лишь ближнего порядка. Поэтому данные по объемному эффекту перехода W1→W4 могут не отражать реально существующего превращения. Для решения этого вопроса необходимо рентгеновское исследование при высоком давлении.

Фаза CaCO_3 (W5) синтезирована только в области температур выше 1000°C при давлении 80–100 кбар (см. табл. 3). В отли-

чие от фазы W4 эта модификация устойчива при нормальных условиях. Более того, она не меняется даже при прокаливании при 400°C в течение 3 ч, и лишь при 500°C за 3 ч эта фаза превращается в витерит. По оптическим характеристикам W5 существенно отличается от витерита, ее средний показатель преломления равен $n_{cp} = 1,690$, двупреломление слабое, в скрещенных николях цвета интерференции очень низкие, погасание близко к прямому.

Рентгенографические характеристики этой фазы приведены в табл.5. Все рефлексы на дифрактограмме удалось проиндексировать на базе ромбической ячейки с параметрами $a=8,6403 (61) \text{ \AA}$, $b=8,4099 (42) \text{ \AA}$, $c=11,1850 (65) \text{ \AA}$, $v=812,74 (61) \text{ \AA}^3$. Если принять $Z=12$, то фаза W5 плотнее витерита на 12%, при $Z=16$ — на 47%. Судя по полученным нами данным, наклон линий превращения $W1 \rightarrow W5$ и $W4 \rightarrow W5$ отрицательный и dt/dP не превышает -30 град/кбар. Тогда минимальное изменение энтропии при переходе $W1 \rightarrow W5$ составляет 3,8 э.е. (6.5%) при $Z=12$ или 12 э.е. (20.5%) при $Z=16$. Исходя из этих данных, трудно отдать предпочтение какому-либо значению Z , можно только утверждать, что уменьшение объема при фазовом переходе $W1 \rightarrow W5$ составляет не менее 12%.

Таблица 5
Рентгеновские характеристики $\text{BaCO}_3(W5)$

$2\theta_{\text{изм.}}$	$2\theta_{\text{выч.}}$	J/J ₀	hkl	$2\theta_{\text{изм.}}$	$2\theta_{\text{выч.}}$	J/J ₀	hkl
15,90	15,85	45	002	43,03	43,03	18	040
21,14	21,13	25	020	48,25	48,14	18	332
23,07	23,14	30	210	48,82	48,86	20	006
26,59	26,52	30	022	57,16	57,18	12	052
29,61	29,65	100	220	59,10	59,02	8	306
31,22	31,05	8	300	60,52	60,60	10	415
33,78	33,79 33,78	33	222 014	61,48	61,44	10	252
35,78	35,87	21	032	62,06	62,06	5	335
39,37	39,52	16	303	63,02	63,02	5	217
41,92	41,82	18	400	64,30 71,04	64,33 71,03	5 5	514 450

Примечание. $a=8,640 (6) \text{ \AA}$, $b=8,410 (4) \text{ \AA}$, $c=11,185 (6) \text{ \AA}$,
 $v=812,7 (6) \text{ \AA}^3$.

ИК-спектр пятой модификации CaCO_3 приведен на рис.4. В целом, ИК-спектр этой модификации существенно отличается от спектра витерита и фазы W4. Полосы поглощения 860 и 695 см^{-1} небольшой интенсивности на этом спектре обусловлены, по-видимому, незначительной примесью витерита в исследуемом образце. Наиболее характерная особенность данного спектра - появление сложной полосы поглощения в области $1000-1200 \text{ см}^{-1}$, имеющей значительную интенсивность, и полосы 460 см^{-1} небольшой интенсивности, совершенно нехарактерных для известных карбонатных минералов, но типичных для силикатов. Чтобы оценить возможную примесь силикатного материала в исследованных образцах, проведен их спектральный анализ на магний и кремний. По результатам спектрального анализа содержание силиката в образцах не превышает $0,5\%$ и $1,0 \text{ вес.}\%$ в пересчете на SiO_2 и MgSiO_3 соответственно.

CaCO_3 . Обсуждение результатов

Обнаруженные нами новые модификации CaCO_3 являются первым примером существования для карбонатов фаз высокого давления, не известных в обычной минералогической практике. На рис.5 показаны штрих-диаграммы всех фаз CaCO_3 , в табл.6 приведены параметры элементарных ячеек. Известные до сих пор превращения CaCO_3 при высоких температурах ($W1 \rightarrow W2 \rightarrow W3$) относятся к переходам, подобным, например, превращению $\alpha \rightarrow \beta$ -кварц.

Таблица 6

Параметры фаз CaCO_3

Фаза	Симметрия	a(Å)	b(Å)	c(Å)	z	$v_z(\text{Å}^3)$	Источник
W1	Ромб.	5,314	8,904	6,430	4	76,060	[1]
W2	Ромбоэдр.	5,205		10,55	3	82,509	[15]
W3	Куб.	6,959			4	84,252	ASTM 11-697
W4	Ромб.	9,319	8,547	11,346	12	75,309	Наши данные
W5	- " -	8,640	8,410	11,185	12 16	67,727 50,796	- " -

Примечание. Условия съемки. P=1атм; T=25°C для W1, W4, W5; 850° для W2; 1075° для W3.

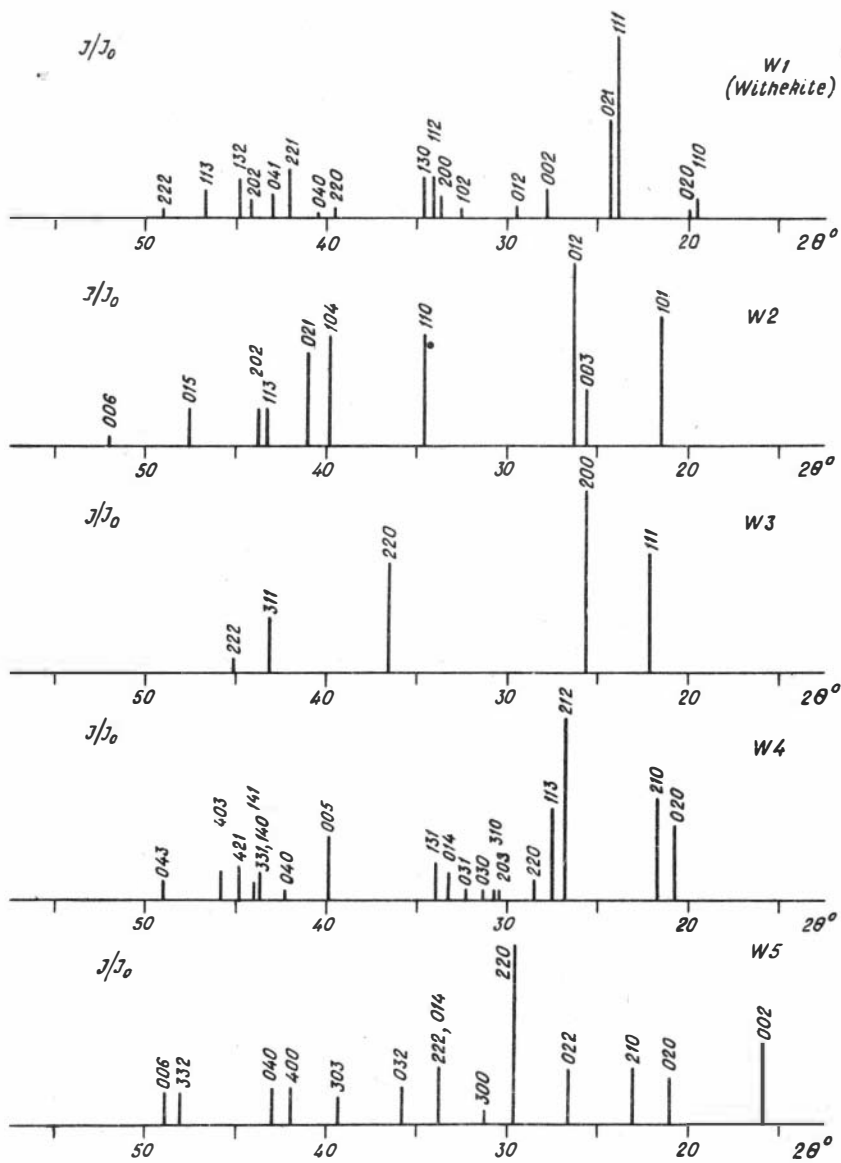


Рис. 5. Штрих-диаграммы фаз BaCO₃

Основное отличие высокотемпературных модификаций BaCO_3 от витерита заключается в увеличении числа эквивалентных положений группы $[\text{CO}_3]^{-2}$, основной же мотив структуры сохраняется. Поэтому при быстром снижении температуры кристаллы модификации BaCO_3 (W_2 , W_3) превращаются без разрушения. Другим крайним случаем превращений незакаливаемых фаз являются переходы с полной аморфизацией фазы высокого давления, как это обнаружено для перовскитоподобных фаз CaSiO_3 и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ [20].

Картина, зафиксированная нами при закаливании фазы W_4 напоминает результаты по исследованию PbO_2 . В одном случае [28] кубическая фаза высокого давления PbO_2 сохранялась при сбросе нагрузки и постепенно переходила в фазу более низкого давления $\alpha\text{-PbO}_2$ в течение двух недель, а в другом [21] - не закаливалась, и образец после сброса давления содержал только $\alpha\text{-PbO}_2$.

Весьма интересны особенности ИК-спектра пятой модификации BaCO_3 . Появление дополнительных полос поглощения, не характерных для карбонатов, свидетельствует о значительной структурной перестройке при переходе $\text{W}_1 \rightarrow \text{W}_5$. Вполне обоснованно считается, что повышение давления способствует появлению комплексов с более высоким координационным числом; можно ожидать, что углерод при высоких давлениях будет образовывать группы $[\text{CO}_4]^{-4}$, подобные силикатной группе $[\text{SiO}_4]^{-4}$, имеющей координационное число 4. Этим на наш взгляд, можно объяснить аномальный характер ИК-спектра фазы W_5 . В таком случае часть атомов углерода имеет координацию 4, что обуславливает появление полосы $1000\text{--}1200\text{см}^{-1}$, ее сложный характер свидетельствует о неэквивалентности связей C-O в группе $[\text{CO}_4]^{-4}$. Следует подчеркнуть, что полоса поглощения валентных колебаний Si-O в группе $[\text{SiO}_4]^{-4}$ в силикатах расположена в этой же области спектра.

Подобные фазовые превращения для других карбонатов II группы Периодической системы будут происходить, по-видимому, при больших давлениях. Так, предварительно нами показано, что арагонитовая форма SrCO_3 устойчива лишь до 100 коар. В целом полученные результаты говорят еще раз о том, что любой класс веществ при высоком давлении в глубинных зонах Земли должен испытывать превращения в более плотные фазы, имеющие другие структуры и физические свойства.

В заключение авторы выражают глубокую признательность док-

тору М. Розенхауэру за предоставленные материалы, Г. Н. Кузнецову за помощь при подготовке данной работы и обсуждение практически всех ее разделов, Л. Т. Ковалевой за быструю и качественную съемку ИК-спектров и помощь при их анализе и Ю. В. Бабичу за помощь в проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев Е. К., Васильева Н. П. Рентгенографический определитель карбонатов. Новосибирск: Наука, 1980. 143с.
2. Дорошев А. М., Кузнецов Г. Н. Уточнение параметров элементарной ячейки кристаллов методом наименьших квадратов. - В кн.: Физико-химические исследования минералообразующих систем. Новосибирск: 1982, с. 131-141.
3. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978. 304с.
4. Кронрог А. С. Узлы и веса квадратурных формул. М.: Наука, 1964. 144с.
5. Минералы. Справочник. т. III. М.: Наука, 1972. 883с.
6. Ран Э. Н., Малиновский И. Ю. Кубический двухступенчатый аппарат с гидростатическим приводом. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1974-1975г.). Новосибирск, 1975, с. 149-154.
7. Справочник физических констант горных пород. М.: Мир, 1969. 543с.
8. Физико-химические свойства окислов. М.: Metallurgia, 1978. 471с.
9. Шипило В. Б., Плышевская Е. Н., Бельский И. М. Реперные точки для аппаратов высокого давления с твердой средой передающей давление. - В кн.: Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазных давлений. М.: Наука, 1978, с. 202-203.
10. Akella J. Quartz = coesite transition and the comparative friction measurements in piston-cylinder apparatus using talc-alsimag-glass (TAG) and NaCl high-pressure cells. - N. Jb. Miner. Mh., 1979, N. 5, S. 217-224.
11. Barin I., Knacke O. Thermochemical properties of in-

organic substances. Berlin, Springer-Verlag, 1973, 921 p.

12. Chung D.H. General relationships among sound speeds.- Phys.Earth and Planet Interiors, 1974, v.8, N1, p.113-120.

13. Davis G.F. Equation of state and phase equilibria of stishovite and a coesitelike phase from shock-wave and other data. - J.Geophys.Res., 1972, v.77, N26, p.4920-4933.

14. Hazen R.M., Finger L.W. Bulk modulus - volume relationship for cation-anion polyhedra. - J.Geophys.Res., 1979, v.84, N B 12, p.6723-6728.

15. Holm J.L., Kleppa O.J. Phermodynamics of polymorphic transformations in silics. Thermal properties from 5 to 1070° K and pressure temperature stability fields for coesite and stishovite. - Geochim. et Cosmochim. acta, 1967, v.31, N12, p.2289-2307.

16. Ito H., Kawada K., Akimoto S. Thermal expansion of stishovite.- Phys.Earth and Planet Interiors, 1974, v.8, N 3 , p. 277-281.

17. Lander J.J. Polymorphism and anion rotational disorder in the alkaline earth carbonates. - J.Chem.Phys., 1949, v.17, N10, p. 892-901.

18. Levien L., Prewitt C.T. High-pressure crystal structure and compressibility of coesite. - Amer.Mineral., 1981, v.66, N3-4, p. 324-333.

19. Liu L.G., Basset W.A., Takahashi T. Effect of pressure on the lattice parameters of stishovite. - J. Geophys.Res., 1974, v.79, N8, p. 1160-1164.

20. Liu L.-G. Synthesis of a perovskite-type polymorph of CaSiO_3 . - Earth and Planet Sci.Lett., 1975, v.28, N2, p.209-211.

21. Liu L-G. The high-pressure phase transformations of PbO_2 : an in-situ x-ray diffraction study. - Phys.Chem.Minerals, 1980, v.6, N3, p. 187-196.

22. Mirwald P.W., Massone H.-J. The low-high quartz and quartz-coesite transition to 40 kbar between 600° and 1600° C and some reconnaissance data on the effect of NaAlO_2 component on the low quartz-coesite transition. - J.Geophys.Res., 1980, v.85, N B12, p. 6983-6990.

23. Rapoport E., Pistorius G.F.T. Orthorhombic disordered

rhombohedral transition in SrCO_3 and BaCO_3 to 40 kilobars.- J. Geophys.Res.1967, v.72, N24, p.6353-6357.

24. Simons G. Velocity of compressional waves in various minerals at pressures to 10 kilobars. - J.Geophys.Res., 1964, v.69, p. 1117-1122.

25. Soga N. Temperature and pressure derivatives of isotropic sound velocities of α -quartz. - J.Geophys.Res., 1968, v.73, N2, p.827-829.

26. Strong H.M. Melting temperatures of metals at very high pressures. - Amer.Scientist, 1960, v.48, N1, p.58-79.

27. Suzuki I., Ohtani E., Kumazawa M. Thermal expansion of Mg_2SiO_4 . - J.Phys.Earth, 1979, v.27, N1, p.53-61.

28. Syono Y., Akimoto S. High pressure synthesis of fluorite-type PbO_2 . - Mater.Res.Bull., 1968, v.3, p.153-158.

29. Weaver J.S., Chipman D.W., Takahashi T. Comparison between thermochemical and phase stability data for quartz-coesite-stishovite transformations. - Amer.Miner., 1979, v.64, N7-8, p.604-614.

30. Yagi T., Akimoto S. Direct determination of coesite-stishovite transition by in-situ X-ray measurements. - Tectonophysics, 1976, v.35, N1-3, p.259-270.

А.М.Дорошев, А.И.Туркин

УСТОЙЧИВОСТЬ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ И АССОЦИАЦИЙ СИСТЕМЫ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Основным источником информации о P-T-условиях верхней мантии служат минералы переменного состава, слагающие ксенолиты гнейсовых пород в кимберлитах и базальтах или законсервированные в алмазах. Одна из наиболее характерных особенностей подобных минералов - значительно более высокое содержание в них хрома по сравнению с обычными ультрабазитами. В связи с этим экс-

периментальное исследование устойчивости ассоциаций с хромсодержащими фазами является одной из актуальных проблем петрологии верхней мантии.

Наибольший интерес представляет высокое содержание хромкомпонента в гранатах и шпинелях, которое может служить источником информации об условиях образования глубинных пород.

При экспериментальном исследовании фазовых взаимоотношений в модельных системах с хромом [2] выявлены основные закономерности изменения состава ряда хромсодержащих фаз от температуры и давления. При этом установлено, что состав фаз дивариантной ассоциации гранат + ортопироксен + шпинель + форстерит, кристаллизующейся в системе $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ и аналогичной гранат - гарцбургитовому парагенезису, с успехом может быть использован для целей геотермобарометрии глубинных пород.

В данной работе приводятся результаты исследования фазовых соотношений в сечении "гранатов" $Mg_3Al_2-Si_3O_{12} - Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ при атмосферном давлении и данные по составу фаз парагенезиса $Gar_{ss} + Orx_{ss} + Sp_{ss} + Fo$ при $P=30$ и 40 кбар в диапазоне температур $1100-1600^\circ C$.

Методика эксперимента

Исследования при атмосферном давлении проведены в высокотемпературной закалочной печи, закалку осуществляли на воздухе быстрым выведением образца из зоны нагрева. Стабильность температуры была не хуже $\pm 2^\circ C$ в опытах продолжительностью до 10 ч и $\pm 5^\circ C$ в более длительных опытах. Длительность опытов составляла 100-300 ч при температурах до $1365^\circ C$, 15-20 ч при $1375-1400^\circ C$ и 1-3 ч при $1400^\circ C$. Опыты проведены в плотно закрытых платиновых ампулах диаметром 5 мм и высотой 7 мм.

При высоких давлениях исследование проведено на аппаратах типа "поршень-цилиндр" и "разрезной куб".

Основной отличительной особенностью нагревательной ячейки аппарата "поршень-цилиндр" является применение верхнего и нижнего электровыводов из графита (рис. 1). В данной ячейке определен градиент температуры вдоль продольной оси нагревателя. Для этой цели по оси нагревательной ячейки в четырехканальной

соломке помещали две независимые Pt-PtRh₁₀ термопары. Спай одной термопары находился в стандартном фиксированном положении, а второй – последовательно перемещали по оси нагревателя. Ниже приведены результаты замеров температуры на расстоянии 5 мм между спаями термопар, соответствующем максимальной высоте ампул для исследуемого вещества (измерения проведены при P=30 кбар):

T, мВ (верх)	7,32	8,41	9,54	10,73	11,90	13,12	14,32	15,51
T, мВ (низ)	7,27	8,39	9,52	10,72	11,94	13,18	13,38	15,55

$\Delta T, ^\circ\text{C}$	4	3	3	2	-4	-6	-5	-3
----------------------------	---	---	---	---	----	----	----	----

Давление в рабочем объеме задавали как давление нагрузки за вычетом поправки на трение поршня и потерь в гидросистеме установки. Величину этой поправки определяли по известной величине давления перехода Vi_{I-II} при комнатной температуре.

Калибровку давления при высоких температурах проводили по кварц-коэситовому переходу при 1000^oC. В качестве исходной шихты использовали смесь, состоящую из равных количеств кварца и коэсита, смоченную водой (~0,1 вес.%). Найдено, что при P=31,3 кбар за 6 ч кварц полностью превращается в коэсит и при P=30 кбар за это же время коэсит переходит в кварц.

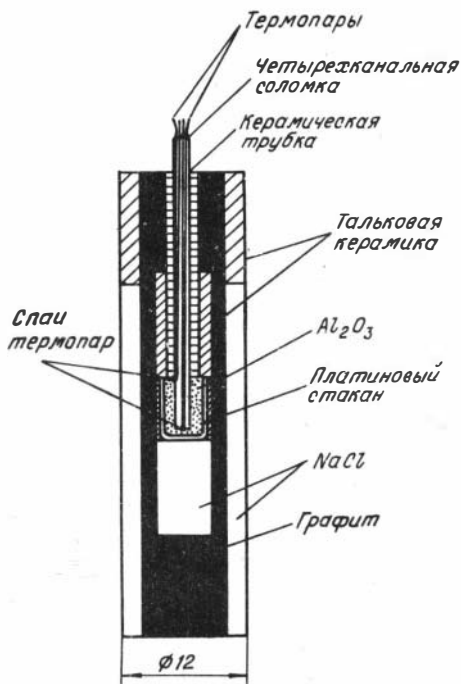


Рис. I. Нагревательная ячейка аппарата "поршень-цилиндр"

Полученное давление перехода при 1000°C равно $30,6 \pm 0,6$ кбар, что находится в хорошем соответствии с данными работ [11,15] по этому превращению, проведенных на ячейке, аналогичной нашей, и несколько ниже давления перехода, полученного на ячейке с деталями из талька [11,12].

Опыты при 40 кбар проведены на двухступенчатом пуансонном аппарате "разрезной куб" (рис. 2). Средой, передающей давление, служил октаэдр из талька, прокаленный при 800°C в течение 1 ч. Графитовый нагреватель, закрытый с торцов крышками из графита, помещали во втулку из прессованного MgO . Образец

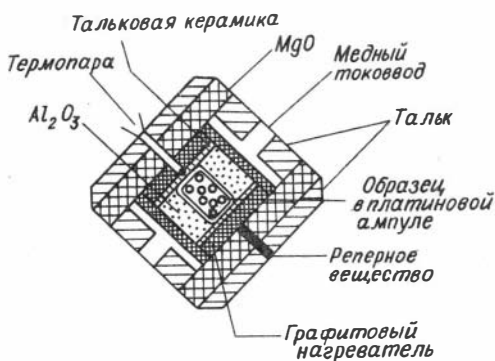


Рис. 2. Нагретельная ячейка аппарата разрезной куб.

в платиновой ампуле располагали в центральной части нагревателя и изолировали от него втулкой из талька, отожженного при 1100°C в течение 1 ч. Калибровку по давлению осуществляли в каждом опыте, в качестве реперного вещества использовали PbSe [10]. Температуру измеряли платиноплатинородиевой термопарой Pt-PtRh_{10} диаметром 0,2 мм, которую проводили в двухканальной сололке через нагреватель к образцу. Холодные концы термопары выводили на рабочие грани пуансонов внутренней ступени. Поправку к показаниям термопары вводили с учетом температуры рабочей поверхности этих пуансонов. Величина поправки проконтролирована по плавлению меди под давлением, которое фиксировали по разрыву проводимости медного проводника, помещаемого на место ампулы с образцом.

Исходные материалы приготовлены весовым методом из оксидов марки ОСЧ. Оксиды прокаливали в платиновых тиглях при 1300°C в течение 5–6 ч и сразу после прокаливания навешивали в необходимых количествах. Полученные смеси измельчали в ступке из твердого сплава до размера зерен 1–5 мк и спекали при 1200°C в течение 50 ч. Спекание прерывали через каждые 8–10 ч для измель-

в платиновой ампуле располагали в центральной части нагревателя и изолировали от него втулкой из талька, отожженного при 1100°C в течение 1 ч. Калибровку по давлению осуществляли в каждом опыте, в качестве реперного вещества использовали PbSe [10]. Температуру измеряли платиноплатинородиевой термопарой Pt-PtRh_{10} диамет-

чения шихты. Таким способом приготовлены составы, отвечающие по стехиометрии пиропу ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$), кноррингиту ($Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$), форстериту (Mg_2SiO_4), шпинели ($MgAl_2O_4$), магниохромиту ($MgCr_2O_4$) и энстатиту ($Mg_2Si_2O_6$). Кристаллический форстерит синтезирован при $1600^\circ C$ за 5 ч.

Исследование продуктов опытов осуществляли оптическим методом на микроскопе "МИН-8" с использованием стандартного набора иммерсионных жидкостей и рентгеновским методом. Съемку дифрактограмм осуществляли на дифрактометре "ДРОН-1,5" на фильтрованном излучении CuK_α . Для определения фазового состава съемку проводили в интервале углов $2\theta = 20-60^\circ$ при скорости счетчика 1 град/мин. Для расчета параметров элементарной ячейки интервал увеличивали до 100° , скорость счетчика составляла 0,5град/мин. В качестве внутреннего стандарта использовали кремний марки ОСЧ I2-5 [7]. Расчет параметров элементарной ячейки проводили методом наименьших квадратов на ЭВМ "Мир-2 по стандартным программам, разработанным в ИГиЛ [6].

Фазы, кристаллизующиеся при $P=1$ атм. Кордиерит, форстерит и кристобалит, кристаллизующиеся в сечении $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ - $-Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ при нормальном давлении, имеют обычные для них оптические и рентгеновские характеристики. Шпинель образует непрерывный ряд твердых растворов между собственно шпинелью ($MgAl_2O_4$) и магниохромитом ($MgCr_2O_4$). Состав шпинели определяли по параметрам элементарной ячейки (см. статью А.И.Туркина в наст. сб.).

Синтезируемый в поле своей устойчивости из стехиометрического состава протоэнстатит при снижении температуры превращается в моноклинную модификацию $MgSiO_3$ [13,16]. Однако в присутствии оксидов хрома и алюминия закаливаемой фазой является исключительно протоэнстатит, при этом он не претерпевает изменений длительное время. Оптические характеристики протоэнстатита постоянны: $n_g = 1,660$, $n_r = 1,652$; они практически не зависят от исходного состава и температуры. Слабо меняются и параметры элементарной ячейки. Для протоэнстатита, синтезированного в системе $MgO-Cr_2O_3-SiO_2$, они составляют $a = 9,234(12) \text{ \AA}$, $b = 8,744(10) \text{ \AA}$, $c = 5,306(7) \text{ \AA}$, $v = 428,4(9) \text{ \AA}^3$.

Фазы, кристаллизующиеся при высоком давлении. Гранат (Gar) синтезирован в виде зерен идиоморфной формой размером 10-15 мк.

Цвет гранатов меняется от бесцветного до бледно-фиолетового. Состав гранатов определяли исходя из линейной зависимости параметра ячейки от содержания кноррингитового компонента [7]. Для пирропа величина параметра принималась равной $11,454(1) \text{ \AA}$, для кноррингита $11,602(3) \text{ \AA}$. Синтезированные нами гранаты охватывают область до 25 мол.% кноррингита (~ 9 вес.% Cr_2O_3).

Шпинель (Sp) синтезирована в виде идиоморфных зерен размером до 5–10 мк. Оптически хорошо диагностируется по высокому показателю преломления. Вследствие перекрывания большинства рефлексов шпинели с отражениями граната и энстатита рентгенографическая диагностика шпинели при недостижении равновесия и неоднородности состава фаз затруднена. Все рефлексy удаётся однозначно выделить только на снимках с хорошим разрешением дуплета α_1 и α_2 . Расчет параметров ячейки проводили по 5–7 отражениям на дифрактограммах. Состав шпинели определяли на базе зависимости параметра от состава, обоснованной А.И. Туркиным (см. статью в настоящ. сб.).

Ортоэнстатит (Orx) образует зерна неправильной формы размером 15–20 мк. Ортопироксены, синтезированные в системе с оксидами хрома и алюминия, имеют повышенные показатели преломления: $n_g = 1,690$, $n_p = 1,678$. Состав ортопироксенов качественно оценен по параметрам элементарной ячейки, зависимость которых от состава установлена А.И. Туркиным (см. статью в наст. сб.).

Форстерит диагностировали в основном оптически по значительно более высокому по сравнению с ортопироксеном двупреломлению. При увеличении давления и снижении температуры при постоянном составе шихты содержание форстерита увеличивается. Его удалось зафиксировать на дифрактограммах при $P=30$ кбар, а $T=1200^\circ\text{C}$ и при всех температурах при $P=40$ кбар.

Сечение $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ при $P=1$ атм. Условия и результаты экспериментов представлены на T-X диаграмме (рис.3). Основные поля этой диаграммы установлены экспериментально, границы полей четырехфазных ассоциаций в твердофазных ассоциациях определены с учетом состава шпинели.

В субсолидусной области линия гранатов проходит через два четырехфазных объема (кордиерит-форстерит-протоэнстатит-шпинель и кордиерит-протоэнстатит-шпинель - SiO_2) и три трехфазных объема (кордиерит-форстерит-шпинель, кордиерит-протоэнстатит-шпинель и протоэнстатит-шпинель- SiO_2).

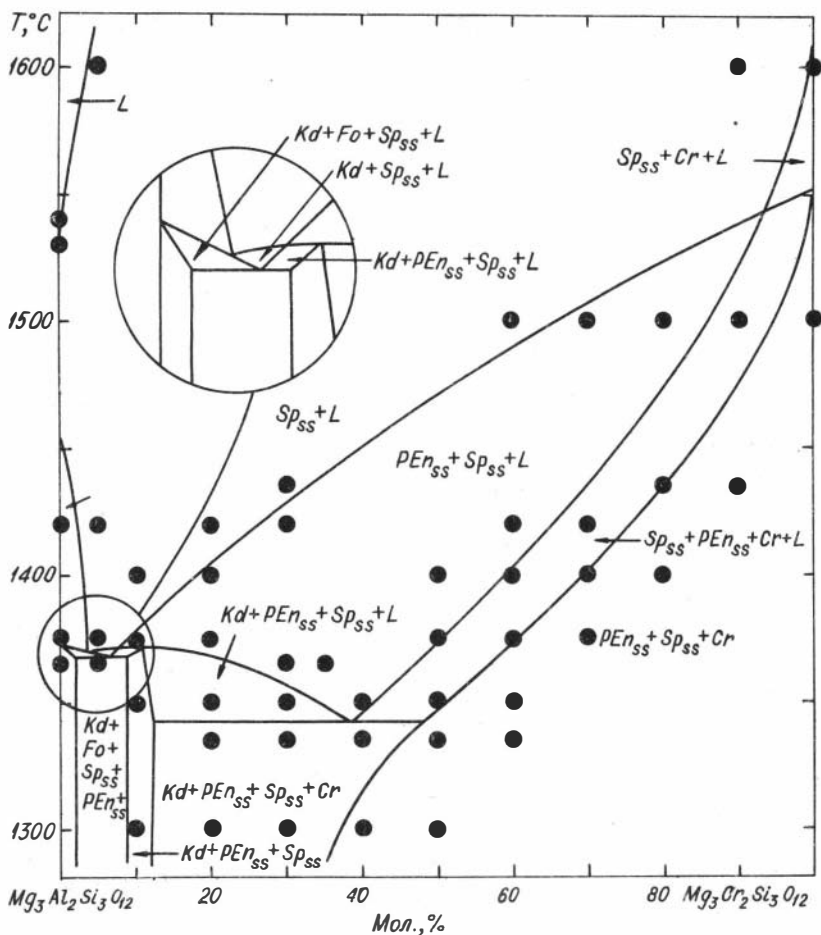


Рис.3. T-X диаграмма сечения $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ - $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ при атмосферном давлении

В области плавления установлено две эвтектические реакции кордиерит + форстерит + протоэнстатит + шпинель = жидкость ($T = 1360 \pm 5^\circ C$) и кордиерит + протоэнстатит + шпинель + SiO_2 = жидкость ($T = 1345 \pm 5^\circ C$). Таким образом, температуры начала плавления в системе $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ практически совпадают с

температурами эвтектик в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Следует ожидать, что данная закономерность будет сохраняться и при высоких давлениях.

Полное плавление при $1600^{\circ}C$ достигнуто только для состава "пироба", при этой температуре наряду с расплавом кристаллизуется шпинель уже из шхты со стехиометрией $Py_{95}Kn_5$ мол. %.

Судя по полученным результатам, поле первичной кристаллизации шпинели из расплава при низких давлениях занимает значительную область в четырехкомпонентной системе $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$. Повышение давления приводит к уменьшению этой области. Вследствие реакции магнезиохромит + кварц = энстатит + эсколаит, установленной в работе [3], при давлении выше 20 кбар в стехиометрии кноррингита первой кристаллической фазой, образующейся из расплава, будет эсколаит. При $P=30$ кбар область кристаллизации шпинели в исследуемом сечении ограничена узкой областью составов, примыкающих к пиропу. Выше 36 кбар пироп плавится конгруэнтно [4] и шпинель полностью исчезает из области ликвидуса "гранатового" сечения.

Сечение $Mg_3Al_2Si_3O_{12}-Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ при $P=30$ кбар. Фазовые соотношения в данном сечении изучены в работе [2]. Субсолидусная область описывается трехкомпонентной системой энстатит - эсколаит - корунд. Гранат, ортоэнстатит и корунд, кристаллизующиеся в исследуемом сечении, образуют широкие твердые растворы. Ниже приведены значения предельной растворимости хромкомпонента в гранате при различных температурах, установленные методом насыщения и разложения [1]:

$T, ^{\circ}C$	1200	1300	1400	1500	1600
Состав, мол. %	10,9(2)	13,4(6)	15,0(2)	17,7(8)	19,4(6)

Таким образом, состав хромсодержащих гранатов зависит не только от давления, как установлено в работах [14,18], но и в значительной мере от температуры.

Влияние температуры и давления на состав фаз парагенезиса гранат + энстатит + шпинель + форстерит. Исследование проведено для двух составов, расположенных в плоскости $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ (Py) - $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}(Kn)-Mg_2SiO_4(Fo)$ с соотношением компонентов $70 Py_{80}Kn_{20}+30Fo$ (состав А) и $70 Py_{70}Kn_{30}+30Fo$ (состав В).

Основные особенности изменения состава граната и шпинели

исследуемой нами ассоциации в зависимости от температуры и давления определены в работе [8]. Однако данные этой работы имеют предварительный характер, так как они получены путем раскристаллизации аморфных исходных веществ в опытах небольшой длительности. Основной упор в данной работе сделан на достижение равновесия в опытах и соответственно однородности состава фаз.

Необходимую для достижения равновесия длительность экспериментов оценивали на основании данных работы [1] по кинетике синтеза и разложения хромсодержащих гранатов в ассоциации $\text{Gar}_{88} + \text{Orx}_{88} + \text{Cor}_{88}$. С целью ускорения реакций опыты проводили поэтапно с промежуточным измельчением образца. Это позволило сократить общую длительность опытов в области температур ниже 1300°C по сравнению с рекомендуемой в работе [1] в 1,5–2 раза.

Однородность состава фаз, образующих твердые растворы, контролировали по разрешению дуплета d_1 и d_2 на дифрактограммах. Поскольку у ортопироксена не все рефлексы одинаково чувствительны к составу, оценку однородности осуществляли по рефлексу 060 в области углов $2\theta = 63\text{--}64^\circ$. Дополнительным критерием однородности состава ортопироксена служил характер погасания в скрещенных николях.

Условия и результаты экспериментов приведены в табл. 1–3

Таблица 1

Условия экспериментов и состав фаз гранат-гарцбургитовой ассоциации

№ по пор.	P, кбар	T, °C	t, ч	Исходный состав	Гранат, Kn	Шпинель, M	Ортопироксен
1	30	1400	4+3	A	12,8(5)	35,2(10)	I4 I4
2	30	1300	5+6	A	8,9(6)	36,1(4)	II II
3	30	1200	5+5+5	A	8,4(3)	39,6(6)	8 9
4	40	1600	3	B	24,9(3)	52,8(2)	20 I4
5	40	1500	3+3	B	23,0(3)	61,5(9)	5 8
6	40	1300	6+6	B	21,0(3)	70,4(3)	4 6
7	40	1100	6+6+6	B	17,5(4)	78,5(2)	2 4

Примечание. A – $70 (\text{Fur}_{80}\text{Kn}_{20}) + 30\text{Fo}$ (мол.%); B – $70 (\text{Fur}_{70}\text{Kn}_{30}) + 30\text{Fo}$ (мол.%). Для граната приведено содержание компонента $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Kn) Для шпинели – компонента MgCr_2O_4 (M). В скобках – значение стандартного отклонения в последней значащей цифре.

Таблица 2

Рентгенографические характеристики синтезированных
гранатов и шпинелей

№ по пор.	Гранат,			Шпинель,	
	n	a, Å	A	n	a, Å
1	15	11,4729(8)		7	8,1719(30)
2	16	11,4672(9)		5	8,1741(10)
3	18	11,4664(4)		5	8,1830(14)
4	21	11,4909(4)		7	8,2157(5)
5	20	11,4880(4)		5	8,2374(22)
6	20	11,4851(7)		7	8,2596(7)
7	21	11,4799(6)		6	8,2796(5)

Таблица 3

Рентгенографические характеристики синтезированных
ортопироксенов

№ по пор.	n	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
1	26	18,228(5)	8,748(3)	5,187(2)	827,1(4)
2	21	18,215(5)	8,767(2)	5,182(3)	827,6(4)
3	24	18,214(7)	8,771(3)	5,187(3)	828,6(5)
4	21	18,200(4)	8,736(3)	5,179(2)	823,4(3)
5	21	18,227(6)	8,786(3)	5,179(4)	829,4(6)
6	20	18,228(5)	8,793(2)	5,178(2)	829,9(3)
7	19	18,225(5)	8,800(2)	5,182(3)	831,1(4)

Примечание. Нумерация в табл.2,3 соответствует табл.1; n - число рефлексов, использованных при вычислении параметров решетки.

Содержание кноррингитового компонента в гранате исследуемой ассоциации при 30 кбар примерно на 3 мол.% ниже предельного и увеличивается как с повышением давления, так и с повышением температуры, поэтому изолинии состава граната имеют в P-T координатах отрицательный наклон dT/dP (рис. 4). Хромистость спи-

нели быстро повышается с ростом давления и медленно снижается с увеличением температуры, и изолинии имеют положительный наклон dT/dP . Сравнивая полученные данные с известными ранее [8], отметим, что общий характер зависимостей и состав граната в работе [8] определены правильно, однако содержание хромкомпонента в шпинели в области низких температур занижено, что связано с недостаточной длительностью экспериментов в работе [8].

Величина растворимости хромкомпонента в ортопироксене существенно выше, нежели предполагалось ранее [8].

Предварительная оценка состава ортопироксенов, сделанная на основе параметров элементарной ячейки, приведена в табл. I. Полученные данные позволяют провести качественный анализ зависимости растворимости компонентов $MgAl_2SiO_6$ и $MgCr_2SiO_6$ в ортопироксене от P-T - параметров. Прежде всего отметим, что содержание компонента $MgAl_2SiO_6$ существенно ниже, нежели в системе без оксида хрома. Содержание глинозема и оксида хрома в ортопироксене растет при увеличении температуры и уменьшается с ростом давления. Соотношение глинозема и оксида хрома при больших содержаниях этих компонентов близко к 1:1, однако при низких концентрациях количество оксида хрома несколько превышает содержание глинозема. Вхождение иона хрома в структуру ортопироксена лишь совместно с алюминием позволяет предположить следующую схему гетеровалентного изоморфизма $Al^{IV}Cr^{VI} \rightarrow MgSi$, когда ион алюминия замещает кремний в кремнекислородной цепочке, а ион хрома - магний в шестерной координации.

Для оценки влияния давления на пределы изоморфной смеси ортопироксенов серии $Mg_2Si_2O_6$ - $MgAl_2SiO_6$ - $MgCr_2SiO_6$ вычислены объемные эффекты реакций смешенного равновесия, которые отвеча-

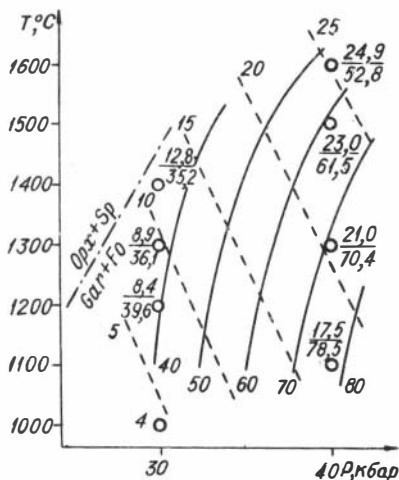


Рис. 4. Изолинии постоянного состава граната и шпинели в ассоциации $Gar_{SS} + Opx_{SS} + Sp_{SS} + Fo$

ют различным диапазонам давления (см.табл. I). Мольные объемы глиноземсодержащих ортопироксенов вычислены по линейной зависимости $V_{\text{МОЛЬ}}^{\text{ОРХ}} = 62,562 - 2,96N$ (где N - мольная доля компонента $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$), полученной из данных работы [5], а хромсодержащих ортопироксенов - из данных по объемам элементарной ячейки, приведенных А.И.Туркиным (см.статью в наст.сб.).

Положительные значения ΔV реакций соответствуют смещению равновесий влево при повышении давления, т.е. увеличению растворимости, а отрицательные значения ΔV - уменьшению растворимости.

Объемные эффекты реакций (I) - (3) иллюстрируют экспериментально установленную закономерность зависимости содержания глинозема в ортоэнстатите от характера ассоциаций. В области твердофазных превращений содержание глинозема увеличивается с ростом давления вплоть до появления в предельной ассоциации фаз с алюминием в шестерной координации - корунда и пиропа.

Таблица 4

Объемные эффекты реакций смещенного равновесия ортопироксенов ряда $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{-MgAl}_2\text{SiO}_6\text{-MgCr}_2\text{SiO}_6$

№ ПО ПОР.	Реакция	ΔV , см ³ /МОЛЬ
1	$(1-x)\text{M}_2\text{S}_2 \cdot x\text{MA}_2\text{S} = (1-\frac{5}{6}x)\text{M}_2\text{S}_2 + \frac{x}{3}\text{A}_2\text{S} + \frac{x}{3}\text{M}_2\text{A}_4\text{S}$	0,34x
2	$(1-x)\text{M}_2\text{S}_2 \cdot x\text{MA}_2\text{S} = (1-\frac{x}{2})\text{M}_2\text{S}_2 + x\text{A}$	-2,71x
3	$(1-x)\text{M}_2\text{S}_2 \cdot x\text{MA}_2\text{S} = (1-2x)\text{M}_2\text{S}_2 + x\text{M}_3\text{A}_2\text{S}_3$	-9,03x
4	$(1-2x)\text{M}_2\text{S}_2 \cdot x\text{MA}_2\text{S} \cdot x\text{MC}_2\text{S} = (1-2x)\text{M}_2\text{S}_2 \cdot x\text{MA}_2\text{S} + x\text{MC}_2\text{S} + x\text{S}$	4,76x
5	$(1-2x)\text{M}_2\text{S}_2 \cdot x\text{MA}_2\text{S} \cdot x\text{MC}_2\text{S} = (1-\frac{3}{2}x)\text{M}_2\text{S}_2 + \frac{x}{8}\text{M}_2\text{A}_4\text{S}_5 + \text{M}_2\text{A}_4\text{S} + n\text{C}$	4,33x
6	$(1-2x)\text{M}_2\text{S}_2 \cdot x\text{MA}_2\text{S} \cdot x\text{MC}_2\text{S} = (1-\frac{3}{2}x)\text{M}_2\text{S}_2 + \frac{x}{2}\text{M}_2\text{A}_4\text{S} + \frac{x}{2}\text{S} + n\text{C}$	-0,64x
7	$(1-2x)\text{M}_2\text{S}_2 \cdot x\text{MA}_2\text{S} \cdot x\text{MC}_2\text{S} = (1-\frac{4}{3}x)\text{M}_2\text{S}_2 + \frac{x}{3}\text{A}_2\text{S} + \frac{x}{3}\text{M}_2\text{A}_4\text{S} + x\text{C}$	-1,87x
8	$(1-2x)\text{M}_2\text{S}_2 \cdot x\text{MA}_2\text{S} \cdot x\text{MC}_2\text{S} = (1-\frac{3}{2}x)\text{M}_2\text{S}_2 \cdot x\text{MA}_2\text{S} + x\text{C}$	-2,21x
9	$(1-2x)\text{M}_2\text{S}_2 \cdot x\text{MA}_2\text{S} \cdot x\text{MC}_2\text{S} = (1-x)\text{M}_2\text{S}_2 + x(\text{A} + \text{C})$	-4,8x
10	$(1-2x)\text{M}_2\text{S}_2 \cdot x\text{MA}_2\text{S} \cdot x\text{MC}_2\text{S} = (1-4x)\text{M}_2\text{S}_2 + x\text{M}_3\text{A}_2\text{S}_3 + x\text{M}_3\text{C}_2\text{S}_3$	-16,56x

Примечание. А - Al_2O_3 , С - Cr_2O_3 , М - MgO , A_2S - силлиманит, S - β - кварц.

Содержание иона хрома в ортопироксене, судя по объемным эффектам реакций (4) и (5), должно увеличиваться с ростом давления в высокотемпературной области до границы поля устойчивости магнезиохромита с кварцем [3], а низкотемпературной области до границ поля устойчивости кордиерита.

В области устойчивости сапфирина с кварцем и энстатита с силлиманитом объемный эффект соответствующих реакций невелик, однако уже ниже нуля. В равновесии с корундом, эсколаитом и особенно гранатом растворимость хромкомпонента, как и глинозема, в ортопироксене быстро уменьшается с давлением. Поскольку растворимость хромкомпонента в ортопироксене увеличивается с температурой, следует ожидать, что максимум растворимости будет достигаться в области 17–20 кбар и 1500–1600°C.

Вхождение иона хрома в ортопироксен существенно снижает предел растворимости глинозема. Поэтому использование содержания глинозема в ортопироксене в качестве геотермометра без учета особенностей распределения изоморфных примесей по позициям приводит к существенному занижению температуры (или завышению давления).

Существенно разный наклон изолиний состава граната, шпинели и ортопироксена представляет несомненный интерес для целей геотермобарометрии. Для этого наиболее удобны гранат и шпинель, которым свойственно исключительно широкое изменение составов в зависимости от P–T-условий. Поле существования гранат-гарцбургитового парагенезиса со стороны низких давлений ограничено реакцией $Gar_{SS} + F^{\circ} = Orx_{SS} + Sp_{SS}$ [8], т.е. областью давлений выше 25 кбар. Наиболее интересной областью применения гранат – шпинелевого геотермобарометра является оценка условий образования природных алмазов, в которых широко распространены включения фаз гранат-гарцбургитового парагенезиса.

Фазы данного парагенезиса, равновесного с алмазом, характеризуются низким содержанием дополнительных компонентов [9], поэтому исследуемый в данной работе геотермобарометр может служить для достаточно точной оценки P–T – параметров, необходимых для образования этого парагенезиса и соответственно алмаза. Естественно, для учета влияния дополнительных компонентов и особенно железа, входящего в значительных количествах в шпинель, требуются дополнительные экспериментальные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабич Ю.В. Исследование устойчивости хромсодержащих гранатов ряда пироп-кноррингит при $P=3$ ГПа. - В кн.: Материалы XIII Всесоюзной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс". Новосибирск, 1980, с. 57-65.
2. Дорошев А.М. Исследование систем $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ и $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_3$ в связи с петрологией верхней мантии. Автореф. канд. дисс. Новосибирск. 1975. 28с.
3. Дорошев А.М., Малиновский И.Ю. К вопросу об устойчивости кноррингита. В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1975, с. 106-109.
4. Дорошев А.М., Малиновский И.Ю. Начало границы плавления пироба. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1975, с. 101-103.
5. Дорошев А.М., Сурков Н.В., Калинин А.А., Туркин А.И. Исследование устойчивости гранатов и пироксенов системы $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ в диапазоне давлений до 4 ГПа (40 кбар). - В кн.: Экспериментальная петрология высоких давлений. Новосибирск, 1981, с. 32-50.
6. Дорошев А.М., Кузнецов Г.Н. Уточнение параметров элементарной ячейки кристаллов методом наименьших квадратов. - В кн.: Физико-химические исследования минералообразующих систем. Новосибирск, 1982, с. 131-140.
7. Малиновский И.Ю., Дорошев А.М., Ран Э.Н. Устойчивость хромсодержащих гранатов ряда пироп-кноррингит. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1975, с. 110-115.
8. Малиновский И.Ю., Дорошев А.М. Влияние температуры и давления на состав хромсодержащих фаз ассоциации гранат + энстатит + шпинель + форстерит. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1975, с. 121-125.
9. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 264с.
10. Шипило В.Б., Плышевская Е.Н., Бельский И.М. Реперные точки для аппаратов высокого давления с твердой средой передающей давление. - В кн.: Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазных давлений. М.: Наука, 1978, с. 202-203.

11. Akella J. Quartz-coesite transition and the comparative friction measurements in piston-cylinder apparatus using talc-alsimag-glass (TAG) and NaCl high-pressure cells. - N. Jb. Miner.Mh., 1979, H.S, S.217-224.

12. Boyd F.R., England J.L. The quartz-coesite transition. - J. Geophys., Res., 1960, v.65, p. 749-756.

13. Boyd F.R., Schairer I.F. The system $MgSiO_3$ - $CaMgSi_2O_6$. - J.Petrol., 1964, v.5, p.275.

14. Irifune T., Ohtani E., Kumazawa M. Stability field of knorringite $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ at high pressure and its implication to the occurrence of Cr-rich pyrope in the upper mantle. - Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1982, N27, p.263 - 272.

15. Mirwald P.W., Massonne H.J. The Low-High Quartz and Quartz-Coesite Transition to 40 kbar between 600° and 1600° C and Some Reconnaissance Data on the Effect of $NaAlO_2$ Component on the Low Quartz-Coesite-Transition. - J.Geophys.Res., 1980, v. 85, p. 6983-6990.

16. Ott W.D. Stabilephasen im System diopsid-enstatit-eisenoxide bei 1 atm druck. - Fortschr.Mineral., 1971, Bd. 1, p. 36-37.

17. Parrish W. Results of the I.U. Cr. precision lattice parameter project. - Acta Cryst., 1960, v.13, N 10, p.838 - 850.

18. Ringwood A.E. Synthesis of pyrope-knorringite solid solution series. - Earth and Planet Sci. Lett., 1977, v.36, N3, p. 443-448.

СИНТЕЗ И ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ОРТОПИРОКСЕНОВ
 СЕРИИ $Mg_2Si_2O_6$ - $MgAl_2SiO_6$ - $MgCr_2SiO_6$ И ШПИНЕЛЕЙ РЯДА
 $MgAl_2O_4$ - $MgCr_2O_4$

Ортопироксены и шпинели – одни из наиболее распространенных породообразующих минералов ультраосновных ассоциаций. Они характеризуются широкой изоморфной смесимостью. Так, в частности, для ультрабазитов характерны высокоглиноземистые ортоэнстатиты, содержащие до 30 мол.% $MgAl_2SiO_6$ и хромсодержащие шпинели, образующие практически непрерывный ряд твердых растворов $MgAl_2O_4$ - $MgCr_2O_4$.

В экспериментальных петрологических исследованиях часто возникает необходимость массового определения состава этих фаз наиболее быстрыми и доступными методами. В этом отношении удобен рентгенографический анализ, основанный на зависимости параметров элементарной ячейки минерала от его состава. Для надежного применения этого метода необходимо по возможности более точно знать характер зависимости состав – параметр. Кроме того, объемные взаимоотношения в рядах твердых растворов являются одной из основных характеристик, необходимых для термодинамических расчетов Р-Т равновесий.

Влияние глиноземистого компонента на параметр элементарной ячейки ортоэнстатита установлено Б.Скиннером и Ф.Бойдом [9] и уточнено в последующих работах [1]. Что касается хрома, то, вероятно, вследствие весьма низкой хромистости природных образцов (0,5–1,0 мол.%), его роли в ортопироксеновых твердых растворах уделялось недостаточно внимания. Поэтому данные о возможности вхождения хромкомпонента в структуру ортопироксена до сих пор отсутствовали.

Полная изоморфная смесимость в ряду $MgAl_2O_4$ - $MgCr_2O_4$ подтверждается многими авторами. Однако результаты исследований зависимости параметра элементарной ячейки шпинели от состава имеют несогласованный характер. В одних случаях приводится линейная зависимость, в других – зафиксировано отклонение от линейности [5]. Для уточнения этих данных в нашей работе проведено экспериментальное изучение зависимости параметров элементар-

ной ячейки от состава для синтезированных ортопироксенов серии $Mg_2Si_2O_6$ - $MgAl_2SiO_6$ - $MgCr_2SiO_6$ и шпинелей ряда $MgAl_2O_4$ - $MgCr_2O_4$.

Синтез ортопироксенов проведен на аппарате высокого давления типа "поршень-цилиндр" при $P=30$ кбар и $T=1500^\circ C$ по методике, изложенной ранее в статье А.М.Дорошева, А.И.Туркина (см.наст.сб) Шпинели синтезированы в платиновых тиглях при $P=1$ атм и $T=1600^\circ C$ в печи с силитовыми нагревателями. Исходные составы приготовлены навешиванием из оксидов марки ОСЧ, предварительно прокаленных при $1100-1200^\circ C$ в течение 6-8 ч. Рентгенографическое исследование проведено на дифрактометре ДРОН-1,5 на медном излучении. Съемку проводили в интервале углов $2\theta = 15-80^\circ$ для ортопироксенов и $15-120^\circ$ - для шпинелей при скорости счетчика $0,5^\circ / \text{мин}$. В качестве внутреннего стандарта использован кремний марки ОСЧ I2-5 ($a = 5,43054 \text{ \AA}$) [8]. Параметры элементарной ячейки рассчитаны методом наименьших квадратов по 22-33 отражениям для ортопироксена и I2-I5 - для шпинели на ЭВМ "Мир-2" по алгоритму, предложенному в работе [2].

Ортопироксены. Для выяснения роли хрома нами синтезированы три мономинеральных хромсодержащих ортопироксена (табл. I) из шихты, приготовленной смешиванием кристаллического $Mg_2Si_2O_6$ с необходимым количеством Al_2O_3 и Cr_2O_3 .

Таблица I

Физические характеристики мономинеральных ортопироксенов
ряда $Mg_2Si_2O_6$ - $MgAl_2SiO_6$ - $MgCr_2SiO_6$

№ по пор.	a, Å	Параметры ячейки,			V, Å ³	Ng	Np
		b, Å	c, Å				
1	18,2209(I8)	8,8133(I0)	5,1747(6)	830,98(I2)	I,660	I,650	
2	18,2129(I6)	8,7902(9)	5,1816(9)	829,54(I3)	I,666	I,658	
3	18,2123(I8)	8,7721(9)	5,1810(II)	827,73(I5)	I,676	I,662	
4	18,1976(20)	8,7536(I2)	5,1817(8)	825,42(I3)	I,684	I.670	

Примечание.	$Mg_2Si_2O_6$	$MgAl_2SiO_6$	$MgCr_2SiO_6$
1 -	100 (мол.%)	-	-
2 -	89,4	5,3	5,3
3 -	77,8	II,I	II,I
4 -	77,7	I6,7	5,6

Особое внимание уделено получению однородных мономинеральных ортопироксенов. Однородность состава контролировали оптически по характеру погасания зерна и рентгенографически – по разрешению на дифрактограммах дуплета $\alpha_1 - \alpha_2$ у чувствительных к составу рефлексов, в основном рефлекса (0.6.0). Для этого синтез каждого ортопироксена проводили в несколько этапов с промежуточным измельчением образца, так как после однократного проведения опыта в течение 5–6 ч примесь эсколаита фиксировалась рентгенографически. После двукратного повторения с суммарной выдержкой 10–12 ч отдельные зерна эсколаита были видны под микроскопом. Полная мономинеральность образцов достигнута только после трехкратного проведения синтеза с общим временем выдержки 16–18 ч.

В работе [4] установлено, что в двухкомпонентной системе $Mg_2Si_2O_6 - Cr_2O_3$ ортоэнстатит почти не образует твердых растворов с оксидом хрома в широком диапазоне давлений до 50 кбар и температур 1000–1400°C. Нами показано, что и при более высокой температуре растворимость Cr_2O_3 весьма ограничена. В процессе опыта при $P=30$ кбар и $T=1600^\circ C$ с исходной шихтой, содержащей 5 вес.% компонента $MgCr_2SiO_6$, находится значительное количество эсколаита, а параметры элементарной ячейки ортопироксена ($a=18,2238(23)\text{Å}$, $b=8.8129(10)\text{Å}$, $c=5.1853(18)\text{Å}$, $V=832.78(25)\text{Å}^3$) и показатели преломления ($N_g=1,660$, $N_p=1,650$) соответствуют чистому ортоэнстатиту (см. табл. I).

Иная картина наблюдается при синтезе ортопироксенов из шихты, включающей помимо $MgCr_2SiO_6$ также и глиноземистый компонент $MgAl_2SiO_6$. Удалось синтезировать мономинеральный ортопироксен, содержащий более 11 мол.% $MgCr_2SiO_6$ (8,2 вес.% Cr_2O_3). При постоянной глиноземистости ортоэнстатита добавление хром-компонента приводит к росту параметра "a", небольшому уменьшению "b" и увеличению объема элементарной ячейки. На основании полученных данных в треугольнике составов построены изолинии постоянных значений параметра "a" и "v" (рис. I). Система этих изолиний может быть использована для оценки составов Al – Cr-содержащих ортопироксенов по рассчитанным параметрам элементарной ячейки.

Показатели преломления ортопироксенов практически не зависят от содержания глинозема. В то же время, судя по данным

табл. I, вхождение хромкомпонента существенно увеличивает показатели преломления.

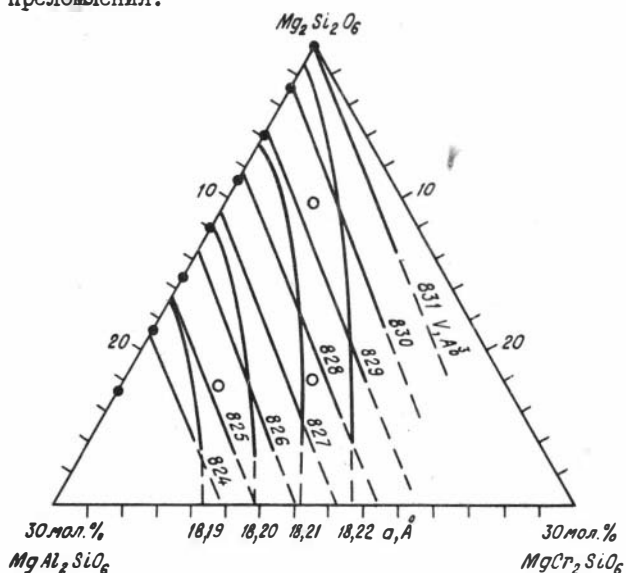


Рис. I. Изолинии постоянных значений параметров "a" и "v" элементарной ячейки Al-Cr содержащих ортопироксенов

Шпинели. Хромсодержащие шпинели синтезированы при I атм. и 1600 С в течение 50-60 ч с измельчением образца через каждые 8-10 ч. Качество состава оценивали оптически - по отсутствию неоднородностей в зернах, и рентгенографически - по степени разрешения дуплета $\alpha_1 - \alpha_2$ на дифрактограммах.

Крайние члены ряда получены из смеси оксидов, промежуточные - из кристаллических $MgAl_2O_4$ и $MgCr_2O_4$, набранных в необходимой пропорции. Для контроля сходимости результатов два из пяти промежуточных составов были независимо синтезированы как из кристаллических крайних членов, так и из смеси оксидов. Идентичность параметров ячейки в обоих случаях показывает надежность полученных данных. Кроме того, следует отметить хорошее совпадение параметров элементарной ячейки синтезированных на шпинели и магнезиохромита с известными из литературных ис -

точников. Параметры элементарной ячейки приведены в табл. 2. Зависимость параметра элементарной ячейки от состава в ряду $MgAl_2O_4 - MgCr_2O_4$ несколько отклоняется от линейности, причем максимальное отклонение наблюдается в области 25–30 мол.% магнезиохромита и составляет не менее $3,5 \cdot 10^{-3}$ Å (рис. 2).

Таблица 2

Состав и параметры элементарной ячейки шпинелей
ряда $MgAl_2O_4 - MgCr_2O_4$

Состав, мол.% $MgCr_2O_4$	Параметры элементарной ячейки, Å	Отклонение от линейности, Å · 10 ³	Источник
0	8,0843(4)*	-	Наши данн.
0	8,083	-	[6]
8	8,1055(4)	1,3	Наши данн.
16	8,1265(4)	2,4	- " -
25	8,1500(4)	3,5	- " -
25	8,1506(6)*		- " -
50	8,2126(5)	2,8	- " -
50	8,2116(4)*		- " -
75	8,2716(2)	0,6	- " -
100	8,3332(2)*	-	- " -
100	8,332	-	[6]
100	8,321	-	[6]

* - Параметры ячейки шпинелей, синтезированных из смеси оксидов

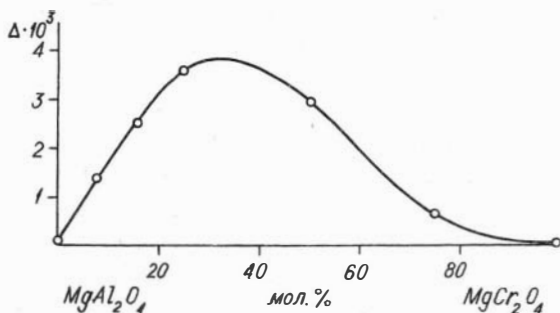


Рис. 2. Изменение величины отклонения от закона Вегарда в ряду $MgAl_2O_4 - MgCr_2O_4$

Обсуждение результатов. В предшествовавших экспериментальных исследованиях хромсодержащих систем, моделирующих природные ультраосновные парагенезисы, не учитывалось содержание хромового компонента в ортопироксеновых твердых растворах. Полученные данные показывают необходимость пересмотра подобного подхода, так как ортоэнстатит может включать помимо $MgAl_2SiO_6$ и значительные количества $MgCr_2SiO_6$. Синтезированные нами мономинеральные ортоэнстатиты содержат свыше II мол.% этого компонента (> 8 вес.% Cr_2O_3). Ортопироксены, столь богатые хромом, не были известны до настоящего времени. Широкое вхождение иона хрома в структуру ортоэнстатита заметно влияет на параметры элементарной ячейки, и неучет этого влияния приводит к неточности в определении состава ортопироксеновых твердых растворов. Кроме того, результаты термодинамических расчетов без учета содержания хромового компонента в ортоэнстатите будут заведомо ошибочными.

Для шпинелей оценка состава по параметру элементарной ячейки часто приводится в предположении аддитивности свойств в ряду $MgAl_2O_4$ - $MgCr_2O_4$, основанном на правиле Вегарда, согласно которому период решетки твердого замещения двух компонентов с одинаковой или близкой структурой должен линейно изменяться в зависимости от концентраций этих компонентов (x_1 и x_2), выраженных в мольных долях: $a = x_1 a_1 + x_2 a_2$. Как показывают наши результаты, такой подход приводит к завышению хромистости шпинели до I,5 мол.% в области максимального отклонения от линейности (25-30 мол.% $MgCr_2O_4$). С ростом содержания магнезиохромита эта поправка существенно уменьшается, но даже в области составов 50-55 мол.% $MgCr_2O_4$ она составляет около I мол.%. Положительное отклонение от линейности свидетельствует о том, что в области повышенных давлений должен происходить распад шпинелевых твердых растворов на высокоглиноземистую и высокохромистую составляющие.

Характер установленной нами зависимости состав - параметр элементарной ячейки в ряду $MgAl_2O_4$ - $MgCr_2O_4$ дает основание отнестись с осторожностью к выводам, сделанным в работе Р. Ньютона и др. [7], о сигмоидном характере зависимостей параметров элементарной ячейки от состава в бинарных системах, образующих твердые растворы. По мнению этих авторов, в области, прилегающей к чистому компоненту с меньшим параметром, должно наблюдаться весьма незначительное изменение размера ячейки с вхождением

второго компонента. И только при достижении определенного состава твердого раствора, обусловленного в каждом частном случае энергетическими характеристиками, происходит более резкое изменение параметра с увеличением содержания компонента.

Такой тип зависимости для мольных объемов приводится ими на примере пироп-гроссуляровых, форстерит-фаялитовых и ряда других твердых растворов. Однако в работе [3] установлено, что более тщательно синтезированные пироп-гроссуляровые твердые растворы не подчиняются подобной закономерности. В нашей статье показано, что и шпинелевые твердые растворы ведут себя по-другому. Не исключено, что для обоснования такого типа зависимости необходимы дополнительные детальные эксперименты для каждой конкретной системы. Подобные исследования весьма интересны с точки зрения создания базы для термодинамических расчетов минеральных равновесий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дорошев А.М., Сурков Н.В., Калинин А.А., Туркин А.И. Исследование устойчивости гранатов и пироксенов системы $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ в диапазоне давлений до 4 ГПа (40 кбар). - В кн.: Экспериментальная петрология высоких давлений. Новосибирск, 1981, с. 32-50.
2. Дорошев А.М., Кузнецов Г.Н. Уточнение параметров элементарной ячейки кристаллов методом наименьших квадратов. - В кн.: Физико-химические исследования минералообразующих систем. Новосибирск, 1982, с. 131-140.
3. Калинин А.А., Дорошев А.М., Малиновский И.Ю. Синтез и параметры элементарной ячейки пироп-гроссуляровых гранатов. - Зап. ВМО, 1981, т. 110, № 2, с. 163-167.
4. Малиновский И.Ю., Дорошев А.М., Ран Э.Н. Устойчивость хромсодержащих гранатов ряда пироп-кноррингит. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1975, с. 110-115.
5. Минералы. Справочник. М.: Наука, 1974, т. 1, вып. 2. 219 с.
6. Минералы. Справочник. М.: Наука, 1967, т. 2, вып. 3, с. 24, 82.

7. Newton R.C., Wood B.J. Volume behaviour of silicate solid solutions. - Amer. Min., 1980, v.65, N 7/8, p.733-745.

8. Parrish W. Results of the I.U.Cr. precisions lattice parameter project. - Acta Cryst., 1960, v. 13, N 10, p.838-850.

9. Skinner B.J., Boyd F.R. Aluminous enstatites. - In.: Carnegie Inst. Wash. Year Book, 1964, v.63, p.163-165.

Н.В.Сурков

УСТОЙЧИВОСТЬ ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩИХ КЛИНОПИРОКСЕНОВ РЯДА
 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Клинопироксены глубинных пород - гроссидитов, эклогитов, гранатовых лерцолитов и т.п. - содержат значительное количество глинозема в виде минала $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$. Однако устойчивость таких глиноземсодержащих клинопироксенов изучена недостаточно. Экспериментальные данные представлены в основном исследованиями при атмосферном давлении [10,14,16]. В области высоких давлений (20 кбар) при 1300-1350°C установлено существование непрерывного ряда твердых растворов клинопироксенов серии $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6$ [9]. Кроме того, при P=30 кбар и T=1200°C [7] известны составы клинопироксена и граната в ассоциации $\text{Cr}_{\text{ss}} + \text{Gr}_{\text{ss}} + \text{Cor}$.

Нами проводится систематическое исследование устойчивости глиноземсодержащих клинопироксенов. Ранее были опубликованы фазовые диаграммы изотермического (T=1200°C) и изобарического (P=30 кбар) разрезов сечения $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6$ [4]. В этой статье приводятся новые данные по устойчивости клинопироксенов в данном сечении в диапазоне давления 20-30 кбар и температуры 1100-1400°C и обсуждаются некоторые методические вопросы.

Методика экспериментов

Эксперименты выполнены на аппарате типа "поршень-цилиндр" [1,2]. Исходные вещества, соответствующие по стехиометрии

$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$, приготовлены весовым методом из прокаленных окислов марок ОСЧ. Качество этих веществ проконтролировано синтезом мономинерального диопсида и кальций-чермакитового клинопироксена и последующим их рентгеновским и оптическим исследованием. Диопсид синтезирован при атмосферном давлении при $T=1350^\circ\text{C}$, кальций-чермакитовый клинопироксен при $P=30$ кбар и $T=1500^\circ\text{C}$. Рабочие смеси промежуточного состава приготавливали из вышеупомянутых веществ. Необходимые фазы и ассоциации синтезировались специально в соответствующих P - T -условиях. Полная характеристика рабочих смесей и условий их приготовления приведены в табл. I.

Таблица I

Характеристика исходных веществ

Обозначение	Набор фаз	Стехиометрия, мол.% $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$	Исходные вещества	Условия обработки		
				P	$T, ^\circ\text{C}$	Время, ч
A	Di	0	Смесь окислов	1атм	1500 1350	1 24
Б	An+Geh+Gib	100	Смесь окислов	1атм	1200	48
В	Gros+Cor	10	Б	30кбар	1300	10
Г	Di+Gros+Cor	60 70 80	A+B	Механическая смесь		
Д	Cpx_{SS}	60 70 80	A+B	30кбар	1500	5
Ж	$\text{Gr}_{\text{SS}}(\text{Py}_{19}\text{Gros}_{\text{B}}) + \text{Cor}+(\text{Cpx}_{\text{SS}})$	70	A+B	30кбар	1200	17

Исходную смесь загружали в платиновую ампулу, которую прокачивали в течение 5-8 ч при $500-600^\circ\text{C}$ и герметизировали с помощью электросварки. Диагностику фаз проводили оптическим и рентгеновским методами. Съемку производили на дифрактометре "Дрон-1,5" на $\text{CuK}\alpha$ - излучении с обязательным применением внутреннего стандарта, в качестве которого использован кремний марки ОСЧ I2-5 ($a_0 = 5,43062 \text{ \AA}$) [I5] или природный алмаз ($a_0 = 3,56703 \text{ \AA}$) [I5].

Параметры элементарной ячейки рассчитывали методом наименьших квадратов по алгоритму, предложенному в работе [6]. Для определения состава клинопироксенов при $T=1500^{\circ}\text{C}$ и $P=30$ кбар синтезированы 11 образцов мономинеральных клинопироксенов, для которых рассчитаны параметры элементарной ячейки (табл. 2, рис.1).

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки клинопироксенов в сечении $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6$

№ по пор.	Состав, мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	β_0 (°)	V_0 (Å) ³	N
I	100	9,7489(9)	8,9274(8)	5,2517(7)	106,898(10)	439,585(61)	33
2	90	9,7277(15)	8,8921(12)	5,2604(9)	106,060(77)	437,264(78)	27
3	80	9,7015(13)	8,8606(12)	5,2660(7)	106,118(15)	434,873(76)	30
4	70	9,6830(II)	8,8282(II)	5,2718(6)	106,171(15)	432,823(62)	25
5	60	9,6657(14)	8,8033(II)	5,2747(7)	106,190(16)	431,019(77)	28
6	50	9,6562(22)	8,7728(15)	5,2781(10)	106,201(24)	429,360(108)	26
7	40	9,6457(17)	8,7498(12)	5,2805(9)	106,192(21)	427,985(88)	25
8	27,5	9,6338(17)	8,7247(12)	5,2811(8)	106,176(19)	426,315(85)	25
9	20	9,6277(15)	8,7012(II)	5,2814(8)	106,140(18)	424,996(78)	25
10	12,5	9,6239(13)	8,6807(9)	5,2815(6)	106,119(15)	423,879(63)	27
11	0	9,6158(13)	8,6569(II)	5,2791(7)	106,070(1)	422,280(74)	35

Примечание. Здесь и в следующих таблицах: N - число отражений, используемых для расчета

Полученные значения хорошо соответствуют известным данным [9, 11, 13]. Наиболее чувствителен к содержанию компонента $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ в клинопироксене параметр b_0 , для которого зависимость от состава имеет следующий вид:

$$N = -299,0708 + 64,4838 b_0 - 3,45805 b_0^2.$$

где N - мольная доля компонента $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$.

Состав граната определяли по параметру элементарной ячейки a_0 исходя из линейной экстраполяции между параметрами пиропа и гроссуляра [7].

Контроль достижения равновесия при экспериментальных исследованиях фаз переменного состава - сложная задача. Для этой цели исследовано [4, 5], как зависят результаты опыта от их продолжительности. Установлено, что продолжительность экспериментов, необходимая для достижения равновесия, должна быть значительно больше, чем считалось ранее. При температурах 1500-1400°

она составляет 3-8 ч, при 1300°C требуется 10-20 ч, при 1200°C - 30-40 ч и ниже 1100°C необходимо более 40-60 ч.

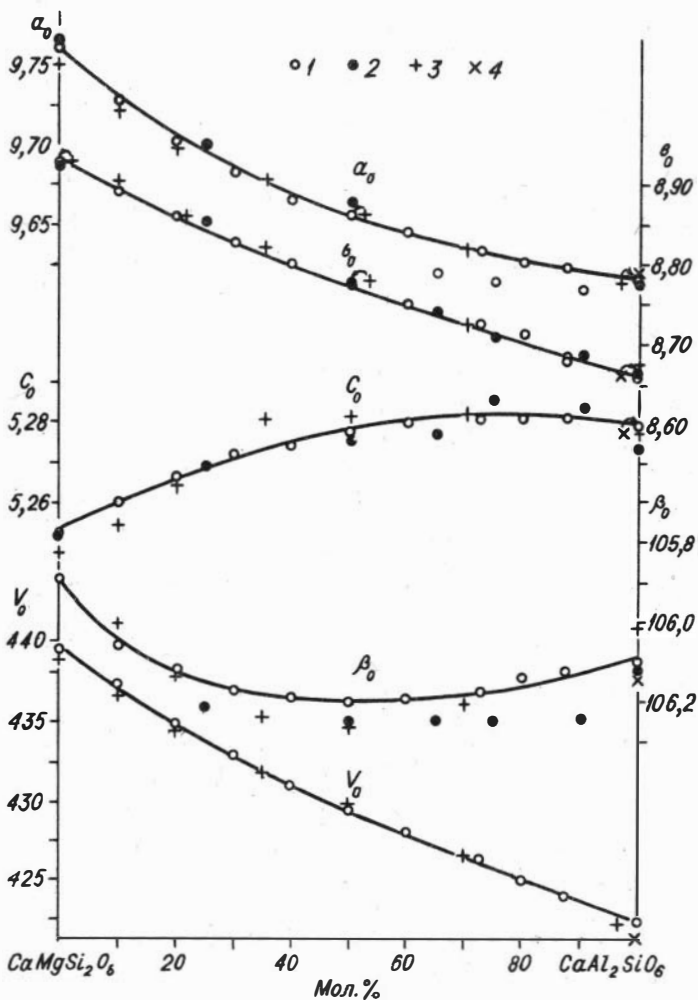


Рис. 1. Параметры элементарной ячейки клинопироксенов в сечении CaMgSi₂O₆-CaAl₂SiO₆

1 - наши данные; 2 - данные С.Кларка и др. (Clark e.a. 1962); 3 - данные Р.Ньютона и др. (Newton e.a. 1977); 4 - данные Дн.Хейса (Haas, 1966)

Наиболее непродолжительное время требуется для эксперимента, если исходное вещество состоит из фаз исследуемой ассоциации. Метастабильные и посторонние фазы сохраняются длительное время (до 10 ч при 1300°–1200°C), аморфные материалы часто растрескиваются в метастабильную ассоциацию или состав образующихся из них фаз далек от равновесного. Поэтому использование подобных веществ не дает преимуществ.

В ходе опыта состав фаз меняется сложным путем. Независимо от исходного состава на промежуточных этапах фазы могут иметь состав как с большим, так и с меньшим содержанием какого-либо компонента, чем то, которое соответствует равновесию. Такие промежуточные продукты могут длительное время сосуществовать между собой. Например, из шихты, состоящей из диоксида, гроссуляра и корунда (исходное вещество типа "Г", см. табл. I) при $T=1200^{\circ}\text{C}$ за 20 ч образуется значительно более магнезиальный гранат, чем равновесный. Наряду с ним в продуктах опытов присутствует и существенно гроссуляровый остаточный гранат. И только при удвоении длительности опыта удается добиться однородности составов и граната, и клинопироксена. Поэтому в подобных случаях в качестве критерия достижения равновесия нельзя использовать ни направление изменения состава фаз, ни интервал составов, который можно получить, используя несколько исходных веществ с разными составами фаз. Признаками равновесия могут служить только полное прекращение изменений в составе фаз при увеличении длительности опыта, получение одинаковых результатов в экспериментах с различными исходными веществами и получение однородного состава фаз.

Результаты экспериментов

Фазовая диаграмма сечения $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ при $P=30$ кбар опубликована нами ранее [4]. В области плавления она имеет вид, близкий к III типу диаграмм Розебума, несколько усложненный со стороны кальций-чермакитового клинопироксена вследствие его инконгруэнтного плавления [3]. Минимальная температура плавления (1575–1600°C) приходится на область составов 50–60 мол.% компонента $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$. Полный ряд твердых растворов клинопироксенов устойчив до температуры 1450°C, ниже ее кальций-черма-

китовый клинопироксен неустойчив, и твердые растворы клинопироксенов становятся ограниченными. Клинопироксен с максимальным содержанием компонента $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ сосуществует с гроссуляровым гранатом и корундом. Содержание компонента $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ в клинопироксене уменьшается с понижением температуры, при этом увеличивается содержание компонента $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ в сосуществующем с ним гранате.

При температурах ниже 1100°C устойчив непрерывный ряд твердых растворов гранатов серии $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [4]. Ассоциации клинопироксена с корундом в плоскости $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ - Al_2O_3 - $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ становятся невозможными, а в сечении $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ кристаллизуется мономинеральный гранат состава $\text{Pyr}_{333}\text{Gros}_{66,7}$.

Судя по характеру диаграммы в изобарических условиях, нижней по температуре границей полного ряда твердых растворов клинопироксенов является реакция $\text{CaTs} \rightleftharpoons \text{Gros} + \text{Cor}$.

Диаграмма изотермического разреза сечения при $T=1200^\circ\text{C}$ также приведена нами ранее [4]. Она делится на две части области, в которой существует непрерывный ряд твердых растворов клинопироксенов. При давлениях ниже 12 кбар клинопироксен образует ассоциации с анортитом, меллитом, шпинелью и корундом. В этой области повышение давления вызывает увеличение растворимости компонента $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ в клинопироксене, и в интервале 12-15 кбар устойчив полный ряд твердых растворов клинопироксенов. При более высоких давлениях кальций-чермакитовый клинопироксен неустойчив, и предельный клинопироксен сосуществует с гранатами и корундом. Растворимость компонента $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ в клинопироксене уменьшается с ростом давления, а содержание компонента $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ в сосуществующем с ним гранате растет. При давлении выше 32 кбар [4] в данном сечении кристаллизуется мономинеральный гранат с содержанием компонента $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 33,3 мол. %.

Состав фаз ассоциации $\text{Crx}_{\text{ss}} + \text{Gr}_{\text{ss}} + \text{Cor}$. Ассоциация $\text{Crx}_{\text{ss}} + \text{Gr}_{\text{ss}} + \text{Cor}$ устойчива в ограниченном интервале давлений 7 - 36 кбар (рис. 2). Ее верхней по температуре границей служит реакция $\text{CaTs} \rightleftharpoons \text{Gros} + \text{Cor}$ [3, 12], верхней по давлению - реакция $\text{Crx}_{\text{ss}} + \text{Cor} \rightleftharpoons \text{Gr}_{\text{ss}}$ [4], нижняя по давлению граница не исследована. Результаты экспериментов и состав фаз в этой ассоциации приведены в табл. 3-5 и на рис. 2.

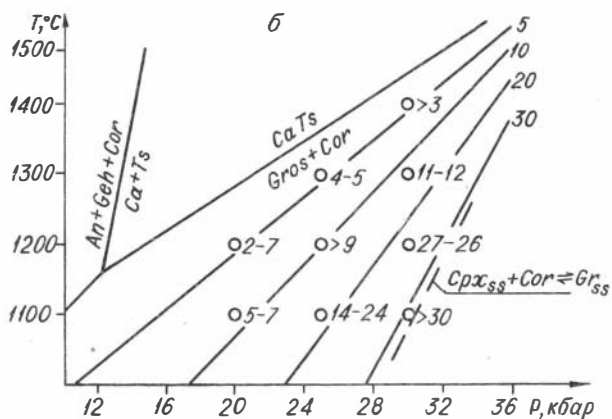
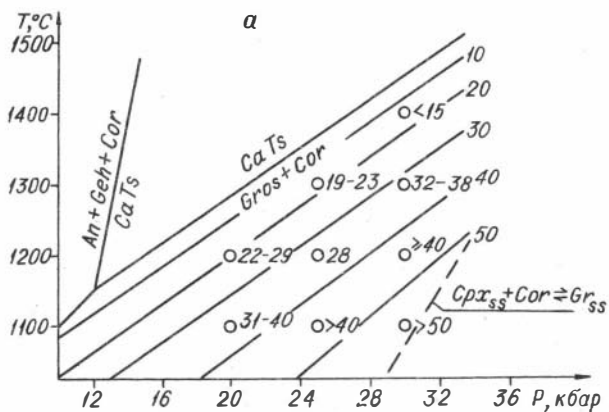


Рис. 2. Состав клинопироксена (а) и граната (б)
 в ассоциации $Cpx_{ss} + Gr_{ss} + Cor$
 Цифрами указано содержание компонента
 $CaMgSi_2O_6$ в клинопироксене и $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ в
 гранате

Клинопироксены в ассоциации $Cpx_{ss} + Gr_{ss} + Cor$ изменяют свой состав от $CaAl_2SiO_6$ до существенно диопсидового (более 50 мол. % $CaMgSi_2O_6$). Содержание компонента $CaAl_2SiO_6$ уменьшается с повышением давления и понижением температуры (см. рис. 2а).

Изотипии содержания компонента $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ проходят параллельно линии реакции $\text{CaTs} \rightleftharpoons \text{Grov} + \text{Cor}$.

Таблица 3
Условия и результаты экспериментов

№ опп-та	Условия		Исходные вещества			Результат	
	T, °C	P, кбар	τ , ч	Стехиометрия, мол.% $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$	Набор фаз	Состав клинопироксена, мол.% $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$	Состав граната, мол.% $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
I659	I400	30	7	90	A+B	85, I(10)	96,9(10)
I660	I400	30	7	95	A+B	He опр.	99,7(10)
I624	I300	30	I9	70	Г	6I,8(27)	88,8(8)
I625	I300	30	I9	70	Д	7I,2(I4)	88,8(10)
I606	I300	30	IO	70	Ж	67,2(20)	87,8(I5)
I565	I200	30	40	60	Г	6I,3(6)	73, I(4)
I566	I200	30	40	60	Д	6I,7(8)	73,6(8)
I568	I200	30	20	60	Д	58,7(8)	73,3(5)
I67I	II00	30	80	50	Д	He опр.	70,0(10)
I670	II00	30	40	60	I565	He обн.	72,6(8)
I730	I300	25	I7,5	20	Г	76,9(28)	95,7(I5)
I73I	I300	25	I7,5	20	Д	80,7(I9)	95,2(I5)
I676	I200	25	25	30	Г	72,4(I2)	9I,0(10)
I677	I200	25	25	30	Д	72,5(2I)	9I,0(I5)
I759	II00	25	55	40	Д	60,2(27)	75,6(I3)
I760	II00	25	55	30	Ж	7I,5(32)	85,5(I4)
I766	II00	20	40	40	Г	70,8(43)	93,4(7)
I767	I200	20	40	40	Д	78,4(I2)	98,5(I2)
I770	II00	20	22,5	30	Г	58,3(28)	99,5(7)
I77I	II00	20	22,5	30	Д	70,8(I9)	-
I776	II00	20	3I,5	30	I770	60,8(I3)	96,5(10)
I772	II00	20	22,5	30	Ж	70,6(26)	95,2(I5)
I777	II00	20	3I,5	30	I772	68,8(23)	93,4(8)

Состав граната (см. рис.2) изменяется от гроссулярового до существенно магнезиального. Содержание компонента $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ растет с повышением давления и понижением температуры, достигая

максимума (более 33,3 мол.%) непосредственно на линии реакции $\text{Cr}_{\text{ss}} + \text{Co} \rightleftharpoons \text{Gr}_{\text{ss}}$. Изолинии состава граната образуют веер, который плавно разворачивается между реакциями $\text{CaTs} \rightleftharpoons \text{Grov} + \text{Co}$ и $\text{Cr}_{\text{ss}} + \text{Co} \rightleftharpoons \text{Gr}_{\text{ss}}$: при этом изолинии для гроссуляровых составов практически параллельны линии реакции $\text{CaTs} \rightleftharpoons \text{Grov} + \text{Co}$, а магнетитовых - реакции $\text{Cr}_{\text{ss}} + \text{Co} \rightleftharpoons \text{Gr}_{\text{ss}}$.

Таблица 4

Параметры элементарной ячейки клинопироксенов из опытов по исследованию сечения $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6$

Номер опыта	$a_0, \text{Å}$	$b_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	$\beta_0 (^{\circ})$	$V_0, \text{Å}^3$	N
I659	9,619(3)	8,689(2)	5,280(1)	106,14(3)	423,81(14)	22
I624	9,628(6)	8,745(7)	5,275(2)	106,23(7)	426,44(28)	13
I625	9,623(4)	8,721(3)	5,281(2)	106,22(4)	425,56(18)	19
I606	9,623(5)	8,731(5)	5,276(1)	106,21(4)	425,62(18)	14
I604	9,634(2)	8,734(2)	5,282(1)	106,18(2)	426,83(10)	10
I605	9,634(2)	8,730(3)	5,282(1)	106,21(2)	426,56(11)	15
I565	9,642(2)	8,745(1)	5,282(1)	106,19(2)	427,73(9)	18
I566	9,640(2)	8,744(2)	5,280(1)	106,21(2)	427,40(11)	21
I568	9,650(2)	8,752(2)	5,278(1)	106,20(2)	428,14(10)	18
I730	9,614(6)	8,708(7)	5,276(3)	106,18(6)	424,14(24)	16
I731	9,621(5)	8,699(4)	5,280(2)	106,17(5)	434,54(23)	23
I676	9,632(3)	8,718(3)	5,282(1)	106,13(3)	426,07(14)	20
I677	9,618(6)	8,718(5)	5,280(3)	106,17(6)	425,24(26)	18
I759	9,643(7)	8,748(7)	5,251(4)	106,14(9)	427,93(37)	17
I760	9,607(8)	8,721(8)	5,270(2)	106,24(6)	423,93(24)	15
I766	9,637(7)	8,722(8)	5,282(2)	106,17(6)	426,42(28)	10
I767	9,625(3)	8,704(3)	5,283(1)	106,17(3)	425,05(14)	22
I770	9,648(4)	8,753(7)	5,275(2)	106,20(4)	427,76(25)	14
I771	9,634(5)	8,722(5)	5,283(2)	106,19(5)	426,31(23)	20
I772	9,621(5)	8,723(6)	5,276(2)	106,18(4)	425,23(22)	28
I776	9,642(4)	8,747(3)	5,278(1)	106,23(3)	427,36(18)	17
I777	9,621(5)	8,727(6)	5,278(2)	106,20(4)	425,53(21)	19

Следует отметить, что в ассоциации $\text{Cr}_{\text{ss}} + \text{Gr}_{\text{ss}} + \text{Co}$ состав твердого раствора граната не при всех условиях является пре-

дельным. Так, при давлении 30 кбар и температуре выше 1200°C в сечении $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ - $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ [4] гроссуляровый гранат содержит значительно больше компонента $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$, чем гранат ассоциации $Cr_{x_{SS}}+Gr_{SS}+Cor$. При более низких температурах поле составов ассоциации $Cr_{x_{SS}}+Gr_{SS}+Cor$ пересекает сечение $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ - $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, а состав граната в ассоциации $Cr_{x_{SS}}+Gr_{SS}+Cor$ должен совпадать с предельным составом граната в сечении $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ - $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$.

Таблица 5

Параметры элементарной ячейки гранатов из опытов
по исследованию сечения $CaMgSi_2O_6$ - $CaAl_2SiO_6$

№ опыта	$a_0, \text{Å}$	N	№ опыта	$a_0, \text{Å}$	N
I659	II,837(4)	I	I676	II,815(6)	4
I624	II,805(3)	5	I677	II,816(6)	I
I625	II,805(4)	3	I759	II,754(5)	7
I606	II,801(6)	4	I760	II,792(6)	7
I604	II,796(6)	5	I766	II,823(3)	8
I605	II,792(4)	7	I767	II,843(5)	5
I565	II,743(2)	9	I770	II,847(3)	II
I566	II,745(3)	9	I772	II,830(5)	I
I568	II,744(2)	8	I776	II,836(4)	3
I730	II,832(6)	2	I777	II,823(3)	6
I731	II,830(6)	I			

Из рассмотренного материала следует, что состав глиноземистых клинопироксенов сильно зависит от P-T-условий. В области низких давлений растворимость глиноземистого компонента $CaAl_2SiO_6$ с повышением давления растет, а при давлениях выше 10-12 кбар - уменьшается. Такое поведение твердых растворов клинопироксенов непосредственно связано с тем, что катионы алюминия занимают в структуре клинопироксена две разные позиции - с четверной и шестерной координацией. Поэтому в области давлений ниже 10-12 кбар, где клинопироксен сосуществует с фазами, содержащими катионы алюминия только в четверной координации (анортит), растворимость глиноземистого компонента растет с повыше-

нием давления. В области давлений выше 10–12 кбар, где предельный глиноземистый клинопироксен сосуществует с фазами, содержащими катионы алюминия в шестерной координации (гранат, корунд), количество компонента $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ в клинопироксене уменьшается с ростом давления.

Таким образом, вхождение катиона алюминия в две позиции в структуре клинопироксена вызывает сильную изменчивость его состава в зависимости от P–T-условий, что делает перспективным использование компонента $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ для целей геотермобарометрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Годовиков А.А., Смирнов С.А., Малиновский И.Ю. и др. Аппарат для создания давления до 40 кбар при температуре до 1700°C. – Приборы и техника эксперимента, 1971, № 6, с.159–160.

2. Дорошев А.М., Малиновский И.Ю. Верхняя по давлению граница устойчивости сапфирина. – ДАН СССР, 1974, т.219, № 4, с.959–961.

3. Дорошев А.М., Малиновский И.Ю., Калинин А.А., Сурков Н.В. Топологический анализ системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ на базе экспериментальных данных. – В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1976, с.39–45.

4. Дорошев А.М., Сурков Н.В., Туркин А.И., Калинин А.А. Исследование устойчивости гранатов и пироксенов системы $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в диапазоне давлений до 4 ГПа (40 кбар). – В кн.: Экспериментальная петрология высоких давлений. Новосибирск, 1981, с.32–50.

5. Дорошев А.М., Малиновский И.Ю., Сурков Н.В., Калинин А.А. Особенности процесса достижения равновесия между клинопироксенами и гранатами в системе $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. – В кн.: Проблемы эксперимента в твердофазной и гидротермальной аппаратуре высокого давления Под ред. И.П.Иванова, Ю.А.Литвина. М.: Наука, 1982, с.97–109.

6. Дорошев А.М., Кузнецов Г.Н. Уточнение параметров элементарной ячейки кристаллов методом наименьших квадратов. – В кн.: Физико-химические исследования минералообразующих систем. Новосибирск, 1982, с.131–141.

7. Калинин А.А., Дорошев А.М., Малиновский И.Ю. Синтез и параметры элементарной ячейки широп-гроссуляровых гранатов.- Зап.ВМО, 1981, вып.2, ч.IIО, с.163-167.

8. Boyd F.R. Garnet Peridotites and system $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. -Mineral.Soc. Am.Spec.Pap., 1970, v.3, p.63-75.

9. Clark S.R.Jr., Schairer J.F., de Neufville J. Phase relations in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6\text{-SiO}_2$ at low and high pressure. - In:Carn.Inst. Wash.Yearbook, 1962, v.61,p.59-68.

10. Chinner G.A., Schairer J.F. The join $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{-Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ and its bearing in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ at atmospheric pressure. - Amer.J.Sci., 1962, v.260, N 10, p.611-634.

11. Hays J.F. Stability and properties of the synthetic pyroxene $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$. - Amer.Miner., 1966, v.51, N 9-10,p.1524-1529.

12. Hays J.F. Lime-alumina-silica. - In.:Carn.Inst.Wash. Yearbook, 1966, v.65, p.234-299.

13. Newton R.C., Charlu T.V., Kleppa O.J. Termochemistry of high pressure garnets and clinopyroxenes in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1977, v.41, N 3,p.369-377.

14. de Neufville J., Schairer J.F. The join diopside Ca-tschermak's molecule at atmospheric pressure. - In.:Carn.Inst. wash. Yearbook, 1962, v. 61, p. 56-59.

15. Parrish W. Results or the I.U.Cr.precision lattice parameter project.- Acta Cryst., 1966, v.13, N 10, p.838-850.

16. Schairer J.F., Yoder H.S. Jr. Critical planes and flow sheet for a portion of the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ having petrological application. - In.:Carn.Inst. Wash. Yearbook, 1970, v.63, p.202-214.

ФАЗОВЫЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ $MgSiO_3-CaSiO_3-Al_2O_3$
 В ОБЛАСТИ ЛИКВИДУСА ПРИ $P=30$ КБАР

Экспериментальное исследование как природных, так и модельных систем приобретает все большее значение для понимания условий образования пород, слагающих верхнюю мантию, и построения на этой основе теоретических моделей. Однако вследствие недостаточности данных однозначно ответить на вопрос о составе верхней мантии пока нельзя. Одной из основных задач экспериментальной петрологии является моделирование процессов плавления с целью выяснения происхождения магматических пород, что в сочетании с геофизическими и геохимическими методами исследования в конечном счете должно дать ответ о минералогическом и химическом составе глубинных зон Земли.

Петрология располагает большим экспериментальным материалом по устойчивости минералов и минеральных ассоциаций в широком диапазоне P - T -условий. На основе этих данных, а также данных, полученных при исследовании природных объектов, составлены представления о возможном фазовом составе верхней мантии, исследованы некоторые взаимоотношения базальтовых магм и их отношение к мантийным источникам вещества [5,7,19,23]. Однако изучение закономерностей плавления при высоких давлениях носит не систематический характер - в основном определены фазовые соотношения в отдельных сечениях или плавление конкретных составов. С другой стороны, выяснение процессов образования природных минеральных ассоциаций невозможно без определения фазовых взаимоотношений в более простых искусственных системах.

Для экспериментального исследования весьма перспективна четверная система $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$, поскольку она наиболее полно моделирует природные парагенезисы основных и ультраосновных пород. В петрологическом отношении интересно выяснить фазовые взаимоотношения пироп-гроссуляровых гранатов с орто- и клинопироксенами, форстеритом, корундом, шпинелью и другими фазами (эклогиты, лерцолиты, гросспидиты и т.п.). Большинство этих фаз и их твердые растворы расположены в плоскости $MgSiO_3-CaSiO_3-$

Al_2O_3 . По своему положению в тетраэдре $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ плоскость треугольника $En-Wo-Cor$ играет исключительно важную роль, отделяя минеральные ассоциации, содержащие оливин (перидотиты) и недосыщенные кремнекислотой, от минеральных ассоциаций, обогащенных ею. Гранат-пироксеновые ассоциации (эклогиты, гроспидиты) расположены непосредственно в плоскости данного треугольника. Отсюда вполне понятно стремление исследователей выяснить характер фазовых взаимоотношений в системе $En-Wo-Cor$ не только в твердофазной области, но и в области плавления в широком диапазоне P-T-условий.

Субсолидусные фазовые соотношения в этой системе при $T=1200^{\circ}C$ и $P=30$ кбар, образующие приемлемую модель гранат-пироксеновых ассоциаций, находимых в гранатовых лерцолитах, эклогитах и подобных ксенолитах кимберлитов, впервые изучены Бойдом [9]. Исследованы также бинарные и псевдобинарные краевые системы и сечения внутри треугольника составов $MgSiO_3-CaSiO_3-Al_2O_3$, включая и область плавления, такие как $En-Pyr$ при $P=30$ кбар [8], $En-Di$ при 20 и 30 кбар [12,13], $En-Wo$ при 20 кбар [17], $Pyr-Di$ при 30 кбар [9], $Pyr-Gro$ при 1 атм и давлении воды 10 кбар [10,22] и некоторые другие. Отличительной чертой фазовых взаимоотношений в данной плоскости является наличие широкого ряда твердых растворов пироп-гроссуляровых гранатов и глиноземсодержащих клинопироксенов. Нами проведены исследования по устойчивости гранатов ряда $Mg_3Al_2Si_3O_{12}-Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ и клинопироксенов ряда $CaMgSi_2O_6-CaAl_2SiO_6$ при давлении 30 кбар в интервале температур $1000-1700^{\circ}C$ [3], что позволяет получить дополнительную информацию для области ликвидуса в плоскости треугольника $En-Wo-Cor$. Целью данной работы является анализ фазовых взаимоотношений в области плавления в системе $MgSiO_3-CaSiO_3-Al_2O_3$ при $P=30$ кбар на базе известных экспериментальных данных.

Рассмотрим особенности плавления в краевых образующих системах.

Сечение $En-Cor$. На рис. 1,а представлен участок поверхности ликвидуса системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ по данным [4]. Наблюдается следующая последовательность полей первичной кристаллизации из расплава от энстатита к корунду: энстатит, пироп, шпинель, корунд. При этом состав пироба находится вне поля его первичной кристаллизации, т.е. при данном давлении пироп плавится инконг-

руэнтно с образованием шпинели и жидкости.

Сечение Wo-Cor. Интересующий нас участок поверхности ликвидуса системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ приведен на рис. 1, б. По данным работы [1], от волластонита к корунду имеем следующую последовательность полей первичной кристаллизации из расплава: волластонит (Wo I-II) - гроссуляр - Ca - молекула Чермака - корунд. При этом гроссуляр, как показано ранее [1,3], плавится конгруэнтно, а Ca-молекула Чермака - инконгруэнтно с образованием корунда и жидкости.

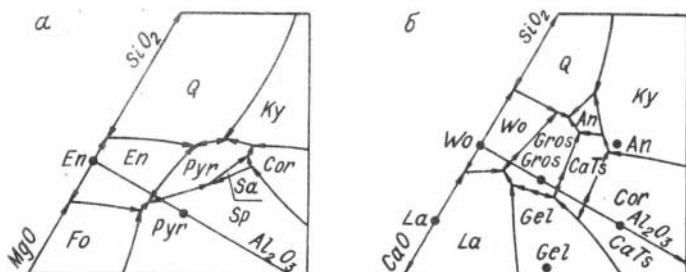


Рис. 1. Участки поверхности ликвидуса систем $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (а), по данным [4] и $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (б), по данным [1,3]

Сечение En-Wo. Судя по данным работ [12,17], при $P=30$ кбар будет наблюдаться следующая последовательность полей первичной кристаллизации: ортопироксен - пижонитовый клинопироксен - диопсидовый клинопироксен и волластонит (I-II). Фазы данного сечения, кроме пижонита, плавятся конгруэнтно. Плавление пижонита происходит в узком температурном интервале с образованием ортопироксена и жидкости.

Плоскость En-Wo-Cor. Субсолидусные фазовые взаимоотношения в данной плоскости при температуре 1450°C представлены на рис. 2, а. При этой температуре клинопироксены характеризуются полной смесимостью в направлении $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6$, а также значительной растворимостью в диопсиде компонентов $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ и Mg-молекулы Чермака ($\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$). Взаимная растворимость пироп-гроссуляровых гранатов уменьшается с ростом температуры [3], и разрыв смесимости составляет 62 мол.%. При данной температуре сосуществуют гранаты состава PyrGross_{30} и PyrGross_{92} мол.%.

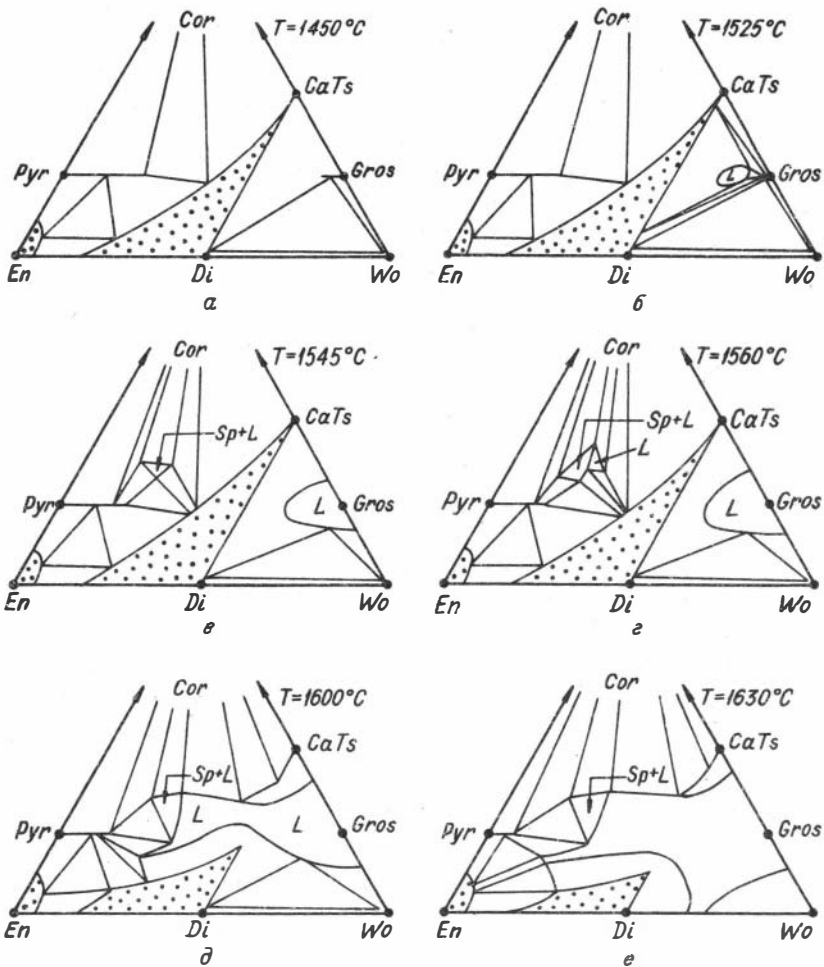


Рис. 2. Изотермические сечения системы $MgSiO_3-CaSiO_3-Al_2O_3$ при $P=30$ кбар

В области плавления в треугольнике $MgSiO_3-CaSiO_3-Al_2O_3$ при $P=30$ кбар экспериментально обоснованы следующие реакции (табл. I).

Зарождение и эволюция жидкости в плоскости треугольника $En-Wo-Cor$ проиллюстрирована на изотермических сечениях, пост-

роенных для интервала температур 1525–1630°C (см.рис.2,б–е). Для высококальциевой части в сечении пироп–гроссуляр при температуре 1475±25°C экспериментально зафиксирована реакция эвтектического типа $Gros_{ss} + Crx_{ss} \rightarrow L$ [3]. Гранат в этой реакции отвечает предельному при данной температуре гранату Pyr $Gros$ 92 мол.%. Состав жидкости соответствует по стехиометрии гранату Pyr $Gros$ 85±5 мол.%. Таким образом, на поверхности ликвидуса для данной части треугольника составов $En-Wo-Cor$ существует максимум, по обе стороны от которого имеются две точки минимума. Сосуществующими фазами в одной являются гранат, клинопироксен, волластонит, в другой – гранат, клинопироксен. Возможен вариант расположения точки тройной эвтектики на линии пироп–гроссуляровых гранатов. В этом случае сохраняется эвтектоидный характер реакции I (см.табл. I).

Таблица I

Экспериментально обоснованные моновариантные реакции
плавления при P=30 кбар

№ по- пор.	Реакция	T°, C	Источник
1	$Gros_{ss} + Crx_{ss} \rightarrow L$	1475 ±25	Дорошев и др., 1981
2	$Pyr_{ss} + Crx_{ss} + Cor \rightarrow Sp + L$	1535 ±15	Там же
3	$Di_{ss} + CaTs_{ss} \rightarrow L$	1585 ±15	Там же
4	$Di_{ss} + Wo_{ss} \rightarrow L$	≤ 1625	Экстраполяция данных Куширо, 1964
5	$Pyr_{ss} + Crx_{ss} \rightarrow Opx_{ss} + L$	1625 ±15	О Хара, Иодер, 1967
6	$CaTs \rightarrow Cor + L$	1690	Дорошев и др., 1981
7	$Pyr \rightarrow Sp + L$	1700	Дорошев, Малиновский, 1975

На рис. 2, в представлено изотермическое сечение системы при T=1545°C. В высококальциевой области наблюдается дальнейшее расширение поля жидкости и при 1540°C происходит полное плавление гроссуляра [1]. В магниальной области при 1535°C в сечении пироп–гроссуляр экспериментально зафиксирована реакция $Pyr_{ss} + Crx_{ss} + Cor \rightarrow Sp + L$ [3]. Появление шпинели свидетельствует о том, что состав образующейся в результате данной реакции жидкости не лежит в плоскости треугольника фаз $En-Wo-Cor$. Таким образом,

поле $Sp+L$ является следом пересечения коннод шпинель-жидкость с плоскостью $MgSiO_3-CaSiO_3-Al_2O_3$. При этом оно должно располагаться, исходя из полученных нами экспериментальных данных, выше линии гранатов, поскольку в противном случае мы должны были бы иметь в сечении гранатов вместо поля $Pyx_{SS}+Crx_{SS}+Sp+L$ поле без клинопироксена, но с корундом. Такое положение поля $Sp + L$ находится также в соответствии с данными М.О'Хара и Г.Йодера [19]. С повышением температуры область расплава, появившаяся в тетраэдре $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ в результате вышеуказанной реакции, расширяется, и при $1550^\circ C$ жидкость выходит на плоскость треугольника фаз $En-Wo-Cor$, что находит свое отражение в появлении поля $Crx_{SS} + L$ в сечении гранатов. При дальнейшем повышении температуры наблюдается увеличение полей жидкости как в кальциевой, так и в магниальной частях тройной системы с одновременным увеличением области $Sp + L$.

Таким образом, в сечении $En-Wo-Cor$ существует два поля жидкости - высококальциевой и магниальной, положение которых обуславливается наличием непрерывной серии твердых растворов клинопироксенов ряда $Di-CaTs$. При температуре $1575^\circ C$ происходит плавление клинопироксенов данного ряда по реакции $Di_{SS} + CaTs_{SS} \rightarrow L$, а состав образующейся жидкости отвечает по стехиометрии клинопироксену $DiCaTs$ 60 мол. %[3]. При дальнейшем повышении температуры происходит объединение двух полей жидкости (см.рис.2 д),

Ранее установлено, что плавление в системе $CaMgSi_2O_6 - CaSiO_3$ при нормальном давлении начинается при $T=1356^\circ C$ по реакции эвтектического типа $Di_{SS} + Wo_{SS} \rightarrow L$ [21]. Увеличение давления до 20 кбар не изменяет характер реакции, но повышает температуру начала плавления до $1535^\circ C$ [13]. Линейная экстраполяция этих данных позволила нам установить, что при условии сохранения вида реакции плавление в сечении $Di-Wo$ при давлении 30 кбар будет начинаться при температуре не выше $1625^\circ C$. При дальнейшем изменении характера фазовых взаимоотношений в высококальциевой области системы $En-Wo-Cor$ волластонит полностью переходит в расплав при температуре $1660^\circ C$ [17]. Последующее увеличение температуры приводит к уменьшению клинопироксеновых твердых растворов в направлении $CaMgSi_2O_6-CaAl_2SiO_6$ вследствие их интенсивного плавления, и при $T=1690^\circ C$ происходит инконгруэнтное плавление Ca - молекулы Чермака по реакции $CaTs \rightarrow Cor + L$ [3].

Анализ фазовых взаимоотношений в магнезиальной области при температурах выше 1600°C (рис. 2, д, е) опирается в основном на исследование М.О.Хара и Г.Йодера сечения $\text{Di}-\text{Fyr}$ при $P=30$ кбар [19]. На рис. 2, д представлено изотермическое сечение тройной системы при $T=1600^{\circ}\text{C}$. Поле жидкости узким клином начинает проникать в область между пироповыми и клинопироксеновыми твердыми растворами. Вследствие этого уменьшается поле ассоциации $\text{Gar}_{\text{ss}} + \text{Crx}_{\text{ss}}$. При $T=1625^{\circ}\text{C}$ в сечении $\text{Di}-\text{Fyr}$ экспериментально зафиксирована реакция $\text{Fyr}_{\text{ss}} + \text{Crx}_{\text{ss}} \rightarrow \text{Orx}_{\text{ss}} + \text{L}$ (см. рис. 2, д), приводящая к полному исчезновению поля эклогитовой ассоциации. Плавление пироба происходит инконгруэнтно при 1700°C с образованием ассоциации $\text{Sp} + \text{L}$ (см. табл. I), которая, в свою очередь, полностью переходит в жидкость при 1735°C . При построении изотермических сечений мы не рассматривали поле устойчивости безжелезистого пжонита, зафиксированное при исследовании сечения $\text{MgSiO}_3-\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ при высоком давлении [14, 15], что в данном случае не оказывает существенного влияния на принципиальный характер плавления в системе $\text{En}-\text{Wo}-\text{Cor}$.

На основании вышеизложенного заметим, что плавление в треугольнике составов $\text{En}-\text{Wo}-\text{Cor}$ представляется довольно сложным явлением и его рассмотрение выходит за рамки данной системы. По характеру фазовых взаимоотношений в области ликвидуса ее можно разделить на две части. В высококальциевой области (со стороны гроссуляра и волластонита) они просты и полностью описываются данной трехкомпонентной системой. Фазовые соотношения в магнезиальной области (со стороны пироба и энстатита) могут быть представлены лишь четверной системой $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, поскольку появление шпинели свидетельствует о том, что состав образующейся жидкости не лежит в плоскости треугольника фаз $\text{En}-\text{Wo}-\text{Cor}$. Появление этих двух областей вызвано существованием непрерывного ряда клинопироксеновых твердых растворов $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$, который служит своеобразной температурной границей раздела. Он выполняет свои функции вплоть до 1585°C , когда происходит плавление клинопироксенов и объединение двух полей жидкости в системе $\text{MgSiO}_3-\text{CaSiO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Установлено, что плавление ассоциации гроссулярового граната с клинопироксеном, аналогичной гроспидитам, начинается на $150-200^{\circ}\text{C}$ ниже плавления гранат-пироксеновой ассоциации, соот-

ветствующей обычным эклогитам. Это служит дополнительным доказательством правомерности выделения гроспидитовой субфации верхней мантии; для образования которой, по данным Н.В.Соболева и др. [6], необходимы давления порядка 20–30 кбар. Можно предположить, что ее образование связано с наиболее поздними этапами эволюционирования магматических расплавов и требует наличия значительного количества первоначальной жидкости.

Полученные нами экспериментальные данные по плавлению в системах Pyr-Gros и Di-CaTs существенно дополнили сведения по фазовым взаимоотношениям в области ликвидуса для треугольника составов $\text{MgSiO}_3\text{-CaSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, что позволило проследить и обосновать фактическим материалом не только зарождение и эволюцию жидкости в данной тройной системе, но и построить для нее схему поверхности ликвидуса и полей первичной кристаллизации фаз (рис.3)

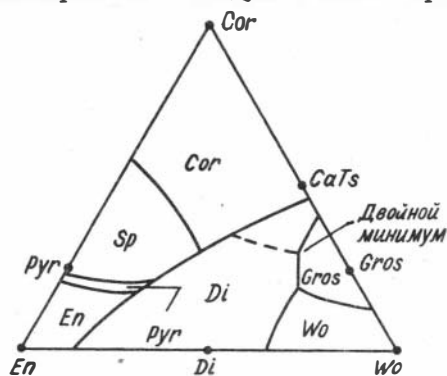


Рис.3. Схема поверхности ликвидуса и полей первичной кристаллизации фаз системы $\text{MgSiO}_3\text{-CaSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Штрихом на рисунке показан двойной минимум на поверхности ликвидуса клинопироксенов ряда Di-CaTs . В работе [4] представлена поверхность ликвидуса системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при различных давлениях. В ней показано, что при давлении 30 кбар (см.рис.1,а) в сечении En-Pyr соприкосновение границ полей первичной кристаллизации энстатита и шпинели невозможно. Приведено доказательство единственно возможного варианта, заключающееся в том, что прохождение этого сечения возможно только через поля первичной кристаллизации шпинели, пироба и энстатита. М.О'Хара и Г.Йодер установили, что в сечении Pyr-Di при $P=30$ кбар поля первичной кристаллизации шпинели и ортопироксена разделены полем кристаллизации пиропового граната [19]. При исследовании сечения Pyr-Gros на поверхности ликвидуса поле кристаллизации пиропового граната нами не зафиксировано: наблюдается следующая последовательность полей

первичной кристаллизации от пироба к гроссуляру: шпинель-клино-пироксен-гроссуляровый гранат [3]. Таким образом, область кристаллизации пиропового граната в системе $En-Wo-Cor$ при $P=30$ кбар расположена ниже сечения пироп-гроссуляр и пересекает конноды $Pyg-En$ и $Pyg-Di$. Кроме того, она не должна соприкасаться с областью первичной кристаллизации корунда, которая находится выше сечения гранатов и пересекает конноду $Di-CaTs$ в области состава $DiCaTs$ 87 мол.% [19].

Поле существования шпинели с жидкостью ограничено областью составов, приуроченных к пиропу. На поверхности ликвидуса она зафиксирована при давлении 30 кбар в сечениях $Pyg-Di$ [19] и $Pyg-Gros$ [3]. Предыдущими исследованиями показано, что с повышением давления в системе $En-Wo-Cor$ происходит уменьшение поля первичной кристаллизации шпинели с одновременным увеличением поля кристаллизации граната [11,18]. Поле форстерита исчезает при давлении ниже 30 кбар [16]. Повышение давления до 36-37 кбар вызывает конгруэнтное плавление пироба [2], шпинель исчезает с поверхности ликвидуса сечения $MgSiO_3-CaSiO_3-Al_2O_3$, а фазовые взаимоотношения при любых температурах описываются данной трехкомпонентной системой. Таким образом, при давлениях выше 36-37 кбар вся плоскость треугольника составов $En-Wo-Cor$ будет представлять собой термический барьер, препятствующий в четверной системе $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ возможности эволюции недо-сыщенных кремнеземом расплавов путем кристаллизационной дифференциации или частичного плавления в область составов, насыщенных кремнеземом.

Установленные закономерности являются хорошей базой для выяснения особенностей плавления в более сложных системах и, в частности, в четверной системе $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$. Однако дальнейшие исследования требуют знания состава образующихся жидкостей, что имеет большое значение для всех рассуждений о происхождении магматических пород и, несомненно, заслуживает пристального внимания исследователей.

ЛИТЕРАТУРА

И. Доросhev А.М., Малиновокий И.Ю., Калинин А.А., Сурков Н.В. Топологический анализ системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ на базе экспери-

ментальных данных. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1976, с.39-45.

2. Дорошев А.М., Малиновский И.Ю. Начало границы плавления пиропа. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1975, с. 101-103.

3. Дорошев А.М., Сурков Н.В., Калинин А.А., Туркин А.И. Исследование устойчивости гранатов и пироксенов системы $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ в диапазоне давлений до 4 ГПа (40 кбар). - В кн.: Экспериментальная петрология высоких давлений. Новосибирск, 1981, с. 32-50.

4. Дорошев А.М. Исследование систем $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ и $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ в связи с петрологией верхней мантии. Автореф. канд. дис. Новосибирск, 1975. 28с.

5. Рингвуд А.Е. Состав и петрология мантии Земли. М.: Недра, 1981, 583с.

6. Соболев Н.В., Зюзин Н.И., Кузнецова И.К. Непрерывный ряд пироп-гроссуляровых гранатов в гроспидитах. - Докл. АН СССР, 1966, т. 167, № 4, с.902-905.

7. Йодер Х. Образование базальтовой магмы. М.: Мир, 1979.

8. Boyd F.R., England J.L. The system En-Pyr. - In.: Carn. Inst. Wash. Yearbook, 1964, p.157-161.

9. Boyd F.R. Garnet peridotites and the system $CaSiO_3-MgSiO_3-Al_2O_3$. - Min. Soc. Amer. Spec. Par., 1970, v.3, p.63-75.

10. Chinner G.A., Schairer J.F. The join "grossularite" - "pyrope" at atmospheric pressure and its bearing on the system $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$. - Am. J. Sci., 1962, v.260, p.611-634.

11. Davis B.T.S. The system diopside-forsterite-pyrope at 40 kilobars. - In.: Carn. Inst. Wash. Yearbook, 1964, v.63, p.165-171.

12. Davis B.T.S., Boyd F.R. The join $Mg_2Si_2O_6-CaMgSi_2O_6$ at 30 kilobars pressure and its application to pyroxenes from kimberlites. - J. Geophys. Res., 1966, v.71, N 14, p.3567.

13. Kushiro I. The system diopside-forsterite-enstatite at 20 kilobars. - In.: Carn. Inst. Wash. Yearbook, 1964, v.63, p.101-108.

14. Kushiro I. Synthesis and stability at iron-free pigeonite in the system $MgSiO_3-CaMgSi_2O_6$ at high pressures. In.: Carn. Inst. Wash. Yearbook, 1969, v.67, p.80-83.

15. Kushiro I., Yoder H.S., Stability field of iron-free pigeonite in the system $MgSiO_3$ - $CaMgSi_2O_6$. - In.:Carn. Inst. Wash. Yearbook, 1970, v.68, p.226-229.
16. Kushiro I. Compositions of magmas formed by partial zone melting of the earth's upper mantle. - J.Geophys. Res.,1968, v.73, p.619-634.
17. Kushiro I. Wollastonite-pseudowollastonite inversion.- In.:Carn. Inst.Wash.Yearbook, 1964, v.63, p.83-84.
18. Kushiro I., Yoder H.S. Formation of eclogite from garnet lherzolite: liquids relations in a portion of the system $MgSiO_3$ - $CaSiO_3$ - Al_2O_3 at high pressures. - In.:Carn.Inst.Wash. Yearbook, 1974, v.73, p.266-269.
19. O'Hara M.J.,Yoder H.S. Formation and fractionation of basic magmas at high pressures.- Scott.J.Geol.,1967, v.3, p.1, p.67-117.
20. Ringwood A.E. Composition of the crust and upper mantle. - In:P.J.Hart., ed. The earth's crust and upper mantle.Geophys.Mongr., Am.Geophys.Union, 1969,v.13, p.1-17.
21. Schirer J.F., Bowen N.L. - Am.J.Sci.,1942,v.240, N 10, p.730.
22. Yoder H.S., Chinner G.A. Grossularite-pyrope-water system at 10000 bars. - In.:Carn.Inst.Wash.Yearbook, 1960, v.59, p.78-81.
23. Yoder H.S.,Tilley C.E. Origin of basalt magmas,an experimental study of natural and synthetic rock system.- J.Petrol., 1962,v.3, p.342-532.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ
КОЭСИТА В КВАРЦ ПРИ ДАВЛЕНИИ 20 КБАР.

Значительная часть природных ассоциаций представляет собой неравновесные при нормальных условиях системы, существующие метастабильно исключительно из-за ничтожно малых скоростей реакции. Невозможность большинства реакций связана в первую очередь с трудностью зародышеобразования новых фаз. Но даже при существовании зародышей низкие температуры и очень малые скорости диффузии в твердых телах, несмотря на значительные временные выдержки, не приводят к ощутимым скоростям превращений. В связи с этим при анализе таких природных ассоциаций кинетические аспекты исключаются и принимается, что существующие фазовые взаимоотношения отражают равновесное состояние в момент образования, и никаких изменений до настоящего времени это состояние не претерпело.

Такой подход правомерен, однако не во всех случаях, поскольку существуют метастабильные природные системы, в которых процессы стабилизации идут со значительными скоростями. Часто это реакции, характеризующиеся небольшими структурными перестройками (аллотропные и полиморфные превращения), где стадия нуклеации значительно облегчена, а диффузия не нужна или имеет локальный характер. Кинетические аспекты имеют также значение для систем, стабильных в области высоких термодинамических параметров, поскольку переход в метастабильное состояние с низкими термодинамическими параметрами представляет определенную трудность. Это обусловлено тем, что в системе, медленно переходящей в метастабильное поле при высоких температурах, успевают произойти процессы стабилизации, поэтому метастабильная закалка возможна только при режиме резкого понижения температуры, что может реализоваться не всегда.

Данная ситуация хорошо иллюстрируется на примере фаз высоких давлений коэсита и стишовита, которые встречаются достаточно редко и, в основном, в импактных породах некоторых метеоритных кратеров [22]. В работах показано [15,20,22], что наличие этих минералов контролируется не только условиями образования

импактитов по температуре и давлению, но и другими факторами — подстилающими породами, их теплопроводностью, сжимаемостью, температурными зонами кратера и т.п. Все эти факторы обуславливают характер постгенерационного термодинамического режима, при котором коэсит и стшиовит могли быть полностью или частично сохранены. Обнаружение коэсита в виде включений в алмазах [4] и в мантийных кианитовых эклогитах кимберлитовых трубок [21] тоже указывает на специфичность условий, приведших к метастабильной закалке коэсита (а в первом случае и самого алмаза). Поэтому очевидно, что экспериментальные исследования закономерностей превращения минералов вне поля устойчивости позволяют наложить граничные условия при общем реконструктивном анализе термодинамического режима процессов, приводящих к метастабильному сохранению данных фаз.

В настоящей работе исследованы кинетические закономерности превращения коэсита в кварц в сухой системе при давлении 20 кбар и диапазоне температур 400–1100°C. Наиболее детально кинетика превращения изучена при 700, 800, 830 и 875°C. Исследование проведено с использованием предварительно синтезированного и химически очищенного коэсита.

Техника и методика эксперимента. Экспериментальная часть работы, включающая получение исходного материала (коэсита) и опыты по его разложению, проведена на двухступенчатом многопуансонном аппарате высокого давления типа "разрезной куб" и аппарате высокого давления типа "поршень-цилиндр".

Техническое описание аппарата "разрезной куб" и общая методика работы на установке достаточно подробно изложены в литературе [3]. Конструкция использованной кубической рабочей ячейки с ребром 23 мм стандартна. Образец, обернутый в платиновую фольгу, помещали в графитовый трубчатый нагреватель \varnothing 11 мм и изолировали от него тальковой втулкой. Температуру измеряли PtRh 30/6 термопарой, которую располагали с внешней стороны нагревателя. Калибровку по давлению осуществляли непосредственно в каждом опыте по изменению электросопротивления реперных веществ — В1 (25,5 кбар) и PbSe (40 кбар).

Кинетические исследования проведены на аппарате высокого давления типа "поршень-цилиндр", методика постановки экспериментов на котором приведена в работе [1]. Конструкция нагрева-

тельной ячейки и данные по определению температурных градиентов в ней описаны А.И. Туркиным (см. статью в наст. сб.). Отличительной особенностью данной ячейки является то, что все детали из необожженного талька для обезвоживания ячейки и снижения внутреннего трения заменены на детали из прессованного NaCl [6, 18]. Калибровку давления проводили по кварц-коэситовому переходу при $T=1000^\circ\text{C}$ и по VI (25,5 кбар). Контроль за температурой, которую задавали и регулировали высокоточным регулятором ВРТ-3, производился с помощью Pt-PtRh10 термопары. Закалку осуществляли выключением напряжения на нагревателе, при этом за 2-3 с, температура падала до 100°C , а затем в течение 5-7 с снижалась до комнатной. В качестве контейнеров для образцов использовали платиновые ампулы, герметизируемые с помощью электросварки. Непосредственно перед экспериментом нагревательную ячейку в собранном виде прокаливали при 200°C в течение 1,5 ч.

Методика приготовления исходных материалов. Первоначально попытались получить мономинеральный коэсит на аппарате "поршень-цилиндр" при низких параметрах: $P=30$ кбар и $T=475-775^\circ\text{C}$ при выдержках 5 ч. Синтез проводили с использованием аморфного SiO_2 марки ОСЧ 12-4. В некоторых экспериментах применяли добавки затравок коэсита (~ 10 вес.%) и дистиллированной воды (до 10-15 вес.%). В результате во всех экспериментах мономинеральный коэсит не получен, хотя в присутствии затравок синтез проходил значительно лучше, чем без них. Это связано, по-видимому, с тем, что эксперименты проводились при низких температурах и в области, близкой к линии равновесия кварц - коэсит, а в этом случае, даже в присутствии воды и затравочных кристаллов, необходимы значительно большие экспериментальные выдержки.

Поэтому для получения необходимого количества коэсита был использован аппарат высокого давления типа "разрезной куб", рассчитанный на более высокие давления. В данном случае параметры синтеза составили: $P=40-50$ кбар и $T=940-1400^\circ\text{C}$ при продолжительности 1-4,5 ч. В результате экспериментов при этих условиях получен практически мономинеральный коэсит. Рентгенографически другие фазы не зафиксированы.

Особое внимание в работе обращено на чистоту исходного материала, поэтому полученный коэсит был подвергнут химической очистке от возможных примесей: платины (материал контейнера),

графита (материал нагревателя), материала ячейки и кварца. Была установлена следующая последовательность химической обработки: а) очистка в ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$) от платины кипячением в течение 3 ч; б) обработка горячей HF для удаления остатков аморфного SiO_2 , возможного кварца, силикатов в течение 2,5 ч; в) термическая обработка состава при 500°C для удаления графита в течение 3 ч. После каждой стадии проводили оптический контроль за очисткой. В конце процесса состав не содержал никаких посторонних фаз и примесей, зерна были прозрачными, чистыми, границы зерен не корродированы. Перед последней операцией составы насыпали в платиновые ампулы, которые сразу же после отжига заваривали.

Поскольку при кинетических исследованиях немаловажное значение имеет величина зерна исследуемых фаз, то перед химической обработкой было проведено калибрование полученного коэсита по размеру зерен. Для этой цели коэсит, полученный в разных опытах, тщательно перемешивали с одновременным измельчением в твердосплавной ступке. При этом происходило выравнивание состава по размеру частиц. В результате был получен достаточно однородный исходный материал с размером частиц 5–15 мкм.

Методика количественного анализа. Для количественного определения содержания фаз при исследовании использована методика порошкового рентгенографического анализа бинарных систем со свободными от наложения аналитическими рефлексам [2]. Съемку порошковых рентгенограмм проводили на дифрактометре "ДРОН-1,5" на фильтрованном медном излучении. Все эталонные смеси и образцы анализировали при стандартном режиме съемки с вращением образца в плоскости держателя кюветы (6 об/мин). Скорость вращения счетчика гониометра составляла $1/2$ град/мин, а скорость движения ленты самописца – 1 см/мин.

Для n -фазной системы с несомещенными аналитическими отражениями общее выражение, определяющее зависимость интегральной интенсивности дифракционного пика, имеет вид [2] :

$$\sum_{i=1}^n \beta_i C_i - \beta_i C_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^n C_i = 1 ; i = 1, 2, \dots (n-1) \quad (I)$$

Отсюда следует, что массовая концентрация любой i фазы (C_i) анализируемой n -фазной системы записывается следующим образом:

$$C_i = \frac{1}{1 + \sum_{r \neq i}^n \frac{S_{ri}}{\beta_{ri}}}$$

Здесь $S_{ri} = J_r/J_i$ - отношение интенсивностей дифракционных пиков фаз r и i ; $\beta_{ri} = \beta_r/\beta_i = (K_r/K_i)(\rho_i/\rho_r)$, где (ρ_i/ρ_r) - отношение плотностей фаз, а (K_r/K_i) - отношение постоянных для данных фаз и данных экспериментальных условий коэффициентов. Для случая двухфазной системы выражение (I) упрощается:

$$S_{12} \beta_2 C_2 - \beta_1 C_1 = 0$$

$$C_1 + C_2 = 1$$

Тогда концентрация одной из фаз равна:

$$C_1 = \frac{S_{12}}{S_{12} + \beta_{12}} \quad (2)$$

где $S_{12} = J_1/J_2$ и $\beta_{12} = \beta_1/\beta_2$.

Для определения неизвестной постоянной β_{12} достаточно приготовить и снять одну эталонную смесь. Однако предпочтительнее построение эмпирической зависимости по нескольким точкам, поскольку при наличии значительного эффекта микропоглощения возможны большие ошибки при анализе. Для выбора оптимального режима измельчения анализируемых смесей исследована зависимость флуктуаций интенсивности аналитических рефлексов неподвижного образца при поворотах кюветы от среднего размера зерна [2]. При размерах частиц не более 1-4 мкм найдено, что величины флуктуаций интенсивности не превышали общих ошибок определения содержания фаз, а вращение образца в собственной плоскости еще в несколько раз снижало указанные величины.

Построенная по эталонным смесям зависимость отношения J_{co}/J_Q от содержания кварца в смеси приведена на рис. I. В качестве аналитических рефлексов выбраны отражения максимальной интенсивности у обеих фаз: у кварца $J_Q = J_{(101)}$ ($d_{(101)} = 3,343 \text{ \AA}$) и интегрального отражения у коэсита $J_{co} = J_{(002), (\bar{2}21), (040)}$ ($d_{(002)} = 3,107 \text{ \AA}$; $d_{(\bar{2}21)} = 3,100 \text{ \AA}$; $d_{(040)} = 3,082 \text{ \AA}$). Полученная экспериментальная зависимость достаточно близка к теоретической (2), следовательно, методика препарирования образца и

режим съемки приемлемы для анализа и удовлетворяют условиям, при которых эффект микропоглощения незначителен. Рассчитанный коэффициент β_{12} в выражении (2) равен $\beta_{\text{Co}/\text{Q}} = 0,751$ ($\beta_{\text{Q}/\text{Co}} = 1,332$). Средняя ошибка количественного определения фаз в экспериментах составляла 1,5–2 вес. %.

Кинетика реакций в твердой фазе. Теоретический анализ твердофазных реакций, в частности, полиморфных превращений, основывается на общих положениях кинетики нуклеации и роста. При этом, исходя из специфичности данного класса реакций, делается ряд допущений.

Наиболее приемлем в данном случае геометрический подход, при котором зародыши новой фазы представляются в виде увеличивающихся с постоянной радиальной скоростью сферических областей. При этом в работах [8–10] предположено, что объемная нуклеация имеет место параллельно с ростом уже существующих ничтожно малых центров новой фазы, а границы зерен являются непроходимыми для растущих зародышей и препятствуют их росту. На основе экспериментального материала в работе [13] сделано иное предположение: нуклеация в твердофазных реакциях преимущественно связана с границами зерен и эти границы не оказывают сопротивления растущим областям. Это утверждение с некоторыми дополнениями поддержано в работе [16]. При этом подчеркнута, что такое допущение является лучшим приближением к реальной ситуации, поскольку даже если поверхность зерен останавливает рост зародыша, то нуклеация с другой стороны будет значительно усилена.

Кинетические кривые обычно имеют сигмоидную форму. Связано это с тем, что на начальном этапе реакция контролируется только процессом зародышеобразования, и основная часть продукта образуется за счет появления новых зародышей, что обуславливает

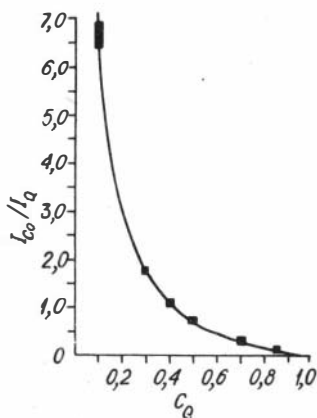


Рис. 1. Калибровочная зависимость содержания кварца в бинарной смеси коэзит-кварц от величины отношения интенсивностей аналитических рефлексов фаз

постепенное начальное увеличение скорости реакции. Затем наступает насыщение в процессе нуклеации, т.е. ситуация, когда большая часть элементов, на которых происходит зародышеобразование, уже использована. В этом случае рост имеющихся зародышей является определяющим фактором в процессе реакции. Некоторое замедление реакции на конечном этапе происходит. В результате того, что растущие области сталкиваются, и их рост по поверхности контакта прекращается, вызывая уменьшение эффективной скорости процесса в целом.

В работах [8-10, 13] выведена аналитическая форма, которая достаточно хорошо описывает экспериментальные кинетические зависимости:

$$\chi(t) = 1 - \exp(-Kt^n), \quad (3)$$

где $\chi(t)$ - весовая или объемная доля продукта реакции; K - константа скорости реакции; n - константа, зависящая от механизма нуклеации и роста (порядок реакции).

В общем случае выделены следующие типы элементов, на которых происходит зародышеобразование новой фазы: углы зерен (нульмерные элементы), ребра (одномерные), грани (двумерные) и объемная (трехмерная) нуклеация. Реально мы имеем дело с преобладанием какого-либо одного типа зародышеобразования, остальные же типы вносят незначительный вклад в общую скорость нуклеации. А при насыщении мест зародышеобразования основного типа происходит автоматическое насыщение мест зародышеобразования более низкой размерности. Доминирующий тип нуклеации определяет вид кинетического уравнения. Так, для реакций с преобладающей нуклеацией на границах зерен после насыщения кинетическое уравнение имеет вид:

$$\chi(t) = 1 - \exp(-2SGt), \quad (4)$$

где G - линейная скорость роста; S - площадь поверхности зерен на единичный объем. Предполагается, что скорость роста постоянна в течение всего процесса $G_x = G_y = G_z = \text{const}$.

Аналогичные уравнения для реакций с зародышеобразованием на линейных элементах (ребрах) и точечных элементах (вершинах):

$$\chi(t) = 1 - \exp(-\pi LG^2 t^2) \quad \text{и} \quad \chi(t) = 1 - \exp(-\frac{4\pi}{3} CG^3 t^3),$$

где L и C - общая длина линейных и количество точечных элементов на единичный объем соответственно. Если насыщение мест

зародышеобразования не наступило, т.е. при достаточно малых временных выдержках или низких скоростях нуклеации, кинетическое уравнение не зависит от преобладающего типа нуклеации и принимает следующую форму:

$$x(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} N G^3 t^4\right), \quad (5)$$

где N – суммарная скорость нуклеации по всем элементам. Этим же уравнением описываются реакции с объемным зародышеобразованием при установившихся скоростях нуклеации.

Для большинства гетерогенных реакций полиморфных превращений [11, 12, 16] скорости нуклеации обычно таковы, что насыщение элементов, на которых доминирует зародышеобразование, происходит за очень короткие промежутки времени и на ранних стадиях реакции (до образования 1% продукта), поэтому на кинетических зависимостях данный период остается за пределами экспериментальных выдержек.

Необходимо также подчеркнуть, что описанные процессы не во всех случаях строго подчиняются приведенным выше закономерностям, поскольку скорость нуклеации N в элементарном объеме и скорость роста G не всегда постоянны, а зависят от времени, пространственных координат и других факторов. Р.Кунзлер и Г.Гуделл [16] при интерпретации кинетических зависимостей арагонит-кальцитового перехода с изменяющимися значениями n также указывали, что эта величина в уравнении (3) является не только следствием преобладающего типа нуклеации и роста, но и зависит от относительных вкладов различных типов нуклеации.

Экспериментальные результаты и их обработка. Кинетика полиморфного превращения коэсит → кварц изучена нами при $P=20$ кбар и $T=700, 800, 830$ и 875°C . Полученные кинетические зависимости приведены на рис. 2.

Высокотемпературные кривые, на которых реакция прослежена до полного завершения, имеют сигмоидную форму, при более низких температурах мы имеем лишь пологие, начальные участки кривых. Очевидно, что скорость перехода коэсита в кварц достаточно сильно зависит от температуры. В исследованном температурном интервале реакция проходит полностью при максимальной температуре (875°C) за 2–3 ч, а минимальной (700°C) лишь на несколько процентов за 30 ч. Для полного перехода коэсита в кварц при более высоких температурах требуется значительно меньше времени: при

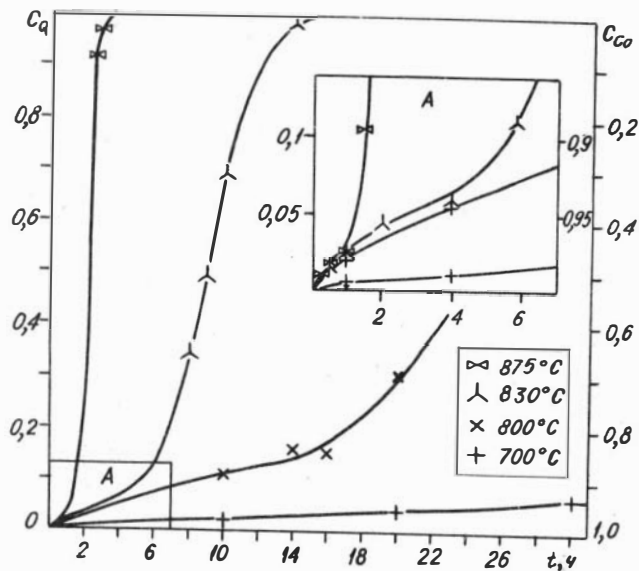


Рис. 2. Зависимость массовой доли кварца C_Q и коэсита C_{Co} от времени t при различных температурах и давлении 20 кбар

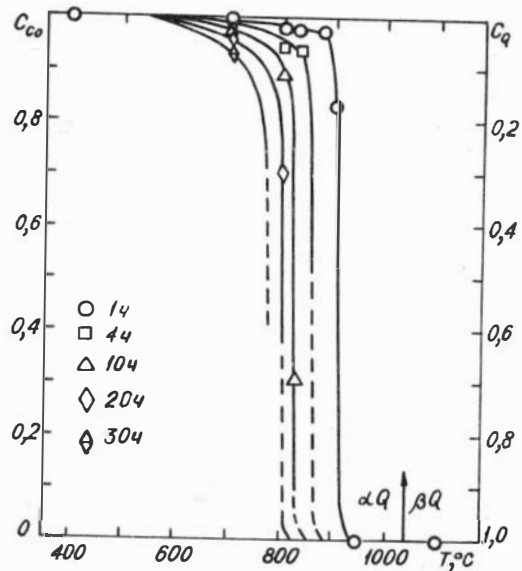


Рис. 3. Зависимость массовой доли коэсита C_{Co} и кварца C_Q от температуры при различной длительности экспериментов

$T=950^{\circ}\text{C}$ меньше 1 ч, а при $T=1100^{\circ}\text{C}$ (в поле стабильности β - кварца) меньше 0,25 ч. Для более наглядной демонстрации влияния температуры экспериментальные данные были нанесены на график $C_Q - T^{\circ}\text{C}$ в виде изохрон различных экспериментальных выдержек (рис. 3). Видно, что все изохроны, как для малых выдержек, так и для больших, очень крутопадают. При смещении изохрон в более низкотемпературную область с приближением к линии равновесия кварц-коэзит реакция резко замедляется. В этом же направлении происходит выполаживание кривых в верхней части и естественно расширение интервала температур, в котором за данное время реакция проходит полностью.

Анализ полученных экспериментальных данных на основе уравнения (3) сводится к следующему. Данное уравнение было приведено к виду

$$\ln \ln [1/(1-C_Q)] = \ln K + n \ln t. \quad (6)$$

При графическом изображении результатов в координатах $\ln \ln [1/(1-C_Q)] - \ln t$ должны получиться прямые линии, тангенс угла наклона которых равен n , а величина, отсеченная данной прямой по вертикальной оси, равна $\ln K$.

Полученные графики в указанных координатах приведены на рис. 4.

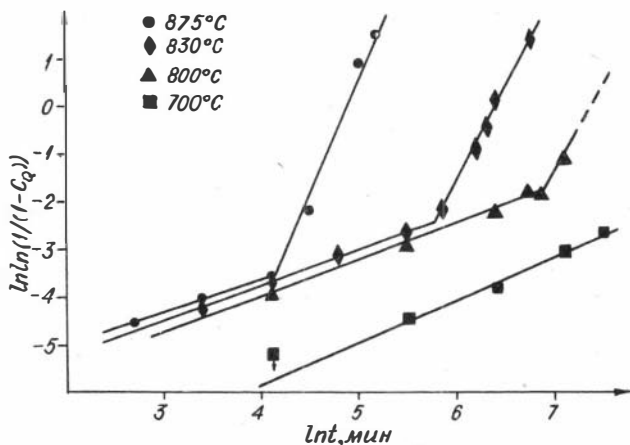


Рис. 4. Зависимость величины $\ln \ln [1/(1-C_Q)]$ от $\ln t$ при различных температурах

Зависимости для всех температур характеризуются близкими значениями углов наклона в начальной их части. Для температуры 700°C он сохраняется на всем исследованном интервале, а для более высокотемпературных зависимостей при достижении определенных точек прямые достаточно резко его меняют. С повышением температуры данное изменение наступает на более ранних стадиях реакции. Приводим рассчитанные значения величин n а также величины логарифмов констант скорости для всех температур:

$T, ^\circ\text{C}$	n	$\ln K$	$T, ^\circ\text{C}$	n	$\ln K$	$T, ^\circ\text{C}$	n	$\ln K$
700	0,905	-13,168	830	0,745	-9,787	875	0,750	-9,747
800	0,773	-10,206	830	4,138	-43,279	875	4,583	-41,255

Из полученных значений констант скорости реакции трудно точно определить энергию активации. Поэтому оценки данных величин сделаны из предположения, что зависимость констант скорости реакции от температуры подчиняется соотношению Аррениуса и энергия активации не является функцией температуры. В результате для начальной стадии процесса ($n \sim 1$) энергия активации лежит в пределах $E_{\text{акт}} = 55,4 - 61,4$ ккал/моль, а после возрастания порядка реакции ($n \sim 4$) $E_{\text{акт}} = 105 - 120$ ккал/моль.

Обсуждение результатов. Основной структуры как коэсита, так и кварца является тетраэдрическая группа из атомов кислорода, вследствие чего обе модификации характеризуются четверной ионной координацией относительно атома кремния. Средние размеры связей в тетраэдрах обеих модификаций различаются незначительно [7,19,23]. Поэтому в структурном отношении полиморфный переход коэсит \rightarrow кварц может быть представлен как неполная перестройка с понижением плотности и повышением симметрии, причем это связано с изменениями не в первой координационной сфере кремния, а в дальнем его окружении.

Анализ экспериментальных данных показывает, что механизм превращения коэсита в кварц в изобарических условиях достаточно сложен и не полностью однозначен для различных температур. Кинетические кривые на начальных стадиях реакции имеют сходный характер, а соответствующие им зависимости (см. рис.4) представлены примерно параллельными прямыми, мало отличающимися по величине n . Отсюда следует, что превращение коэсита в кварц протекает по одному степенному закону, не меняющемуся в данных

пределах реакции. Зависимости $sl \sim 1$ в уравнении (3) характеризуют реакцию с преобладающим зародышеобразованием на границах зерен в стадии, контролируемой процессами роста уже существующих зародышей. Отклонение величины n от единицы, по-видимому, является следствием ограниченности объема экспериментальных образцов. При кинетических исследованиях полиморфных превращений GeO_2 (α - кварцевая \rightarrow рутилоподобная форма) [12] и $CaCO_3$ (кальцит \rightarrow арагонит) [11] также отмечено некоторое отклонение n от целочисленных значений.

Достаточно резкое увеличение наклона линий (рис.4) на определенных стадиях реакции, по-видимому, является следствием изменений в механизме реакции при данных температурах. С понижением температуры это изменение происходит на более поздних стадиях. А при $700^\circ C$ в исследованных пределах реакции резкого увеличения скорости не наблюдается. Внешние факторы, прежде всего негидростатичность создаваемого давления в твердофазной ячейке, не является причиной данных изменений, поскольку при более низких температурах ($700^\circ C$), когда градиенты по давлению не могут быть меньшими, мы не наблюдаем подобных изменений. Следовательно, причина должна быть связана с особенностями превращения коэсита в кварц при высоких давлениях.

Поскольку на начальной стадии реакции доминируют процессы зародышеобразования на границах зерен, а затем происходит разрастание трансформированных зон внутрь, то по мере течения реакции в центральной коэситовой части зерна (вследствие существования объемного эффекта перехода) будут возникать внутренние неравномерные напряжения. Естественное следствие таких напряжений - повышение дислокационной плотности структуры, приводящее к значительному снижению энергии активации процесса зародышеобразования в объеме зерен коэсита.

Для оценки порядка величин напряжений можно использовать расчет дополнительного давления в зависимости от доли образовавшегося кварца ($x(t)$), предполагая, что объем зерна не меняется в течение всей реакции и создаваемое в частицах давление (P_x) гидростатично [16]. В этом случае данное соотношение не зависит от объема исходного зерна и имеет вид:

$$P_x = \frac{[R-1] \cdot C_a}{\alpha_{co} [1-C_a] + \alpha_a \cdot R \cdot C_a}, \quad (7)$$

где α_q и α_{co} - коэффициенты сжимаемости кварца и коэсита, а R - отношение их мольных объемов.

Подставляя в выражение (7) значение $R = 1,116$, определенное с учетом данных по сжимаемости и термическому расширению фаз и величины $\alpha_{co} = 10,416 \cdot 10^{-4} \text{кбар}^{-1}$, $\alpha_q = 26,534 \cdot 10^{-4} \text{кбар}^{-1}$ [5], получаем, что теоретическая максимальная величина давления при $C_q = 1$ равна $P = 39,2$ кбар. Возрастание давления в частично трансформированных зернах по мере прохождения реакции достаточно резкое. Так, при $C_q = 0,05$ $P_x = 5$ кбар, а при трансформации 20% коэсита $P_x = 16$ кбар. Данный эффект в случае выполнения оговоренных выше условий может привести к стабилизации оставшейся части коэсита вследствие повышения давления. Именно таким образом было объяснено в работе [16] замедление полиморфного перехода некоторых видов арагонита в кальцит.

Однако реально в частично трансформированных зернах коэсита внутренние напряжения всегда неравномерны, и объем зерен не остается постоянным в течение реакции. В этом случае наличие таких напряжений вследствие увеличения числа структурных дефектов способствует нуклеации и росту новой фазы в объеме коэситовых зерен, т.е. ускоряет процесс трансформации. Величина структурных напряжений в коэсите определяется совокупностью многих факторов: формой частиц, анизотропностью их сжимаемости, скоростью реакции, скоростью частичной релаксации напряжений и т.п. Но при этом сделанные выше расчеты показывают, что внутренние стрессовые напряжения в неполностью трансформированных зернах могут достигать существенных величин. А значением температуры задается некоторый критический уровень напряжения и дефектов в структуре коэсита, повышение которого приводит к смене одного доминирующего в реакции механизма другим.

На указанных стадиях кинетические зависимости реакции соответствуют уравнению (3) с величиной, близкой к 4. Это уравнение описывает кинетику реакций в стадии ненасыщенной нуклеации при установившихся или возрастающих скоростях зародышеобразования. Поэтому логично заключить, что на данной ступени в реакции по указанным выше причинам становятся доминирующими процессы ненасыщенной нуклеации и роста в объеме коэситовых зерен.

Из оцененных величин $E_{\text{акт}}(n \sim 1) = 55-61$ ккал/моль и $E_{\text{акт}}(n \sim 4) = 105-120$ ккал/моль следует, что с энергетической точки зрения для активации этого процесса необходима дополнительная

энергия, которая, по-видимому, и складывается из энергии напряжений и дефектов кристаллической структуры.

При исследовании особенностей механизма полиморфного превращения коэсита в кварц при атмосферном давлении отмечено, что трансформация коэсита в менее плотные модификации происходит через промежуточную аморфизованную фазу, в которой имеет место только ближний порядок взаимодействия в пределах первой координационной сферы [15]. О возможности прямого перехода коэсита в кварц при высоких давлениях сообщено в работе [17].

При рентгенографическом исследовании продуктов экспериментов нами не зафиксировано никаких фаз кроме коэсита и кварца. Оптический анализ образцов был несколько затруднен из-за их мелкой дисперсности. Однако следует указать, что и микроскопическое исследование не обнаружило фазы, отличающейся по оптическим свойствам от коэсита и кварца.

В общем случае фаза, которая может рассматриваться как промежуточная для любых реакций в твердом состоянии, существует на реакционной поверхности раздела. Реально эта поверхность представляет собой переходную зону между исходным материалом и продуктом реакции. И эта зона, где происходит существенная перестройка кристаллической упаковки, сопровождающаяся перемещением некоторого числа атомов или молекул, в толщину может не превышать нескольких атомов радиусов. Глубина переходной зоны, естественно, определяется соотношением скоростей двух процессов — разрушением старой структуры и образованием новой фазы. Поэтому понятно, что в отдельных случаях определение данной фазы очень затруднено [20].

Поскольку в сухой системе переход коэсита в менее плотные модификации происходит через промежуточную малоупорядоченную фазу, а при высоких давлениях данная фаза не отмечается, то логично заключить, что повышение давления резко сокращает время жизни и долю промежуточной фазы по сравнению с общей массой реагентов.

Таким образом, полученные нами экспериментальные результаты позволили выявить особенности механизма и количественно охарактеризовать скорость полиморфного превращения метастабильного коэсита в стабильный кварц при высоком давлении в зависимости от температуры.

В заключение авторы выражают благодарность В.Е.Санникову за методическую помощь при проведении синтеза коэсита и А.М.Дорошеву за ценные теоретические замечания в процессе работы и обсуждения, а также при написании данной статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Годовиков А.А., Малиновский И.Ю., Ран Э.Н. и др. Установка высокого давления усилием 500 тонн (УВД-500). - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1969-1970 гг.). Новосибирск, 1971, с. 151-156.

2. Зевин Л.С., Завьялова Л.Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. М.: Недра, 1974, 29с.

3. Ран Э.Н., Малиновский И.Ю. Кубический двухступенчатый аппарат с гидростатическим приводом. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1974-1975г). Новосибирск, 1975, с. 149-154.

4. Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Коптиль В.И. и др. Включения коэсита, граната и омфациита в якутских алмазах - первая находка парагенезиса коэсита. - Докл.АН СССР, 1976, т.230, № 6, с. 1442-1444.

5. Справочник физических констант горных пород. Под ред. С.П.Кларка. М.: Мир, 1969, 543с.

6. Akella J. Quartz coesite transition and the comparative friction measurements in piston-cylinder apparatus using talk-alsimag-glass (TAG) and NaCl high-pressure cells. - N. Jb. Miner. Mh., 1979, N 5, p. 217-224.

7. Araki T., Zoltai T. Refinement of a coesite structure. - Z. Kristallogr., 1969, Bd. 129, s. 381-387.

8. Avrami M. Kinetics of phase change I. - J. Chem. Phys., 1939, N 7, p. 1103-1112.

9. Avrami M. Kinetics of phase change II. - J. Chem. Phys., 1940, N 8, p. 212-224.

10. Avrami M. Kinetics of phase change III. - J. Chem. Phys., 1941, N 9, p. 177-184.

11. Brar N.S., Schloessin H.H. Effects of pressure, temperature, and grain size on the kinetics of calcite→aragonite transformation. - *Can.J. Earth Sci.*, 1979, v.16, N 7, p.1402-1418
12. Brar N.S., Schloessin H.H. The kinetics of the GeO_2 (α - quartz)→ (rutile) transformation under high pressure.- *High Temp.-High Pressures*, 1981, v.13, p.313-320.
13. Cahn J.W. The kinetics of grain boundary nucleated reactions. - *Acta Met.*, 1956, v. 4, N 4-6, p.449-459.
14. Christian J.W. The theory of transformation in metals and alloys (second edition). Part I, Oxford: Pergamon Press, 1975, p. 525-548.
15. Dachille F., Zeto R., Roy R. Coesite and stishovite: stepwise reversal transformations.- *Science*, 1963, v.140, p.991-993.
16. Kunzler R.H., Goodell H.G. The aragonite-calcite transformation: a problem in the kinetics of a solid-solid reaction. - *Amer.J. Sci.*, 1970, v. 269, N 4, p. 360-391.
17. Livshits L.D., Larionov L.V., Delitsin J.S., Petrov V.P., Svintitskikh V.E. On the possibility of direct coesite-quartz transformation at high pressure. - *High Temp.-High Pressures*, 1972, v. 4, p. 311-316.
18. Mirwald P.W., Massone H.-J. The low-high quartz and quartz-coesite transition to 40 kbar between 600° and 1600° C and some reconnaissance data on the effect of NaAlO_2 component on the low quartz-coesite transition.- *J.Geophys.Res.*, 1980, v. 85, N 12B, p. 6983-6990.
19. Page Y., Donnay G. Refinement of the crystal structure of lowquartz. - *Acta crystallogr.*, 1976, v. 32, N 8B, p. 2456-2459.
20. Skinner B.J., Fahey J.J. Observations on the inversion of stishovite to silica glass. - *J.Geophys. Res.*, 1963, v. 68, N 19, p.5595-5604.
21. Smyth J.R., Hattion C.J. A coesite-sanidine grosspyrite from the Roberts Victor kimberlite. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1977, v. 34, p. 284-290.
22. Stöffler D. Coesite and stishovite in shocked crystalline rocks. - *J. Geophys. Res.*, 1971, v. 76, N 23, p. 5474-5488.

23. Zoltai T., Burger M.J. The crystal structure of coesite, the dense, high-pressure form of silica.- Z. Kristallogr., 1959, Bd. 111, s.129-141.

И.И.Федоров, В.М.Сонин, А.И.Чепуров,
В.Е.Санников

К ВОПРОСУ О СИНТЕЗЕ АЛМАЗА В ПРИСУТСТВИИ Mn, Ni -КАТАЛИЗАТОРА

Сплав марганца с никелем широко используется для получения искусственных алмазов. Это обусловлено значительной растворимостью углерода в расплавах марганца и никеля, относительно невысокой температурой плавления Mn, Ni - "эвтектического" сплава, способностью этих металлов катализировать превращение графита в алмаз.

В литературе имеется много данных по экспериментальному изучению синтеза алмаза из графита в присутствии Mn и Ni [I-4, 6, 10, II, 13, 16, 23, 25]. Установлено, что в Mn, Ni - расплавах для превращения значительного количества графита в алмаз в поле термодинамической устойчивости алмаза требуется менее 1 мин [I, 2, 23]. Для выделения углерода в свободном состоянии необходимо, чтобы в системе $Mn-Ni-C$ его содержалось более 30 ат. % [II, 23]. На рис. I представлены данные ряда исследователей по синтезу алмаза в этой системе. Длительность опытов и содержание углерода в образцах были достаточными для образования алмаза. Сравнение P-T-параметров и результатов опытов показывает противоречивость данных (например, [I, 2, 4 и II]). Температуры многих опытов, в которых отмечается синтез алмаза ниже температуры плавления Mn, Ni - "эвтектического" [I-4, II] сплава ([9]; см. рис. I, кривая I).

Обычно считается, что достаточным условием для образования алмаза в системе графит (в избытке) - металл (катализатор) является плавление металла в области термодинамической устойчивости алмаза. Эта область ограничена линией равновесия графит -

Исходными веществами служили графит марки ОСЧ и "эвтектический" Mn, Ni — сплав с содержанием Mn и Ni 60 и 40 вес. % соответственно. Ампула из обожженного талька (полезный объем $\sim 0,5 \text{ см}^3$) заполнялась чередующимися слоями из спрессованного графита и Mn, Ni — сплава. В отдельных случаях использовали спрессованную смесь порошков графита и металлического сплава. Содержание графита в образцах составляло 50–60 ат. %.

В опытах по изучению влияния добавок Cu и Pb на особенности синтеза алмаза в системе $Mn-Ni-C$ исходный сплав был приготовлен из 70 вес. % Mn, Ni — "эвтектического" сплава и 30 вес. % Cu . Свинец добавляли в ампулы в виде прослоек между графитом и Mn, Ni — сплавом. Содержание его составляло около 50 вес. % от общего количества металла. В опыты с добавками Cu и Pb ставили контрольный образец Mn, Ni — сплава с графитом (без добавок), отделенный от основного образца прокладкой из обожженного талька толщиной около 0,5 мм. С обеих сторон от тальковой прокладки располагали графитовые шайбы. Такая сборка надежно изолировала друг от друга разные части ампулы в процессе опыта. Относительное содержание углерода в системе было такое же, как в опытах без добавок Cu и Pb . Анализ продуктов контрольной части ампулы позволял делать более обоснованные выводы о $P-T$ -параметрах синтеза в изучаемом образце. Длительность опытов составляла 5 мин. В конце опыта образец закачивали выключением напряжения при постоянном давлении.

Синтезированные образцы изучали под бинокляром и в шлифе под микроскопом в отраженном свете. Для выделения отдельных фаз образцы обрабатывали последовательно HCl и $HClO_4$. После обработки HCl металл растворялся, а карбид, графит и алмаз, если они присутствовали в образце, оставались. При этом кристаллы карбида приобретали коричневый или желтый цвет, легко рассыпались, а их рентгенограмма не давала четких рефлексов, что является, по-видимому, следствием частичного разложения карбида под действием HCl . После обработки образцов $HClO_4$ растворялись все фазы за исключением алмаза. Содержание Mn и Ni в карбиде и металле, не обработанных кислотами, изучали на рентгеновском микроанализаторе "ЖХА-5А" с использованием в качестве стандартов металлических Mn и Ni .

Распределение температур в рабочей ячейке

Данные о температурах в образцах получены путем экспериментального изучения распределения температур в рабочей ячейке. Распределение температур в образце изучено методом "блуждающих" термопар, устанавливаемых в различных точках рабочей ячейки. Одна из термопар являлась "эталонной" и монтировалась в определенной точке ячейки: в первой серии экспериментов снаружи нагревателя, во второй - внутри. Разность показаний термопар свидетельствовала о разнице в температурах между этими точками.

Расстояние между спаями термопар измеряли до и после опытов. Поскольку определяли разницу температур, то поправки на давление и другие факторы не вводили. Оценивалась лишь случайная погрешность в показаниях термопар в зависимости от неконтролируемых факторов, например, изменения геометрии термопары и нагревательного элемента в результате деформации рабочей ячейки. Для этого при стандартном изготовлении и сборке рабочей

ячейки в центральной зоне нагрева - теля по его диаметру устанавливали две термопары (рис. 2), изолированные от нагревателя слоем слюды. Результаты экспериментов свидетельствуют о различии в показаниях термопар, установленных с разных сторон нагревателя в одной температурной зоне (рис.3). С возрастанием температуры на нагревателе до 1200°C разница в показа-

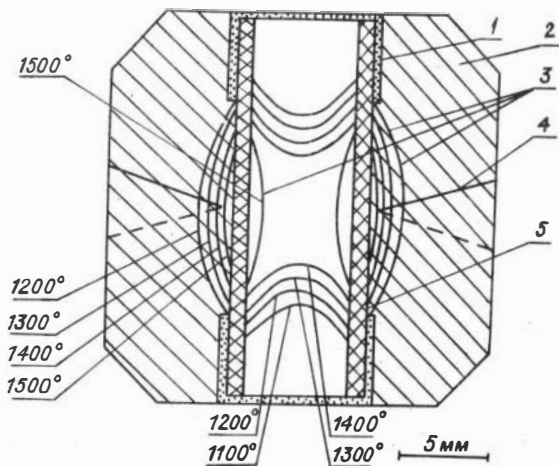


Рис. 2. Распределение температур в ячейке высокого давления

1 - токовводы; 2 - тальковый контейнер;
3 - изотермы; 4 - термопары; 5 - графитовый нагреватель

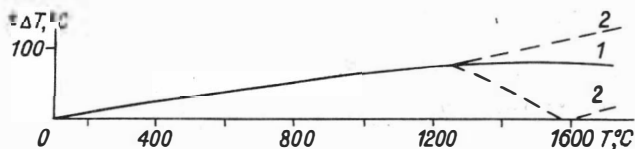


Рис. 3. Зависимость разности показаний (ΔT) двух диаметрально установленных термопар от температуры на нагревателе (T)
 1 - среднее значение; 2 - отклонения от среднего значения

ниях термопар растет и обычно достигает $50-120^{\circ}\text{C}$. При более высоких температурах ($1200-1500^{\circ}\text{C}$) изменение в показаниях термопар более сложно. В отдельных опытах разница в их показаниях достигает 180°C , в других уменьшается либо сохраняется постоянной. Уменьшившись до нуля, эта разница, как правило, начинает увеличиваться, но знак меняется, т.е. та термопара, которая показывала более высокую температуру, показывает более низкую. Вероятно, причиной этого являются реакционные превращения талька и слюды, а также перераспределение давления в ячейке при нагревании и как следствие - ее деформация. Таким образом, неопределенность в показаниях термопар, установленная при высоких температурах и давлениях, достигает максимальной величины около 180°C , а среднее значение 80°C , т.е. погрешность за счет неконтролируемых факторов близка к $\pm 40^{\circ}\text{C}$.

В этой связи интерес представляет уменьшение разброса в показаниях термопар, устанавливаемых в одной температурной зоне. Очевидно, увеличение толщины стенки графитового нагревателя уменьшает разброс в показаниях термопар, так как уменьшается относительное влияние деформации ячейки. Кроме того, увеличение сечения нагревателя (как следствие, повышение его мощности) приводит к увеличению потока тепла и уменьшению температурного градиента в участке спая термопары. В серии экспериментов с целью оптимизации размеров нагревателя использовали графитовые трубчатые нагреватели различного сечения. При увеличении толщины стенки нагревателя распределение температур становится более равномерным. Так, при толщине стенки нагревателя $1,4$ мм разброс в показаниях термопар не превышал 20°C (рис. 4). Вместе

с тем увеличение толщины стенки нагревателя приводит к уменьшению полезного объема, возрастанию подаваемой мощности и тем самым перегреву пуансонов.

Характер распределения температурных зон в тальке рабочей ячейки отчетливо устанавливается по реакционным зонам, возникающим при высоких Р-Т-параметрах. Из рис.2 видно, что снаружи нагревателя изотермы изогнуты, причем отмечается крутой изгиб (соответственно больший температурный градиент) по торцам нагревателя. Более сложное распределение температур в рабочей зоне нагревательного элемента (внутри графитовой трубки). С возрастанием температуры разница в показаниях двух термопар, установленных по оси нагревателя в центре и к торцу (рис.2) увеличивается незначительно (рис.5), но при удалении термопары от центра более чем на 3 мм разница температур резко возрастает. Наблюдаемый изгиб изотерм позволил ограничить "безградиентную" зону внутри нагревательного элемента. При высоких Р-Т-параметрах длина ее по оси нагревателя около 6 мм. Полученное распределение температур в рабочей ячейке позволило в опытах по изучению особенностей синтеза алмаза

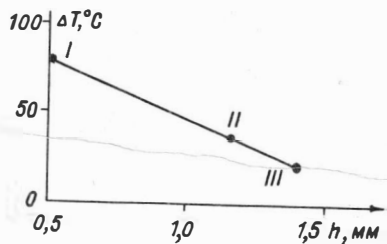


Рис.4. Разность показаний (ΔT) двух диаметрально установленных термопар в зависимости от толщины стенки нагревателя (h) I — среднее значение по шести опытам; II — по двум опытам; III — по трем опытам

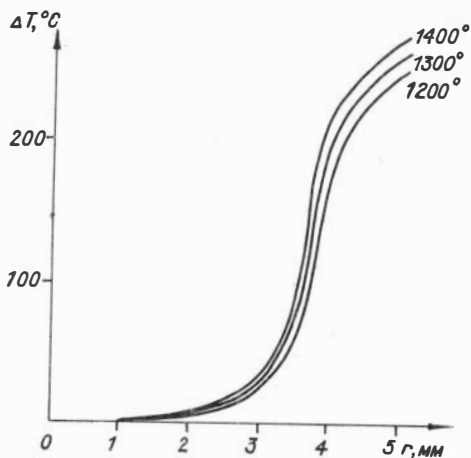


Рис.5. Изменение температуры (ΔT) по оси нагревателя в зависимости от расстояния (r) до центра

выбирать размеры и положение образца в ампуле таким образом, чтобы он целиком находился в "безградиентной" зоне. Это дало возможность более детально и надежно изучить характер фазовых изменений в системе $Mn-Ni-C$ при высоких давлениях в зависимости от температуры.

Синтез в системе $Mn_{0,6}Ni_{0,4}-C$

На основании нескольких десятков опытов построена диаграмма полей образования фаз в системе $Mn_{0,6}Ni_{0,4}-C$ (рис.6). На этой диаграмме выделены четыре области. В образцах, полученных в наиболее низкотемпературной области I, присутствуют неплавленый металл и исходный графит. В нетравленном шлифе, изготовленном из Mn, Ni -сплава (контактировавшего в опыте с графитом) в отраженном свете не наблюдается отдельных фаз, шлиф выглядит однородно, если не считать встречающихся пленок окисления металла. В области II происходит образование карбида и перекристаллизованного металла. Карбид присутствует как в форме крупных призматических кристаллов размером до 1-2 мм с гексагональным сечением, так и в виде мелких удлиненных зерен. Граница между областями I и II отвечает линии плавления металла. Алмаз в области II не образуется, хотя является термодинамически стабильной фазой. Поле синтеза алмаза III ограничено равновесием гра-

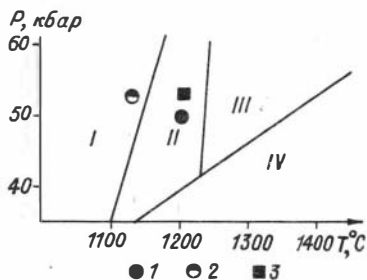


Рис.6. Поля образования фаз в системе $Mn_{0,6}Ni_{0,4}$ - графит при высоких P-T-параметрах

I - неплавленый металл и исходный графит; II - поле образования карбида (K) и перекристаллизованного металла (Me); III - поле синтеза алмаза + K + Me; IV - образование перекристаллизованного графита + K + Me. I-3 - опыты с добавками Cu (1,2) и Pb (3) (двойные ампулы); I,3 - образование карбида в обеих частях ампулы; 2 - неплавленый металл в контрольной части ампулы и образование карбида в образце с Cu

фит — алмаз и линией II/Ш, расположенной значительно выше по температуре линии плавления Mn,Ni — сплава. Совместно с алмазом (так же как с графитом в области IV) присутствуют карбид и перекристаллизованный металл. При послойном заполнении ампулы кристаллы карбида наблюдались только в слое металла, а кристаллы алмаза образовывались, как правило, на границе графит — металл и нередко замещали весь графит в слое.

Микрозондирование состава карбида и перекристаллизованного металла из опыта, в котором синтезирован алмаз, показало, что перекристаллизованный металл обогащен никелем по сравнению с исходным сплавом (вес.%):

Фаза	Mn	Ni	Mn+Ni	100-(Mn+Ni)
Карбид	87,9	3,2	91,1	8,9
— " —	86,5	5,1	91,6	8,4
— " —	88,0	3,7	91,7	8,3
Металл	46,2	53,5	99,7	0,3
— " —	46,6	53,1	99,7	0,3
— " —	46,9	52,8	99,7	0,3

Суммарное количество Mn+Ni в нем близко к 100%; это свидетельствует о незначительности содержания в металле углерода. В карбиде дефицит Mn+Ni составляет 8,3–8,9 вес.%, что соответствует содержанию углерода в карбиде Mn_7C_3 (8,6 вес.%). Надо отметить, что в системе Mn-Ni-C, кроме Mn_7C_3 , может образовываться карбид Mn_3C [26] и, по-видимому, ряд других карбидов, известных для системы Mn-C [20,22,24,27]. Однако из литературных данных [5,6,25] следует, что в присутствии расплава кристаллизуется только карбид типа Mn_7C_3 , к которому относится карбид из наших образцов. Состав его описывается формулой $Mn_{6,6-6,8}Ni_{0,4-0,2}C_3$, что согласуется с данными работы [25].

Влияние добавок Cu и Pb на процесс синтеза

Добавление в Mn,Ni — сплав 20–30 ат.% Cu или Pb не приводит к заметному снижению температурной границы поля синтеза алмаза (см. линию II/Ш, рис.6), хотя температура плавления металла при этом понижается. В опытах с Cu карбид образовывался по всему объему металла. В образцах с Pb наблюдались сферические

образования, свидетельствующие о присутствии двух несмешивающихся жидкостей в расплаве. Это согласуется с данными по системам $Mn-Pb$ и $Ni-Pb$ при атмосферном давлении [20]. В этих системах происходит расслаивание расплава на жидкости с содержанием Mn 30 и 95 ат. % (система $Mn-Pb$) и с содержанием Ni 20 и 90 ат. % (система $Ni-Pb$). Карбиды были только в сплаве, обедненном свинцом, который пропитывал контактный слой графита. В сферолитах карбидов не было; характер контакта между ними и графитом говорит о том, что эта жидкость не смачивает графит. Последнее подтверждается данными по смачиванию графита расплавами этих металлов. В отличие от Mn и Ni чистые Cu и Pb не смачивают графит. Краевые углы в вакууме составляют $\theta_{Mn} = 0 (1250^{\circ}C)$, $\theta_{Ni} = 50^{\circ} (1455^{\circ}C)$, $\theta_{Cu} = 140^{\circ} (1100^{\circ}C)$ и $\theta_{Pb} = 138^{\circ} (800^{\circ}C)$ [14]. Добавление Mn в расплав Cu резко увеличивает эту характеристику ($\theta_{Mn_{0.3}Cu_{0.7}} = 45^{\circ}$, $\theta_{Mn_{0.6}Cu_{0.4}} = 0$) [14], поэтому используемый в опытах $Mn-Ni-Cu$ сплав хорошо взаимодействует с поверхностью графита. В то же время в Pb -жидкости содержания Mn недостаточно для существенного увеличения смачивания графита.

Механизм синтеза и обсуждение результатов

В настоящее время нет единого мнения о механизме каталитического синтеза алмаза. Некоторые исследователи считают, что роль металла-катализатора сводится только к растворению углерода, кристаллизующегося затем в форме алмаза [12,28]. Однако, установлено, что расплавы $AgCl$, Cu_2O , $CuCl$, $AlCl_3$, ZnO , CdO не катализируют превращение графита в алмаз, хотя являются неплохими растворителями углерода [19,29]. Способностью образовывать алмаз в условиях каталитического синтеза обладают только графит или графитизирующиеся углеродные материалы [10]. При одинаковых условиях опытов из графита образуется значительно больше алмаза, чем из стеклоуглерода, хотя растворимость последнего в расплавах металлов гораздо выше.

В работах [2,11,15,24] предполагается, что алмаз образуется путем разложения промежуточных карбидов. Однако это тоже не может объяснить влияние кристаллической структуры исходного углеродного вещества на процесс образования алмаза. Попытки полу-

читать алмаз непосредственно из карбидов Ni_3C и Fe_3C , являющихся метастабильными при атмосферном давлении, оказались безуспешными [7,29]. В работе [23] указывается, что в карбидах, прилегающих к кристаллам алмаза, не наблюдается следов разложения. В наших опытах наиболее интенсивный рост алмаза происходил в направлении графита через металлическую пленку, в которой карбиды не отмечались. Все это позволяет считать, что "карбидная" гипотеза, так же как рассмотренное выше представление о синтезе алмаза как простом переотложении углерода в расплавах металлов не объясняют имеющиеся экспериментальные результаты.

Наиболее убедительна модель, разработанная авторами работ [8,18,19]. Они предполагают, что в процессе взаимодействия графита с металлом-катализатором образуются "сэндвичевые" комплексы, состоящие из гофрированных гексагональных графитовых слоев с расположенными между ними атомами металла, которые связывают делокализованные P_z - электроны углерода. Способностью образовывать такие комплексы обладают металлы с недостроенной электронной d - оболочкой, т.е. элементы III группы Периодической системы, а также Mn , Cr и т.п. Атомы металла способны мигрировать между слоями и переходить из комплексов в расплав. Освобождающиеся при этом P_z - электроны образуют с S -, P_x и P_y - электронами не π - связи (как в графите), а алмазную sp^3 гибридизацию, устойчивую при высоких давлениях. Синтез алмаза через находящиеся в расплаве и твердой фазе промежуточные "сэндвичевые" комплексы снижает активационный барьер образования алмаза.

Эта модель объясняет исключительную роль графита и химическую природу катализатора для синтеза алмаза. Предполагается, что для каждого металла-катализатора существуют критические $P-T$ -параметры, ниже которых он не образует комплексы с графитом [18,19]. Установленная нами нижняя температурная граница синтеза алмаза может отвечать условиям, необходимым для образования "сэндвичевых" комплексов в системе $Mn-Ni-C$. В этом случае параметры образования комплексов Mn и (или) Ni с графитом существенно не меняются при добавлении в систему Cu и Pb .

Наряду с рассмотренной может существовать другая причина, обуславливающая необходимость более высоких температур для синтеза алмаза в системе $Mn-Ni-C$, по сравнению с температурой плавления Mn, Ni - сплава. Возможно, что в процессе взаимодействия

исходного металлического расплава с графитом образуются промежуточные тугоплавкие соединения, что приводит к полной кристаллизации расплава и тем самым резко замедляет скорость реакции.

Для иллюстрации такого представления построено два возможных варианта сечения системы $Mn-Ni-C$ (при давлении ~ 50 кбар), отвечающего составам $Mn_{0,6}Ni_{0,4}-C$ (рис. 7). Сечение, изображенное на рис. 7, а, отвечает более низкой температуре плавления

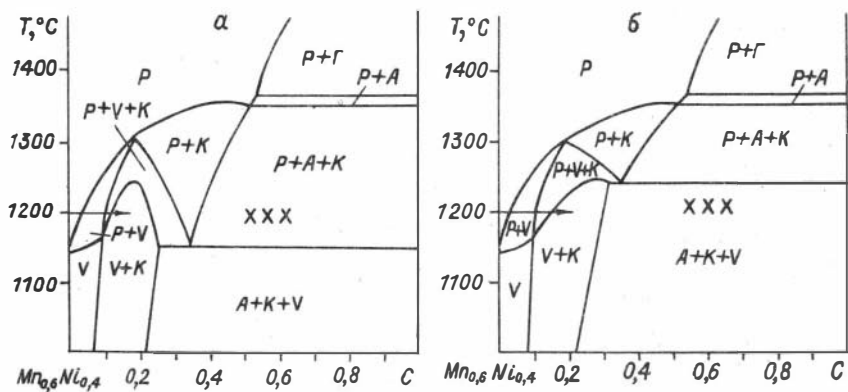


Рис. 7. Возможные варианты изобарического сечения ($P \sim 50$ кбар) для составов $Mn_{0,6}Ni_{0,4}-C$

Обозначения:

P - расплав, Γ - графит, A - алмаз, K - карбид, V - твердый раствор (Mn, Ni, C); X - химический состав образцов. Стрелками показано предполагаемое изменение фазового состава образцов в опытах при $\sim 1200^\circ C$.

эвтектики $P+A+K+V$ по сравнению с температурой плавления исходного металла. Однако в процессе насыщения расплава углеродом происходит полная кристаллизация его в виде фаз $V + K$. Расплавление этих фаз может произойти только после дальнейшего насыщения их углеродом, которое не успевает пройти за время опыта. Сечение на рис. 7, а не противоречит диаграмме плавления системы $Mn-Ni-C$, построенной А.К.Бутыленко и И.Ю.Игнатъевой [6, 25]. Однако эта диаграмма обоснована экспериментально крайне недостаточно, поэтому не исключено, что температура эвтектики $P+A+K+V$ выше температуры плавления исходного металлического сплава (рис. 7, б).

Если температурная граница синтеза алмаза обусловлена действительно образованием тугоплавких фаз, то стабильность этих фаз не снижается при добавлении в систему Cu или Pb . Следовательно, атомы Cu и Pb не входят в значительных количествах в структуры этих соединений. В процессе взаимодействия расплава с графитом Cu и Pb накапливаются в жидкой фазе и, хотя расплав при этом полностью не исчезает, содержание в нем Mn и Ni оказывается недостаточным для каталитического превращения графита в алмаз.

Таким образом, установлено, что поле синтеза алмаза из графита в присутствии Mn, Ni — "эвтектического" сплава ограничено по давлению равновесием графит — алмаз, а по температуре — кривой, проходящей значительно выше линии плавления Mn, Ni — сплава. Положение температурной границы определяется, по-видимому, условиями образования "сэндвичевых" комплексов или плавлением промежуточных фаз. Добавление в систему Cu и Pb существенно не уменьшает температуры, необходимые для синтеза алмаза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Безруков Г.Н., Бутузов В.П., Самойлович М.И. Синтетический алмаз. М.:Недра, 1976, II8с.
2. Безруков Г.Н., Бутузов В.П., Ворожейкин К.Ф. и др. Кинетические особенности кристаллизации алмаза. — В кн.: Рост кристаллов. т. IX. М.:Наука, 1972, с.69-73.
3. Бутузов В.П., Санжарлинский Н.Г., Лаптев В.А. Кинетические особенности процесса переноса при кристаллизации алмаза в системе углерод-металл. — Докл.АН СССР, 1976, т.228, № 2, с. 341-343.
4. Бутузов В.П., Лаптев В.А., Хателишвили Г.В. Некоторые особенности изменения формы кристаллов алмаза при различных условиях синтеза. — В кн.: Синтез минералов и методы их исследования. М.:Недра, 1976, с. 61-64.
5. Бутиленко О.К., Игнатъева И.Ю. Диаграмма плавкости системы $Mn-Ni-C$. — Докл.АН УССР. Сер.А., 1976, № I, с.77-80.
6. Бутиленко О.К., Игнатъева И.Ю. Вилив тиску до 60 кбар на диаграму плавкости системи $Mn-Ni-C$. — Докл.АН УССР. Сер.А., 1977, № 2, с.160-163.

7. Верещагин Л.Ф., Штеренберг Л.Е., Слесарев В.Н. О роли карбида Fe_3C в синтезе алмаза. - Докл.АН СССР, 1970, т.192, №4, с. 768-770.

8. Жоголев Д.А., Федотов Ю.В. Исследование механизмов синтеза алмаза на основе квантохимических расчетов взаимодействия фрагмента графитового слоя с атомами металлов. - Синтетические алмазы, 1979, № 2, с.3-8.

9. Игнатьева И.Ю., Бутыленко А.К., Бенделиани Н.А. Влияние высокого давления на диаграмму плавкости системы никель-марганец. - Докл.АН СССР, 1974, т.214, № 4, с. 791-792.

10. Касаточкин В.И., Штеренберг Л.Е., Слесарев В.Н., Недошивин Ю.Н. Зависимость синтеза алмаза от природы исходного углерода. - Докл.АН СССР, 1970, т.194, № 4, с. 801-804.

11. Королев Д.Ф., Агапова Г.А. Некоторые особенности механизма превращения графита в алмаз. - В кн.: Синтез минералов и методы их исследования. М.:Недра, 1976, с. 36-39.

12. Литвин Ю.А. О механизме образования алмаза в системах металл-углерод. - Изв.АН СССР. Неорг.матер., 1968, т. 4, № 2, с. 175-182.

13. Литвин Ю.А., Бутузов В.П. О кинетике роста алмаза из раствора в расплаве металла. - В кн.:Рост кристаллов. т.IX. М.: Наука, 1972, с. 65-69.

14. Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А. Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. Киев: Наукова думка, 1967, с. 30,40.

15. Отопков Н.Н., Ножкина А.В., Зубков В.М. Механизм образования кристаллов алмаза из нестабильной карбидной фазы. - Алмазы, 1970, вып. 5, с. 1-7.

16. Петрова Н.И., Бутузов В.П., Клиентова Г.П. Влияние углеродной среды на примесный состав синтетических алмазов. - В кн.:Синтез минералов и методы их исследования. М.:Недра, 1976, с. 40-44.

17. Ран Э.Н., Малиновский И.Ю. Кубический двухступенчатый аппарат с гидростатическим приводом. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1974-1975). Новосибирск:1975, с. 149-154.

18. Удоев А.А., Калашников Я.А., Свинтицх В.Е. Механизм каталитического синтеза алмаза. - Журн.физ.химии, 1979, т.53, №10, с. 2549-2553.

19. Фарафонов В.И., Калашников Я.А. Механизм каталитического превращения графита в алмаз. - Журн. физ. химии, 1976, т.50, № 4, с. 830-838.
20. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. т.1-2. М.:Металлургиздат, 1962. 1488с.
21. Чедуров А.И., Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Малиновский И.Ю., Годовиков А.А. Морфология кристаллов алмаза, синтезированных в системе Ni-Mn-C на аппарате типа "разрезной куб". - В кн.: Проблемы теоретической и генетической минералогии. Новосибирск: Наука, 1981, с. 38-40.
22. Benz R., Elliot J.F., Clipman J. Solid phases of the Mn-C system.- Met.Trans., 1973, v.4, N6, p. 1449-1452.
23. Connon P., Conlin E.T. Formation of diamond. IV. The behaviour of the diamond-forming reaction with respect to catalyst composition. - J.Phys.Chem., 1971, v.75, N14, p.2158-2163.
24. Giardini A.A., Tyding P.E. Diamond synthesis : observation on the mechanism of formation. - Amer.Mineral., 1962, v. 47, p. 1393-1421.
- Ignat'eva J.Yu., Butylenko A.K. The melting diagram of the Mn-Ni-C system at 60 kbar. - High Temp.- High Press., 1977, v.9, N 6, p. 677-679.
26. Kennedy C.S., Kennedy G.G. The equilibrium boundary between graphite and diamond. - J.Geophys.Res., 1976, v.8, N14 , p. 2467-2470.
27. Kohn J.A., Eckart D.W. X-ray study of synthetic diamond and associated phases. - Amer.Mineral., 1962, v.47, p.1422-1430.
28. Rodewald H.J., Neues über die schwedische Diamantsynthese und andere metallkatalysierte polymorphe Umwandlungen. - Chemia, 1961, v.15, p. 251-266.
29. Wentorf R.H. Diamond formation at high pressures. -In: Advances in High-Pressure Research, 1974, p.249-281.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ГЕНЕЗИСА АНТИСКЕЛЕТНЫХ КРИСТАЛЛОВ
АЛМАЗА

При решении многих вопросов, связанных с генезисом алмазов, особое значение приобретают исследования морфологических особенностей кристаллов. К настоящему времени накоплен большой фактический материал, позволяющий выявить многообразие морфологических типов природных алмазов, свидетельствующих о широком диапазоне условий их кристаллизации [8,12]. Однако в большинстве случаев такие исследования малоинформативны для выяснения конкретных условий кристаллизации того или иного типа кристаллов алмаза. Исследования особенностей алмазов из глубинных ксенолитов, начатые в последние годы, позволили установить независимость морфологии алмазов от состава среды кристаллизации [1] и предположить последовательность изменения P-T-условий кристаллизации алмазов из эклогитов [14].

Для выяснения генезиса различных морфологических типов алмаза важное значение имеет сопоставление результатов изучения природных и синтетических кристаллов. Сравнительный анализ показал, что природные алмазы часто представлены кристаллами с ярко выраженными признаками антискелетного роста и в большинстве случаев характеризуются наличием кривогранных форм, тогда как алмазы, синтезированные до настоящего времени, представлены либо плоскогранными, либо типичными скелетными кристаллами [2].

Вопрос о происхождении антискелетных кристаллов природного алмаза до сих пор является дискуссионным. Решение его непосредственно связано с проблемой симметрии алмаза. Ряд кристаллографов, доказывая гемиздрию алмаза, относят его к гексатетраэдрическому классу (T_d) кубической сингонии и объясняют ярко выраженные антискелетные кристаллы как двойники прорастания двух тетраэдров, связанные двойниковой инверсией [5]. Другие исследователи защищают голоздрию алмаза, отрицают двойниковую природу обсуждаемых кристаллов и относят алмаз к гексооктаэдрическому классу (O_h) кубической сингонии [8,15]. Однако даже среди представителей второй группы исследователей, использующих,

как правило, данные экспериментальных исследований кристаллов квасцов, образование антискелетных кристаллов алмаза объясняется с разных позиций. Так, в работе [4] получены октаэдры квасцов с желобками на месте ребер в результате медленного растворения. Имеются данные о получении подобных образований на квасцах после помещения октаэдрических кристаллов в сильно пересыщенный раствор [3]. Кроме того известно, что антискелетные кристаллы образуются при малых пересыщениях в результате процесса роста [6].

Материалом для написания данной работы послужили исследования антискелетных кристаллов синтетического алмаза. Алмазы получены в системе Ni-Mn-C на аппарате высокого давления типа "разрезной куб" [10]. Методика постановки экспериментов и принципиальная конструкция внутренней ячейки многоуансонного блока описаны ранее [13]. Кристаллизация антискелетного алмаза осуществлена в области термодинамической стабильности алмаза, вблизи линии равновесия графит-алмаз на этапе медленного падения давления по методике, приведенной в статье А.И.Чепурова с соавторами (см. наст. сб.). Данная область кристаллизации алмаза характеризуется низкими пересыщениями расплава металлов углеродом в соответствии с исследованиями Ю.А.Литвина и др. [7].

Размер полученных антискелетных алмазов составлял от 0,1 до 0,25 мм. Исследование их морфологических особенностей проведено с помощью "МБС-9", "МИН-8", гониометра "ZRG-3" и электронного сканирующего микроскопа "ISM-35".

Синтезированные кристаллы алмаза с антискелетным развитием граней {III} имеют большое сходство с подобными природными кристаллами алмаза. Обязательным элементом антискелетных кристаллов синтетического алмаза являются треугольные пирамиды выклинивания граней {III}. Расположены они на месте граней {III} и обычно усечены также гранями {III}. Исходными для антискелетных кристаллов алмаза являются кристаллы морфологического ряда октаэдр-ромбододекаэдр. Относительный размер и высота усеченных пирамид могут различаться как на разных кристаллах, так и в пределах одного кристалла, а некоторые грани вообще лишены элементов антискелетного роста. Боковые поверхности пирамид либо вогнутые, либо плоские. В последнем случае они соответствуют граням серии тригон-триоктаэдров {hkl} или граням {III}. Во

всех случаях, когда боковые поверхности не соответствуют граням $\{III\}$, они ступенчатые, т.е. покрыты штриховкой различной интенсивности. В ряде случаев пирамиды выклинивания характеризуются резким изменением угла наклона. Схема сечения такой пирамиды приведена на рис. 1. Основание пирамиды образовано вогнутыми поверхностями $\{hhl\}$, близкими по своему положению к граням $\{II0\}$ (рис. 1,б). Следующая часть пирамиды (рис.1,в) ограничена более крутыми вогнутыми поверхностями $\{hhl\}$. На верхней части пирамиды присутствуют только грани $\{III\}$ (рис.1,г). Рассмотренное строение пирамид выклинивания граней $\{III\}$ является наиболее сложным из обнаруженных на кристаллах синтетического алмаза.

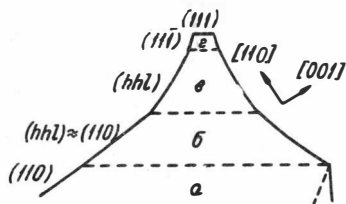


Рис.1. Схема сечения пирамиды выклинивания грани $\{III\}$ синтетического алмаза

Электронно-микроскопические исследования, проведенные при увеличениях до 60 000, показали отсутствие следов растворения на гранях данных кристаллов. Облик кристаллов в целом определяется относительным развитием граней $\{III\}$ и $\{II0\}$, степенью усеченности треугольных пирамид выклинивания и симметричностью их расположения на кристалле. Основные морфологические типы антискелетных кристаллов синтетического алмаза приведены на рис.2.

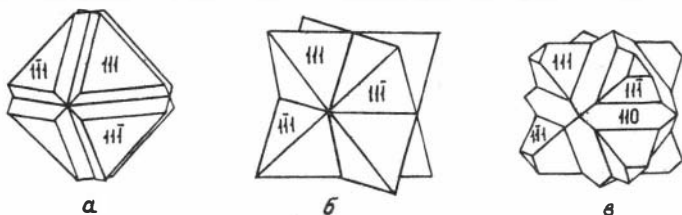


Рис. 2. Основные морфологические типы антискелетных кристаллов синтетического алмаза

Октаэдрический габитус кристалла и незначительное развитие пирамид выклинивания приводит к широко известной форме октаэдра с "входящими" углами в местах ребер (см.рис.2,а) либо к октаэдру, у которого ребра замещены вогнутыми двугранными участ-

ками. При полном развитии треугольных пирамид на основе кристалла алмаза октаэдрического габитуса образуется антискелет типа двойника прорастания тетраэдрических кристаллов по закону Муоса-Розе, если пирамиды выклинивания сложены гранями $\{III\}$ (см. рис. 2,б). Если же пирамиды выклинивания имеют ступенчатые поверхности, соответствующие граням тригон-триоктаэдров, то форма конечного антискелетного кристалла аналогична тому же двойнику прорастания, но уже тетрагон-тритетраэдрических кристаллов. Наличие на кристалле развитых граней $\{II0\}$ существенно сказывается на его морфологии. Между пирамидами выклинивания граней $\{III\}$ образуются либо незначительные вогнутые поверхности, близкие по положению к граням $\{II0\}$, либо сохраняются собственно грани $\{II0\}$, если они имели значительное развитие.

Наряду с антискелетными кристаллами алмаза в продуктах опытов отмечается обязательное присутствие кристаллов графита, образующихся главным образом на заключительных этапах кристаллизации.

Для понимания механизма образования антискелетных кристаллов алмаза прежде всего отметим, что грани $\{II0\}$ с определенного момента либо совсем не растут, либо их скорость роста несоизмеримо меньше скорости роста граней $\{III\}$. В данном случае грани $\{II0\}$ можно отнести к граням "торможения", т.е. граням, скорость роста которых равна нулю при отличных от нуля пересыщениях. Торможение роста граней при малых пересыщениях может быть вызвано либо локализованной адсорбцией примесей, образующих на поверхности грани так называемый "частокон Кабреры", препятствующий движению слоев роста, либо полной блокировкой грани адсорбционным слоем, препятствующим диффузии собственных атомов к грани кристалла. Механизм влияния примесей на рост кристалла с образованием "частокон" $[IO]$ привлекается в данном случае как один из возможных вариантов объяснения генезиса антискелетных кристаллов алмаза.

Действие названного механизма заключается в том, что частицы примеси прочно адсорбируются на грани кристалла и образуют своеобразный частокон, через который должны "просачиваться" ступени роста. Если среднее расстояние между частицами примеси меньше двойного радиуса плоского критического зародыша, то слои останавливаются и рост прекращается. Растворитель, адсорбируясь

на гранях кристалла, действует на рост аналогично примеси. В результате между кристаллами и жидкостью образуется адсорбционный слой, существенно влияющий на скорости роста граней кристалла. Прочность адсорбированного слоя на гранях разных форм неодинакова, следовательно, различно и критическое пересыщение, ниже которого адсорбционный слой настолько прочно связан с гранями той или иной простой формы, что рост грани практически прекращается. Если предположить, что отдельные участки адсорбционного слоя из-за его неоднородности по поверхности могут служить локальными стопорами для движения ступеней, то торможение роста грани может осуществляться при пересыщениях несколько больших, чем те, которые необходимы для полной блокировки.

Грани торможения присутствуют на кристалле в том случае [9], если для граней данной простой формы выполняется неравенство

$$\frac{\sigma}{C_{\text{пр}}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{ад}}}{RT}\right) \leq A \quad (\Delta G_{\text{ад}} = G - G_{\text{пр}}, G_{\text{пр}} > G) \quad (I)$$

где σ - пересыщение, $C_{\text{пр}}$ - концентрация примеси в растворе или концентрация растворителя, A - константа для граней данной простой формы данного вещества (пропорциональна энергии решетки и ретикулярной плотности грани), G - свободная энергия адсорбции собственных и примесных частиц соответственно.

При сильной адсорбции блокируются не только грани торможения, но и торцы слоев роста на быстрорастущих гранях, смежных с ними. В результате быстрорастущие грани {III}, нарастая по нормали, сокращаются по площади. В конечном счете на их месте образуются треугольные усеченные пирамиды с некристаллографическими поверхностями и различными углами выклинивания.

Для объяснения формы пирамид выклинивания граней {III} вернемся к неравенству (I). Левая его часть характеризует основные параметры роста - температуру, пересыщение и концентрацию примесей. Чем меньше величина этой части неравенства, тем больше угол выклинивания [9].

В качестве примеси, адсорбирующейся на гранях алмаза, можно рассматривать растворитель (расплав металлов), т.е. примесь, содержащуюся в очень большом количестве. Известно, что изменение концентрации примеси заметно влияет на скорость роста грани только при ее сравнительно малых концентрациях [6], следовательно, изменением концентрации растворителя в данном случае

можно пренебречь и принять $C_{пр}$ за постоянную величину.

Таким образом, форма пирамид выклинивания будет определяться значением температуры T , пересыщения σ и их изменением. С учетом этих положений принципиально возможны три варианта изменения температуры и пересыщения для этапа постепенного уменьшения давления:

1. $T = const$; $\sigma \rightarrow 0$. В этом случае пирамиды выклинивания должны быть с выпуклыми поверхностями, поскольку уменьшение пересыщения ведет к уменьшению левой части неравенства (I).

2. T увеличивается; $\sigma \rightarrow 0$. Кристаллизация на этапе повышения температуры. В зависимости от величины ΔT на единицу падения пересыщения пирамиды выклинивания будут иметь либо выпуклые, либо вогнутые поверхности.

3. T уменьшается; $\sigma = const$. Кристаллизация на этапе понижения температуры. Пирамиды выклинивания ограничены, как и в первом случае, выпуклыми поверхностями.

Проведенные исследования морфологии антискелетных кристаллов синтетического алмаза свидетельствуют о сходстве данных форм с природными аналогами. Нахождение антискелетных кристаллов алмаза в ксенолитах эклогитов совместно с графитом [I] и экспериментальное получение подобных кристаллов в условиях максимальной близости к линии равновесия графит - алмаз может свидетельствовать о некоторой схожести условий их образования. Как уже отмечалось, исследованные кристаллы образовались в результате роста в динамическом режиме P - T -параметров. Среди полученных антискелетных кристаллов алмаза отмечены кристаллы алмаза типа двойников прорастания двух октаэдров, связанных двойниковой инверсией, которые являются ярко выраженными антискелетными образованиями. Следовательно, есть серьезные основания поставить под сомнение вопрос о существовании у алмаза двойников прорастания двух тетраэдров по закону Мооса-Розе и рассматривать данный факт как серьезный аргумент в пользу голоэдри алмаза.

ЛИТЕРАТУРА

И. Афанасьев В.П., Харьков А.Д. Особенности алмазов из глубинных ксенолитов и некоторые генетические следствия. - В кн.:

Самородное минералообразование в магматическом процессе. Тезисы докл. Якутск, 1981, с. 153-156.

2. Бартошинский З.В. Основные морфологические типы кристаллов синтетического алмаза. - В кн.: Минералог. сборник Львовск. гос.ун-та, 1966, № 20, вып. I, с. 16-21.

3. Выдило П.С. Габитус кристаллов алмаза как отражение условий их образования. - Зап.ВМО, 1961, ч.90, вып.2, с.237-241.

4. Войцеховский В.Н., Мокиевский В.А. Формы растворения кристаллов. - Зап.ВМО, 1964, ч.93, вып.2, с. 185-189.

5. Донней Г., Донней Дж.Д.Г. Симметрия и двойникование в алмазе. - Кристаллография, 1981, т.26, вып.6, с.1282-1287.

6. Козлова О.Г. Морфология и рост кристаллов. М.: Изд-во Моск.ун-та, 1980, 356с.

7. Литвин Ю.А., Безруков Г.Н., Капранова Г.П., Чернов Д.В. Перекристаллизация и перенос в системах металл-углерод. - В кн.: Экспериментальные исследования минералообразования в сухих оксидах и силикатных системах. М.:Наука, 1972, с.30-36.

8. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1973, 223с.

9. Пунин Ю.О., Петров Т.Г., Трейвус Е.Б. Низкотемпературное моделирование процессов минералообразования. - Зап.ВМО, 1980, ч.109, вып.5, с.517-529.

10. Ран Э.Н., Малиновский И.Ю. Кубический двухступенчатый аппарат с гидростатическим приводом. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1974-1975). Новосибирск, 1975, с. 149-154.

11. Современная кристаллография. Т.3. М.:Наука, 1980, с.133-134.

12. Ферсман А.Е. Кристаллография алмаза. М.:Изд-во АН СССР, 1955, 565с.

13. Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф. и др. Морфология кристаллов алмаза, синтезированных в системе Ni-Mn-C на аппарате типа "разрезной куб". - В кн.: Проблемы теоретической и генетической минералогии. Новосибирск: Наука, 1981, с. 38-40.

14. Robinson D.N., Diamond and graphite in eclogite xenoliths from kimberlite.- In.: Proc. 2-nd Int. Kimberlite conf., 1979, v.2, p.50-58.

15. Seager H.F. The origin of a tetrahedral diamond. - Miner.Mag., 1979, v.43, N 327, p.377-387.

А.И.Чецуrow, Ю.Н.Пальянов, А.Ф.Хохряков,
И.Ю.Малиновский

ПРИЗНАКИ И ПРИЧИНЫ НЕКОНТРОЛИРУЕМОГО ИЗМЕНЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА АЛМАЗА

Экспериментальные исследования кристаллизации искусственного алмаза в аппаратах высокого давления (АВД) представляют большой интерес в связи с проблемой происхождения природного алмаза. Эти исследования требуют, как отмечалось в работе [15], высокой точности РТ параметров и стабилизации их в течение длительного времени. Особенно интересен в этом плане характер изменения давления в ячейке АВД при нагревании. Известно, что давление в рабочей ячейке АВД, определяемое в холодном состоянии, при нагревании претерпевает существенные изменения из-за фазовых превращений в материале рабочей ячейки и образца и деформации зажимающих и поддерживающих прокладок [8, 13]. Основной причиной падения давления в процессе синтеза алмаза считают переход графита в алмаз с уменьшением объема. Для оценки изменения давления в процессе нагревания используют опорные калибровочные кривые, например, кварц-коэзит, α - γ переход в железе. Так, для АВД типа "наковальни с углублением" в работе [8] показано, что при нагревании давление в ячейке в зависимости от материала и типа нагревателя возрастает на 10-15% (для определения использовались РТ параметры перехода кварц-коэзит). Линия равновесия графит-алмаз [19] может также служить стандартом для уточнения параметров экспериментов и характера изменения давления в ходе опыта. Поскольку отсутствуют методы контроля РТ параметров непосредственно в процессе синтеза алмаза ($P \geq 50$ кбар, $T \geq 1200^\circ\text{C}$), приходится привлекать косвенные методы, позволяющие устанавливать признаки изменения основных параметров кристаллизации и, в частности, давления. Одним из таких косвенных признаков является морфология кристаллов - чуткий индикатор условий кристаллизации.

Методика исследований

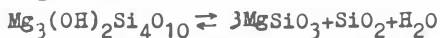
Экспериментальное изучение изменения в рабочей ячейке АВД в процессе нагревания и влияния его на особенности кристаллизации и морфологию алмаза проводилось на многопуансонном аппарате типа "разрезной куб" [9]. Рабочую ячейку изготавливали из талька в форме октаэдра или кубика. В отверстие рабочей ячейки помещали графитовый нагреватель с образцом объемом 0,1–0,5 см³, отделенным от нагревателя тонкостенной тальковой втулкой. В качестве шихты при синтезе алмаза использовались графит марки МГ ОСЧ и "эвтектический" сплав Ni, Mn с послойным заполнением рабочего объема. Температуру измеряли термопарой (PtRh 30/PtRh 6), спай которой изолировали от нагревателя пластинкой слюды. Датчик давления (Vi, Va, Tl, PbSe) монтировали на грани рабочей ячейки, и давление фиксировалось в холодном состоянии по скачкам электросопротивления с регистрацией на самописце "ЕЗ - 8". Нагрев осуществляли с помощью регулятора температуры "ПИТ-36". Особое внимание уделялось стандартизации процессов изготовления и сборки деталей рабочей ячейки.

Полученные кристаллы исследованы с помощью оптических микроскопов МБС-9, МИН-8, "Перивал", а также электронного сканирующего микроскопа "JSM-35". Гониометрические измерения проведены на гониометре "ZRG-3"; в отдельных случаях для мелких граней индексы были определены по методике, предложенной в работе [21]. Рентгенографическое изучение образцов проведено на дифрактометре "ДРОН-1,5" с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения.

Изменения в материале ячейки многопуансонного АВД под действием температуры

При нагревании вещества ячейки в условиях высоких давлений наблюдаются два процесса, приводящие к противоположным результатам: увеличение объема рабочей ячейки за счет термического расширения (давление в ней возрастает) и реакционные превращения с уменьшением объема (давление падает). Масштаб этих процессов определяется РТ параметрами опытов и материалом ячейки.

Тальк в высокотемпературной зоне при давлениях около 50 кбар испытывает ряд превращений. Наблюдается переход талька в коэсит и энстатит по реакции:



При более высоких температурах тальк плавится. На основании микроскопического и рентгенографического изучения различных зон рабочей ячейки (для исследования использовалась рабочая ячейка после синтеза в ней алмаза) в направлении от поверхности к центру, к графитовому нагревателю (рис. I), определен количественный состав фаз в различных зонах (табл. I) и рассчитан объемный эффект превращений. Как следует из рис. I, можно условно выделить две зоны с различным объемным эффектом превращения талька при высоких давлениях и температурах: зона Б с $\Delta V = 5\%$ и зоны В, Г с $\Delta V = 15\%$.

Расчет объемного эффекта превращения в тальке рабочей ячейки можно провести на примере следующих реальных размеров зон и деталей ячейки. Зоны В, Г толщиной 1,5 мм и объемом около $0,5 \text{ см}^3$ дают изменение объема, близкое к $0,075 \text{ см}^3$, а зона Б толщиной 1 мм и объемом $0,33 \text{ см}^3$ около $-0,017 \text{ см}^3$. Общий объемный эффект превращения талька двух зон составляет в данном случае $-0,092 \text{ см}^3$. Расчет весьма приближителен, так как величина зон зависит от температуры, и с увеличением температуры объем ячейки уменьшается еще значительно.

Фазовый переход графита в алмаз также сопровождается отрицательным объемным эффектом. Так, при объеме графита $0,3 \text{ см}^3$ объемный эффект превращения графита (плотность $2,5 \text{ г/см}^3$) в алмаз (плотность $3,5 \text{ г/см}^3$) составляет приблизительно $-0,086 \text{ см}^3$.

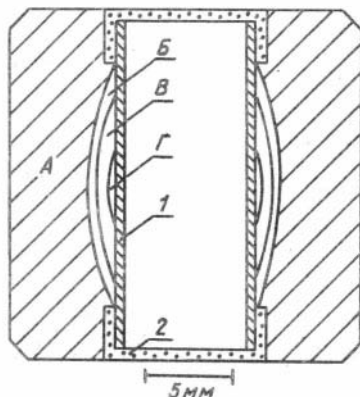


Рис. I. Зоны фазовых превращений в рабочей ячейке из талька при параметрах синтеза алмаза

1 — графитовый нагреватель; 2 — электровод. Обозначения зон А-Г соответствуют таковым в табл. I

Таблица I

Фазовый состав и изменение объема зон в рабочей ячейке из талька при параметрах синтеза алмаза

Зона	Фаза	Процент превращения тальк → коэзит + энстатит + H ₂ O	Уменьшение объема, % ΔV
Тальк, отожженный при 800 С, 1 ч	Тальк	Нет изменений	Не обн.
А	- " -	- " -	- " -
Б	Тальк, коэзит, энстатит	30	5
В	Коэзит, энстатит	100	16
Г	Коэзит, энстатит, стекло	100	14,5-16

Изменение давления в ходе нагревания в результате теплового расширения материалов рабочей ячейки и деталей аппарата трудно рассчитать. Если не учитывать сжимаемость при высоких давлениях, фазовые переходы и другие явления, тепловое расширение приводит к увеличению объема ячейки и складывается из теплового расширения материала ячейки, графита и металла шихты и составляет менее + 0,02 см². Положительным объемным эффектом при плавлении эвтектической смеси Ni и Mn можно пренебречь (ΔV = + 0,007 см³). Таким образом, даже подобный приблизительный расчет позволяет утверждать, что факторы, приводящие к уменьшению давления в рабочей ячейке, изготовленной из талька, при нагревании преобладают. Аналогично, падение давления в процессе синтеза отмечается в твердофазных ячейках, изготовленных из других материалов, испытывающих фазовые превращения. Так, при переходе глинистого известняка (катленит) при нагревании под давлением в арагонит давление снижается на 16% [13].

Другой причиной изменения давления при нагревании может быть градиент давления в твердофазной ячейке и его последующее распределение в процессе нагревания. Используя восьмициансонный аппарат Каваи в пиррофиллитовой рабочей ячейке октаэдрической

формы, М.Хиромаса с соавторами [18] показали, что давление на грани октаэдра ниже, чем в центре. Измеренные ими градиенты давления при 25 кбарах составили 2,5 кбар/мм в центре и 7 кбар/мм на грани октаэдра, а при 77 кбарах около 2,5 кбар/мм по всему объему. Изучение градиента давления на установке "наковальня с лужкой" выполнили Р.А.Ишбулатов и Ю.А.Литвин [6] методом двух одновременно действующих датчиков давления и получили реальный градиент давления > 1 кбар/мм при 25 кбарах. Нами было изучено распределение давления в тальковом октаэдре с конечным размером ребра 11 мм.

В первой серии экспериментов градиент давления определен установкой на грани и внутри октаэдра двух реперов, в качестве которых использовали проволочку из Bi ($\varnothing = 0,1$ мм). Полученные величины градиента давления, равные 1 кбар/мм, занижены, так как датчики не точечные, а имеют линейные размеры. Несколько большие цифры были получены при установке сплошной проволочки от грани к центру ячейки ($l = 2,5$ мм). По мере возрастания нагрузки на ячейку фиксировался переход $\text{Bi}_{\text{I-II}}$ (25,5 кбар), в начале проволочки у грани октаэдра, далее, по мере увеличения нагрузки, давление распространялось к центру (падение электросопротивления на диаграммной ленте самописца "ЕЗ -8"). Поскольку возрастание электросопротивления при переходе $\text{Bi}_{\text{I-II}}$ (26,9 кбар) меньше, чем его падение при переходе $\text{Bi}_{\text{I-II}}$ (25,5 кбар), то участки проволоки, испытывающие переход $\text{Bi}_{\text{II-III}}$ не фиксируются, а лишь изменяют скорость падения электросопротивления. Переход $\text{Bi}_{\text{II-III}}$ фиксируется на ленте самописца в участке проводника, где давление 26,9 кбар генерируется в последнюю очередь, т.е. в центральной части октаэдра. Измеренный градиент давления в ячейке многоуансонного аппарата составил $P/l = 1,5$ кбар/мм при 25 кбар. В отличие от данных японских авторов [18] давление на грани октаэдра оказалось выше, чем в центре. Возможно, это связано с тем, что они использовали значительно меньшую ячейку с конечным размером ребра 2 мм.

В области более высоких параметров распределение давления более однородно [18]. Так, при 36,7 кбар (репер Tl) и при 40 кбар (репер PbSe) градиенты давлений P/l оказались менее 1 кбар/мм. Но поскольку датчики также не точечные, то эти цифры несколько ниже истинных. Очевидно, что при нагревании величина P/l должна уменьшаться.

Другими причинами, влияющими на распределение давления, являются физико-механические свойства материала ячейки, конфигурация, размеры и относительное положение ее деталей. Кроме того деформация рабочих площадок пуансонов аппаратов при высоких РТ параметрах приводит к увеличению внутреннего рабочего объема аппарата и тем самым к падению давления в ячейке при синтезе алмаза.

Существенным фактором неконтролируемого изменения давления при нагревании рабочей ячейки в многопуансонном аппарате представляется деформация запирающих и поддерживающих прокладок (комбинированная картонная прокладка и заусенец). При нагревании рабочей ячейки пластичность материала увеличивается, что приводит к экструзии вещества ячейки, прокладок и падению в ней давления. Иногда этот процесс протекает мгновенно (извержение материала в зазоры между пуансонами) с резким падением давления в рабочей ячейке.

Морфология алмаза в зависимости от РТ-параметров синтеза

Перечисленными причинами не исчерпывается сложный характер изменения давления при нагревании. Можно лишь утверждать, что при нагревании образца в ячейке, изготовленной из талька, давление в ней падает. Не менее важно исследование этого процесса во времени. С этой целью проведены серии экспериментов продолжительностью 3–5 мин и более 10 мин. Предполагается, что в коротких опытах неконтролируемое падение давления в ячейке АД является наименьшим.

Опыты продолжительностью 3–5 мин. В данной серии опытов в зависимости от температуры синтеза были получены кристаллы алмаза морфологического ряда куб-октаэдр. Известно, что изменение морфологии кристаллов алмаза в морфологическом ряду $\{100\}$ – $\{111\}$ тесно связано с РТ-параметрами синтеза; кубические кристаллы образуются при относительно низкой температуре, повышение температуры кристаллизации приводит к увеличению относительной площади граней $\{111\}$ и соответственно к смене габитуса кристаллов вплоть до октаэдрического [4,17]. Присутствие на кристаллах граней $\{110\}$, $\{311\}$ не влияет на габитус, так как грани этих форм

развиты незначительно в виде узких полосок, пригущающих ребра кристаллов [12]. Кристаллы кубического габитуса в большинстве своем непрозрачны. Часто присутствуют блочные и расщепленные кристаллы. Иногда отмечаются кубические вершинники, известные в литературе по синтетическому алмазу [3]. При РТ-параметрах, соответствующих области устойчивости алмаза, вблизи линии равновесия графит-алмаз наблюдаются желтые прозрачные кристаллы кубического габитуса с характерной зональностью по $\{100\}$. Кристаллы кубооктаэдрического габитуса обычно прозрачны с четкими нитевидными включениями, кристаллы октаэдрического габитуса прозрачны, черные октаэдры встречаются редко.

Для всех названных габитусных типов кристаллов синтетического алмаза в зависимости от РТ-условий характерны полногранные или скелетные формы, причем скелетные формы кристаллов появляются при значительном удалении от линии равновесия графит - алмаз.

Опыты продолжительностью 10 мин и более. С целью изучения процессов кристаллизации алмаза в условиях падения давления опыты проводились в тальковой ячейке в течение 10 мин и более. Поскольку морфология кристаллов является чутким индикатором даже незначительных изменений условий кристаллизации, естественно ожидать фиксацию таких изменений во внешней морфологии и во внутреннем строении алмазов, полученных в режиме падения давления. Рассмотрим вначале детали анатомии кристаллов алмаза, свидетельствующие о падении давления. При выдержках более 10 мин в области кристаллизации черных алмазов кубического габитуса появляются кристаллы желтого цвета кубического или кубооктаэдрического габитуса. Такие кристаллы часто являются "фантомами", зональность которых свидетельствует о том, что на начальных этапах роста они были черными, непрозрачными и имели кубический габитус. В других случаях кристаллы, синтезированные в области скелетных кубооктаэдров, имеют ровные грани. При изучении внутреннего строения таких кристаллов обнаруживаются пирамидальные неоднородности и плоские включения, повторяющие контуры граней, под которыми они находятся. Подобные неоднородности характерны для кристаллов, прошедших стадию скелетного роста и впоследствии регенерированных в полногранные кристаллы в области более благоприятных условий. Приведенные примеры свидетельствуют об

уменьшении пересыщения в процессе кристаллизации и приближению к линии равновесия графит-алмаз, вследствие падения давления в рабочей ячейке.

Во многих опытах длительностью более 10 мин присутствует вторая генерация кристаллов алмаза. Форма кристаллов второй генерации более четко реагирует на изменение условий кристаллизации, в частности на падение давления. При этом изменение габитуса кристаллов происходит достаточно быстро с образованием транслируемых вершинников. В данной серии опытов обнаружены формы переогранения в виде вершинников ромбододекаэдра на гранях $\{III\}$ кристаллов октаэдрического и кубоктаэдрического габитусов. Такие изменения в габитусе образовавшихся кристаллов в условиях постоянной температуры возможны только при падении давления. Процесс переогранения кристаллов по схеме $\{III\} + \{100\} \rightarrow \{110\} + \{III\}$ и $\{III\} \rightarrow \{110\} + \{III\}$ начинается в основном вблизи ребер кристаллов. На гранях $\{III\}$ возникают мелкие образования в виде тригональных пирамид, образованных гранями $\{110\}$. При срастании вершинников на гранях октаэдра кристалла-подложки образуется неровная поверхность, а в положении граней $\{110\}$ формируются комбинационные ступенчатые поверхности (рис. 2). Штриховка

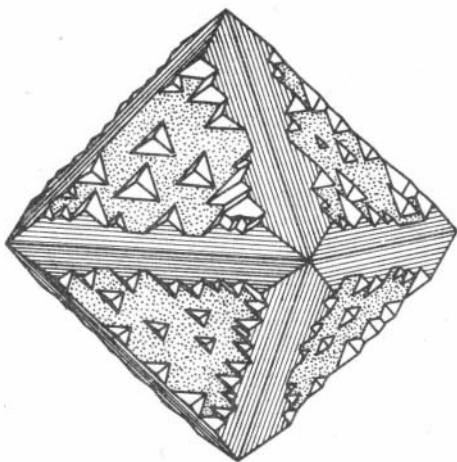


Рис.2. Форма переогранения октаэдрического кристалла синтетического алмаза с образованием вершинников ромбододекаэдра

на гранях $\{110\}$ может быть как грубой, так и тонкой, вероятно, в зависимости от интенсивности процесса переогранения. При разной высоте ступенек и разных расстояниях между ними комбинационные поверхности в положении граней $\{110\}$ могут быть ровными или выгнутыми. В строении ступенек принимают участие грани $\{III\}$ и $\{110\}$. Таким образом, при малой скорости изменения условий роста форма кристаллов меняется постепенно, что находит свое отражение в зональном

строении кристаллов. В области высоких температур при достаточно быстром изменении условий кристаллизации изменение формы кристаллов проходит через стадию транслируемых вершинников.

Графитизация и растворение алмаза. Дальнейшее увеличение длительности экспериментов приводит к появлению перекристаллизованного графита на контакте исходный графит-металл, графитизации и растворению алмаза. Грани $\{III\}$ графитизируются в первую очередь, покрываясь тонким непрозрачным слоем графита, а грани $\{I00\}$ при этом остаются без видимых изменений, хотя на электронно-микроскопических снимках при больших увеличениях фиксируются фигуры растворения. При больших выдержках грань $\{I00\}$ полностью покрывается ямками растворения, а графитизированная грань $\{III\}$ остается без изменения (рис. 3). Факт предпочтительной графитизации грани $\{III\}$ объясняется сходством структурных мотивов грани $\{III\}$ алмаза с гранью $\{000I\}$ графита и возможным явлением

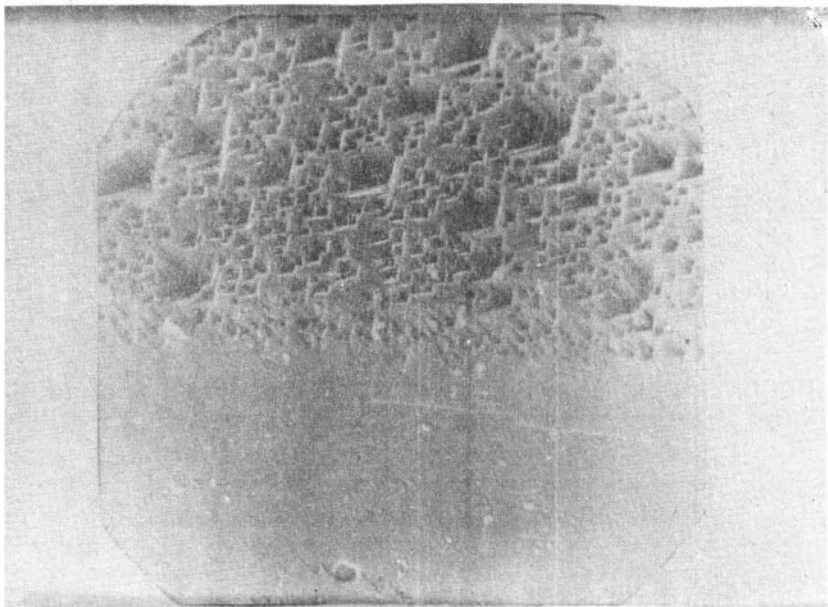


Рис. 3. Микроморфология граней кристалла синтетического алмаза: нижняя - $\{III\}$, верхняя - $\{I00\}$

эпитаксиальной графитизации, что хорошо согласуется с данными Эванса [16] по графитизации алмаза в условиях низких давлений. Параллельно с графитизацией происходит процесс растворения алмаза. Наиболее чувствительны к действию растворения грани $\{100\}$. Растворение начинается с образования квадратных пирамидальных ямок, ориентированных по $\{110\}$. При прогрессирующем растворении ямки, углубляясь и расширяясь, в конечном счете сливаются и образуют холмики растворения, которые покрывают всю грань. В

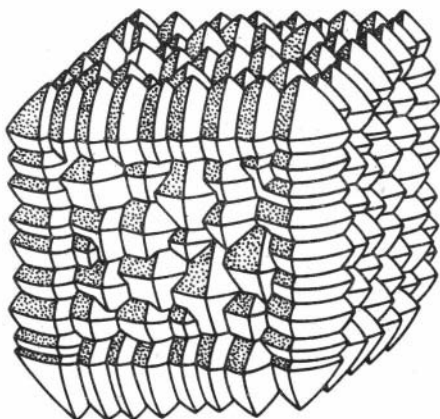


Рис. 4. Растворенный кристалл синтетического алмаза кубического габитуса

случае если растворяется кубический кристалл алмаза, то по ребрам образуется комбинационная поверхность, в целом соответствующая грани $\{110\}$. Как холмики растворения на гранях $\{100\}$, так и комбинационная поверхность $\{110\}$ сложены гранями октаэдроида (рис. 4). Достоверно установленными на кристаллах перекристаллизованного графита являются грани $\{0001\}$, $\{1010\}$ и $\{1012\}$. Гониометрические данные приведены в табл. 2.

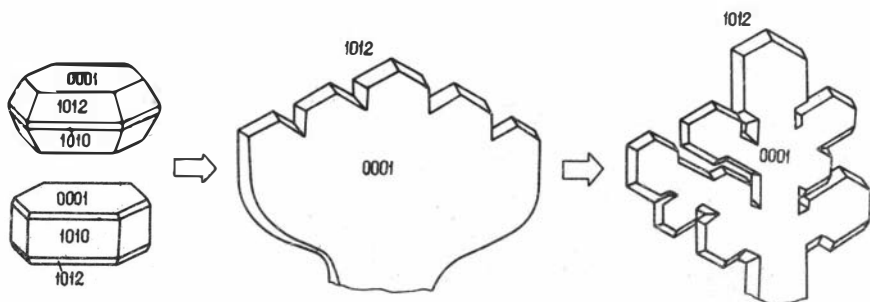


Рис. 5. Габитус кристаллов графита

Сферические координаты граней графита и алмаза
(по трем кристаллам)

Символ	Число изме- ренных граней	Измеренные				Вычисленные	
		Пределы колебаний		Среднее		φ	ρ
		φ	ρ	φ	ρ		
Графит							
{0001}	6	-	359 ⁰ 40 ¹ - 0 ⁰ 35 ¹	-	0 ⁰ 15 ¹	-	0 ⁰ 00 ¹
{1010}	7	28 ⁰ 40 ¹ -30 ⁰ 15 ¹	89 ⁰ 10 ¹ -91 ⁰ 30 ¹	28 ⁰ 55 ¹	89 ⁰ 40 ¹	30 ⁰ 00 ¹	90 ⁰ 00 ¹
{1012}	10	28 ⁰ 50 ¹ -31 ⁰ 00 ¹	56 ⁰ 00 ¹ -59 ⁰ 05 ¹	29 ⁰ 10 ¹	56 ⁰ 05 ¹	30 ⁰ 00 ¹	57 ⁰ 39 ¹
Алмаз							
{111}	16	44 ⁰ 46 ¹ -45 ⁰ 18 ¹	54 ⁰ 25 ¹ -55 ⁰ 08 ¹	45 ⁰ 02 ¹	54 ⁰ 41 ¹	45 ⁰ 00 ¹	54 ⁰ 44 ¹
{110}	32	44 ⁰ 12 ¹ -45 ⁰ 37 ¹	89 ⁰ 48 ¹ -90 ⁰ 23 ¹	45 ⁰ 03 ¹	89 ⁰ 58 ¹	45 ⁰ 00 ¹	90 ⁰ 00 ¹

Форма кристаллов графита, так же, как и алмаза, находится в тесной зависимости от условий кристаллизации (рис. 5). В данной серии опытов при значительных выдержках вначале появляются пластинчатые или изометрические кристаллы графита. Дальнейшее увеличение времени эксперимента в условиях падения давления приводит к кристаллизации графита в виде вытянутых по L_2 пластин. Еще более значительное отклонение от линии графит-алмаз в область устойчивости графита вызывает образование дендритовых скелетов или дендритов графита, а в некоторых случаях даже скелетных кристаллов графита.

Кристаллизация алмаза ромбододекаэдрического габитуса. Ранее отмечалось, что с приближением к линии равновесия графит - алмаз, т.е. при достижении меньших величин пересыщения расплава углеродом увеличивается роль второстепенных граней {110}. Это позволило предположить существование РТ-области кристаллизации габитусного ромбододекаэдра. Исходя из анализа данных о неконт-

ролируемом падении давления при нагреве, для стабилизации режима кристаллизации в области высоких температур необходимо избежать реакционного превращения талька рабочей ячейки. С этой целью нагревательную ячейку изолировали от материала кубика втулкой из прессованного порошка MgO и осуществляли предварительную опрессовку и отжиг рабочей ячейки.

Эти приемы, наряду с увеличением времени кристаллизации до 10 мин и более при P -параметрах, соответствующих узкой зоне поля устойчивости алмаза вблизи линии равновесия графит-алмаз, позволили получить кристаллы ромбододекаэдрического габитуса и соответственно кристаллы переходного типа в морфологическом ряду $\{III\}$ - $\{IIO\}$. Гониометрические данные кристаллов ромбододекаэдрического габитуса приведены в табл.2. Следует отметить четкость рефлексов граней $\{IIO\}$ и $\{III\}$. Кристаллы ромбододекаэдрического габитуса имели размер до 0,2 мм и были более чистые, чем кристаллы других габитусных типов. Ромбододекаэдры алмаза обычно встречались в зонах максимальной температуры в контакте с зоной перекристаллизованного графита, т.е. в непосредственной близости к линии равновесия графит-алмаз. При исследовании зон кристаллизации в последовательности уменьшения температуры синтеза (от центральной части спека к торцам нагревателя) габитус кристаллов изменялся следующим образом: ромбододекаэдр, ромбододекаэдр с небольшим развитием граней $\{III\}$, октаэдр с узкими полосками граней $\{IIO\}$ на ребрах, октаэдр. Грани $\{IIO\}$ и $\{III\}$ этих кристаллов зеркально гладкие, ребра между ними четкие и ровные, вершины острые. Изучение поверхностей граней при увеличениях до 60 000 показало отсутствие следов растворения. Эти факты свидетельствуют о том, что данные кристаллы образовались в результате роста, а не растворения. До настоящего времени известны лишь единичные опыты получения габитусного ромбододекаэдра для синтетического алмаза в результате роста в расплавах металлов [24]. Полученные результаты позволяют расширить морфологический ряд кристаллов синтетического алмаза и выделить следующие габитусные типы в порядке увеличения температуры и давления: куб, кубооктаэдр, октаэдр, октаэдр в комбинации с ромбододекаэдром, ромбододекаэдр (рис.6). Причина отсутствия кристаллов ромбододекаэдрического габитуса среди синтетических алмазов заключается в том, что узко огра-

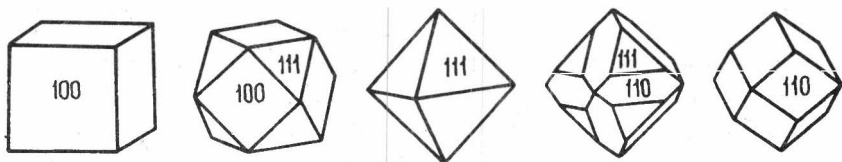


Рис. 6. Морфологический ряд куб-октаэдр-ромбододекаэдр кристаллов синтетического алмаза

ниченная в РТ-координатах область кристаллизации алмаза ромбододекаэдрического габитуса требует строгого контроля и поддержания температуры и давления при небольшом температурном градиенте в ячейке. В этих условиях малых пересыщений расплава углеродом, вероятно, возрастает роль примесей (например, материала контейнера) при формировании габитуса кристаллов. По аналогии с конфигурацией полей известных морфологических форм можно предположить, что область кристаллизации морфологических типов алмаза с габитусными гранями $\{110\}$ будет несколько расширяться с увеличением температуры и давления синтеза (рис.7).

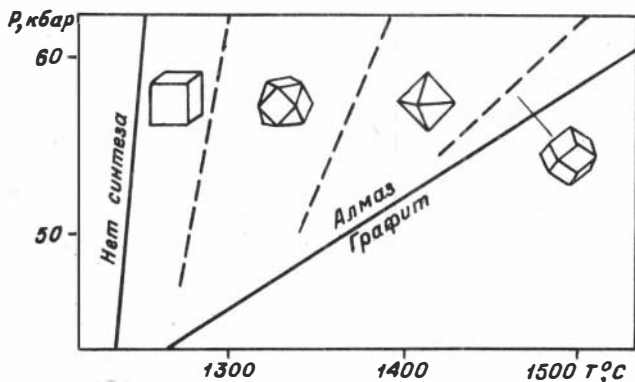


Рис. 7. РТ-диаграмма полей кристаллизации морфологических типов алмаза в системе Ni-Mn-C

Обсуждение результатов

Экспериментально установленный факт неконтролируемого падения давления в тальковой ячейке АДД представляет интерес для обсуждения некоторых дискуссионных вопросов роста искусственного алмаза и генезиса природного алмаза. Следует учесть, что это явление характеризует и любые другие твердофазные ячейки АДД, изготовленные из материалов, которые испытывают фазовые превращения с уменьшением объема при параметрах синтеза алмаза (катленит, пирофиллит и др.). Морфология синтезируемых продуктов в этом случае является, хотя и косвенным, но достаточно надежным и чутким критерием изменения РТ-параметров.

Прежде всего, представляет интерес вопрос о присутствии перекристаллизованного графита в продуктах опытов, что отмечалось в ранних работах по синтезу алмаза [17]. Ф.Банди с соавторами [15] также указывают, что в отсутствии затравки алмаза в относительно холодной зоне образца зарождается и растет графит. Наиболее удовлетворительное объяснение присутствия перекристаллизованного графита совместно с синтетическим алмазом приведено Ю.А.Литвиным и др. [7] и заключается в следующем. Кристаллизация графита и алмаза происходит одновременно при РТ параметрах, отвечающих полю стабильности алмаза, вблизи линии равновесия графит-алмаз, где монокристаллический графит является метастабильной фазой. Образование его в метастабильной области связывается с температурным градиентом в ячейке АДД. Однако такие факты, как графитизация и растворение граней кристаллов алмаза в длительных опытах не могут быть объяснены с позиции метастабильной кристаллизации графита, а, скорее, свидетельствуют об изменении условий кристаллизации. Тем более, что характер взаимоотношений между кристаллами алмаза и графита, даже в условиях небольших температурных градиентов в ячейке многоуансонного аппарата, указывает на более позднее образование последнего. Сопоставляя эти факты с данными по падению давления в процессе кристаллизации в ячейке АДД, приведенными выше, логичнее объяснять кристаллизацию графита, графитизацию и растворение алмаза переходом в поле устойчивости графита. Вместе с тем нельзя отрицать возможность совместной кристаллизации алмаза и графита

в узкой зоне вблизи линии равновесия графит-алмаз.

Большое разнообразие морфологических типов природного алмаза свидетельствует о широком диапазоне условий их кристаллизации. Вместе с тем изучение алмазов из ксенолитов эклогитов показало неизменность морфологии в пределах ксенолита и независимость морфологии от состава ксенолитов. Последнее позволяет предположить в качестве основного фактора, определяющего морфологию алмаза, P - T -параметры кристаллизации и их изменение [1].

На основании проведенных исследований в системе $Ni-Mn-C$ и данных, полученных в других металлических системах [24], можно говорить об общей закономерной смене габитусных типов кристаллов синтетического алмаза в ряду куб-октаэдр-ромбододекаэдр в порядке увеличения температуры при постоянном давлении синтеза. Детальное исследование морфологии природных алмазов показало, что для большинства месторождений характерны кристаллы, габитус которых определяется гравями октаэдра и ромбододекаэдра, причем на некоторых месторождениях количество кристаллов ромбододекаэдрического габитуса может достигать 80% и более [2].

Образование природных кристаллов алмаза ромбододекаэдрического габитуса обычно связывают с процессами растворения [20], и данная точка зрения подтверждается экспериментально [10]. Однако существует и другая точка зрения, согласно которой ромбододекаэдры алмаза образуются в результате процесса роста [23]. Экспериментальное подтверждение последнего позволяет предположить два возможных варианта образования алмазов ромбододекаэдрического габитуса в природе. При этом, если кристаллизация алмаза ромбододекаэдрического габитуса происходила в узкой зоне вблизи линии равновесия графит-алмаз, то незначительные колебания температуры или давления могли привести к тому, что растущий алмаз попадал в поле устойчивости графита и подвергался растворению в различной степени.

Экспериментальное исследование форм переограничения кристаллов алмаза в морфологическом ряду $\{III\} - \{II\}$ также представляет интерес в плане сопоставления с природными кристаллами. Среди морфологических типов кристаллов якутских алмазов [5] широко распространены кристаллы, которые можно рассматривать как формы переограничения. Однако, как следует из диаграммы морфологических типов алмаза, такие кристаллы могут быть получены не

только в результате падения давления, но и на этапе возрастания температуры кристаллизации при постоянном давлении. Наличие форм переогранения природных алмазов, свидетельствует о непостоянстве условий в процессе кристаллизации, однако редкая встречаемость транслируемых вершинников позволяет предположить, что изменения условий кристаллизации носят постепенный, а не резкий характер. Сравнение морфологии перекристаллизованного графита, полученного экспериментально, и графита из алмазосодержащих ксенолитов вклогитов [22] также подтверждает данное предположение.

Многочисленные исследования алмазов и ассоциирующих с ними минералов убедительно подтверждают точку зрения об их глубинном происхождении [11]. Следовательно, процесс выноса алмазов неизбежно должен быть связан с падением температуры и давления. Таким образом, экспериментальные исследования кристаллизации алмаза как в условиях постоянных PT параметров, так и на этапе падения давления можно рассматривать как возможные модели природного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Афанасьев В.П., Харкив А.Д. Особенности алмазов из глубинных ксенолитов и некоторые генетические следствия. - В кн.: Самородное минералообразование в магматическом процессе. Тезисы докл. Якутск, 1981, с. 153-156.
2. Бартошинский З.В. Сравнительная характеристика алмазов из различных алмазоносных районов Западной Якутии. - Геол. и геофиз., 1961, № 6, с. 40-50.
3. Безруков В.А., Безруков Г.Н., Бутузов В.П. и др. Морфология кристаллов алмаза, синтезированного в широком интервале температур и давлений. - Зап.ВМО, 1966, ч. 95, вып. I, с. 3-9.
4. Безруков Г.Н., Бутузов В.П., Самойлович М.И. Синтетический алмаз. М.: Недра, 1976, II 9с.
5. Бобривич А.П., Бондаренко М.Н., Гневушев М.А. и др. Алмазные месторождения Якутии. М., 1959. 526с.
6. Ишбулатов Р.А., Литвин Ю.А. Распределение давления в ячейке твердофазного аппарата "наковальня с лункой" до 3 Па. Приборы и техника эксперимента, 1975, № 3, с. 218-220.

7. Литвин Ю.А., Безруков Г.Н., Капранова Г.П., Чернов Д.Б. Перекристаллизация и перенос в системах металл-углерод. - В кн.: Экспериментальные исследования минералообразования в сухих окисных системах. М.:Наука, 1972, с. 30-36.

8. Литвин Ю.А., Ишбулатов Р.А. Давление при высоких температурах в твердофазном аппарате "наковальня с лункой". - Приборы и техника эксперимента, 1975, № 4, с.196-198.

9. Ран Э.Н., Малиновский И.Ю. Кубический двухступенчатый аппарат с гидростатическим приводом.- В кн.:Экспериментальные исследования по минералогии (1974-1975). Новосибирск, 1975, с. 149-154.

10. Руденко А.П., Кулакова И.И., Штурман В.Л. Окисление природного алмаза. - В кн.:Новые данные о минералах СССР. М.;Наука, 1979, с. 105-125.

11. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 263с.

12. Шеманин В.И. Гониометрическое изучение кристаллов синтетического алмаза. - Геол.и геофиз.,1966, № II, с.116-118.

13. Шульженко А.А., Чипенко Г.В., Масленко Ю.С., Белоусов Н.С. Влияние фазовых превращений в материале контейнера на условия синтеза сверхтвердых материалов. - В кн.:Физико-химические проблемы синтеза сверхтвердых материалов. Киев, 1978, с.14-17.

14. Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф. и др. Морфология кристаллов алмаза, синтезированных в системе Ni-Mn-C на аппарате типа "разрезной куб". - В кн.: Проблемы теоретической и генетической минералогии. Новосибирск, 1981, с. 38-40.

15. Bundy F.P. et al. Methods and Mechanisms of Synthetic Diamond Growth.- Chem. and Phys. of Carbon, 1973, N 10, p.213-272.

16. Evans T., Changes Produced by High Temperature Treatment of Diamond. - In.:The properties of Diamond. N.Y.: Acad. Press., 1979, p. 403-424.

17. Giardini A.A., Tydings I.E. Diamond synthesis: observations on the mechanism of formation.- Amer.Miner., 1962, v.47, N 11-12, p. 1393-1421.

18. Hiromasa M., Dong I.L., Sakae S. Pressure distribution in a multianvil high-pressure device. - J. of Physics, 1973, v. 6, N 11, p.1072-1074.

19. Kennedy C.S., Kennedy I.C. The Equilibrium Boundary between Graphite and Diamond. - J.of Geophys.Res. 1976, v.81, N 14, p.2467-2469.
20. Moore M., Lang A.R. On the origin of the rounded dodecahedral habit of natural diamond. - J.Crystal.Growth 26, 1974, v. 26, p. 133-139.
21. Pipkin N.J., Davies G.J. The application of the scanning electron microscope to studies of the external crystal morphologies of synthetic diamond and cubic boron nitride.- Proc. Electron. Microscopy Soc.South Afr., 1978, v.8, p.127-128.
22. Robinson D.N. Diamond and graphite in eclogite xenoliths from kimberlite.- In.:Proc. 2-nd Int. Kimberlite conf., 1979, v. 2, p. 50-58.
23. Varma C.K.R. Studies on Natural Diamonds of the Dodecahedral Form. - Phil. Mag., 1967, v.16, N 141, p.621-634.
24. Yamaoka S., Komatsu H., Kanda H., Setaka N. Growth of diamond with rhombic dodecahedral faces. - J. Crystal Growth, 1977, v.37, p.349-352.

Г.Н.Кузнецов

ПРИМЕНИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ УРАВНЕНИЙ НЕЛИНЕЙНОЙ ТЕОРИИ
УПРУГОСТИ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

В области больших деформаций, когда закон Гука не выполняется, вид характеристики деформации неоднозначен.

Форму представления тензора деформации можно выбрать различным образом [2,4]. Соответственно, если строить уравнение состояния вещества в виде разложения энергии или давления в ряд по степеням компонент тензора деформации, форма этого уравнения будет различной. Будем считать тензор деформации приведенным к главным осям, более того, будем считать деформацию всесторонним сжатием, так что все диагональные компоненты тензора равны между собой. Обозначим коэффициент растяжения вдоль

некоторой координатной оси через K . Тогда любая диагональная компонента тензора деформации Коши равна $K-I$, тензора Свейнгера $-I - \frac{I}{K}$, тензора Грина $-\frac{I}{2}(K^2 - I)$, тензора Альманси $-\frac{I}{2}(I - \frac{I}{K^2})$, тензора Генки $-\ln K$. Будем рассматривать всестороннее растяжение (сжатие) изотропного твердого тела. Обозначим через $x = V/V_0$ величину относительного сжатия, K'_0 - модуль объемного сжатия при $P=0$, K'_0 - производную модуля объемного сжатия по давлению при $P=0$. Тогда из разложения энергии в ряд по компонентам тензора Альманси получим уравнение Берча:

$$P = \frac{3}{2} K_0 (x^{-7/3} - x^{-5/3}) \left[1 + \frac{3(K'_0 - 4)}{4} (x^{-2/3} - I) \right], \quad (1)$$

из тензора Грина:

$$P = \frac{3}{2} K_0 (x^{-1/3} - x^{1/3}) \left[1 + \frac{3}{4} K'_0 (1 - x^{2/3}) \right], \quad (2)$$

из тензора Свейнгера:

$$P = 3K_0 x^{-4/3} (x^{-1/3} - 1) \left[1 + \frac{3}{2} (K'_0 - 3) (x^{-1/3} - 1) \right], \quad (3)$$

из тензора Генки:

$$P = -K_0 - \frac{\ln x}{x} \left[\left(1 - \frac{K'_0 - 2}{2} \ln x \right) \right], \quad (4)$$

из тензора Коши:

$$P = 3K_0 (x^{-1/3} - 1) \left[1 + \frac{3K'_0 - 1}{2} (x^{-1/3} - 1) \right]. \quad (5)$$

Из разложения давления в ряд по компонентам тензора Альманси получим уравнение Синьорини:

$$P = \frac{3}{2} K_0 (x^{-2/3} - 1) \left[1 + \frac{3K'_0 - 2}{4} (x^{-2/3} - 1) \right], \quad (6)$$

таким же образом из тензора Грина получим:

$$P = \frac{3}{2} K_0 (1 - x^{2/3}) \left[1 + \frac{3K'_0 + 2}{4} (1 - x^{2/3}) \right], \quad (7)$$

из тензора Генки:

$$P = -K_0 \ln x \left(1 - \frac{K_0'}{2} \ln x \right). \quad (8)$$

Имея в виду использование в области высоких давлений, будем рассматривать только уравнения с отрицательными степенями x или содержащие $\ln x$, т.е. уравнения (I) - (6), (8).

Постоянные, входящие в эти уравнения, имеют ясный физический смысл и могут быть определены из опытов по изучению сжимаемости при высоких давлениях, по измерению скорости звука при высоких давлениях, из экспериментов с ударными волнами. Критерием пригодности того или другого уравнения состояния из вышеприведенных может служить, например, степень совпадения постоянных K_0 и K_0' , вычисленных методом наименьших квадратов из кривых сжимаемости со значениями этих же величин, полученных из ультразвуковых измерений или из опытов с ударными волнами. По экспериментальным данным, приведенным в [6], отдельно по данным до 30 и до 100 кбар, а также по данным экспериментов с ударными волнами [5], нами вычислены постоянные K_0 и K_0' , входящие в уравнения (I) - (8), а также постоянные для уравнений:

$$P = K_0 (x^{-1} - 1) + \frac{K_0 (K_0' - 1)}{2} (x^{-1} - 1)^2, \quad (9)$$

$$P = A x^{-2/3} \left\{ \exp \left[B(1 - x^{1/3}) \right] - x^{-2/3} \right\}, \quad (10)$$

где $B = \frac{3}{2} (K_0' - 1) \pm \sqrt{9(K_0')^2 - 42 K_0' + 57}$ $A = 3K_0 / (B - 2)$,

$$P = \frac{K_0}{K_0'} (x^{-K_0'} - 1). \quad (11)$$

Уравнение (10) практически совпадает с уравнением, используемым В.Н.Жарковым и В.А.Калининым [3], уравнение (11) обычно называют уравнением Мурнагана (оно следует из предположения пропорциональности модуля сжимаемости давлению). Затем эти постоянные для каждого вещества, вычисленные по разным уравнениям, сравнивались на согласованность между собой и с другими независимыми данными (ультразвуковые эксперименты [I], если таковые имелись.

Проверка показала, что до сжатий порядка $0,85 + 0,9$ все эти уравнения неплохо описывают экспериментальные данные (опыты по статическому сжатию до 30 кбар [6] и с ударными волнами до 250 кбар [6]). Эксперименты по статическому сжатию до 100 кбар чаще всего дают плохую точность при обработке данных с любым уравнением. Точность вычисления коэффициентов K_0 и K'_0 по разным уравнениям для разных веществ различная. Наихудшая точность определения K_0 и K'_0 для уравнения (10) и отчасти (11), остальные уравнения дают сравнимые результаты. Несколько выделяется в среднем более высокой точностью определения K_0 и K'_0 уравнение (3). Следует отметить вполне приемлемую точность самого простого по структуре уравнения (9), которое поэтому можно рекомендовать для обработки опытов по сжимаемости веществ до сжатий порядка $0,85 + 0,9$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андерсон О. Определение и некоторые применения изотропных упругих постоянных поликристаллических систем, полученных из данных для монокристаллов. - В кн.: Физическая акустика. Т.3, ч.Б. Динамика решетки. М.: Мир, 1968, с. 62-121.
2. Годунов С.К. Элементы механики сплошной среды. М.: Наука, 1978, 304с.
3. Жарков В.Н., Калинин В.А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1968, 312с.
4. Лурье А.И. Нелинейная теория упругости. М.: Наука, 1980, 512с.
5. Райс М., Мак-Куин Р., Уолш Дж. Сжатия твердых тел сильными ударными волнами. - В кн.: Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях. М.: Мир, 1965, с. 9-92.
6. Справочник физических констант горных пород. Под ред. С.П. Кларка. М.: Мир, 1969, 544с.

О ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ГРЮНАЙЗЕНА ОТ ОБЪЕМА
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Для определения зависимости коэффициента Грюнайзена от объема предлагаются различные формулы [1].

Слейтера:

$$\gamma = -\frac{V}{2} \frac{\partial^2 P / \partial V^2}{\partial P / \partial V} - \frac{2}{3}, \quad (1)$$

Дугдала-Мак-Дональда:

$$\gamma = -\frac{V}{2} \frac{\partial^2 (PV^{2/3}) / \partial V^2}{\partial (PV^{2/3}) / \partial V} - \frac{1}{3}, \quad (2)$$

Зубарева и Ващенко:

$$\gamma = -\frac{V}{2} \frac{\partial^2 (PV^{4/3}) / \partial V^2}{\partial (PV^{4/3}) / \partial V} \quad (3)$$

Формула (1) получена из модели твердого тела Дебая, формула (2) - из рассмотрения атомной решетки, формула (3) из теории свободного объема. В выводе формулы (2) была обнаружена ошибка, однако новый вывод [2] также не свободен от неточностей.

Обычно критерием правильности той или иной формулы считается совпадение вычисленного по этой формуле коэффициента с термодинамическим значением этой же величины

$$\gamma = \frac{\alpha V K}{C_v}, \quad (4)$$

где α - коэффициент объемного расширения, V - мольный объем, K - модуль объемной сжимаемости, C_v - мольная удельная теплоемкость.

Но точность определения как по формуле (4), так и по формулам (1)-(3) чаще всего для этого сравнения недостаточна.

Возникает предположение, что различие в формулах обусловлено различием теоретических моделей, положенных в основу их вывода. Поэтому желательно вывести эту зависимость при мини-

мальных предположениях. Для сплошной среды, если все частоты в твердом теле одинаково зависят от объема, можно взять в качестве характеристической частоты одну из собственных частот тела. Для любой из них можно записать:

$$V \sim K^{1/2} V^{1/6},$$

где K - модуль объемной сжимаемости.

Поскольку по определению $\chi = - \frac{\partial \ln V}{\partial \ln V}$, то отсюда нетрудно получить:

$$\chi = - \frac{V}{2} \frac{\partial^2 P / \partial V^2}{\partial P / \partial V} - \frac{2}{3}, \quad \text{т.е. формулу (I).}$$

Желательно рассмотреть зависимость коэффициента Грннайзена от объема также и в модели атомной решетки, так как не исключено, что эта зависимость в длинно- и коротковолновом приближении различна.

Выберем внутри твердого тела систему координат таким образом, чтобы координатные оси совпали с главными осями тензора деформации. Рассматриваем только однородные деформации. Выделим объем занятый N атомами с координатами этих атомов x_i, y_i, z_i ($1 \leq i \leq N$), начало координат выберем при этом таким образом, чтобы $x_i > 0, y_i > 0, z_i > 0$ при любой рассматриваемой деформации. Тогда величину этого объема можно выразить через координаты любого внутреннего атома x_i, y_i, z_i :

$$V = e_i x_i y_i z_i$$

Соответственно

$$\frac{\partial V}{\partial x_i} = \frac{V}{x_i}; \quad \frac{\partial V}{\partial y_i} = \frac{V}{y_i}; \quad \frac{\partial V}{\partial z_i} = \frac{V}{z_i}$$

Потенциальная энергия взаимодействия атомов зависит от координат всех атомов. Кинетической энергией мы пренебрегаем ($T=0$). Уравнение для давления:

$$P = - \frac{\partial u}{\partial V} = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial u}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial V} + \frac{\partial u}{\partial y_i} \frac{\partial y_i}{\partial V} + \frac{\partial u}{\partial z_i} \frac{\partial z_i}{\partial V} \right)$$

или

$$P = -\frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \left(x_i \frac{\partial U}{\partial x_i} + y_i \frac{\partial U}{\partial y_i} + z_i \frac{\partial U}{\partial z_i} \right)$$

можно записать более компактно:

$$P = -\frac{1}{V} \sum_{i=1}^{3N} x_i \frac{\partial U}{\partial x_i} .$$

Здесь все координаты обозначены одной буквой x . Далее индексы знака суммы будем опускать:

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{1}{V^2} \sum \sum x_i x_j \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} .$$

Заметим, что $S_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j}$ является силовой характеристикой связи между атомами. Для всестороннего сжатия все координаты равноправны. Можно записать $x_i = b_i V^{1/3}$, где b_i - константа.

Тогда:

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -V^{-1/3} \sum b_i b_j S_{ij}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = -\frac{4}{3} \frac{1}{V} \frac{\partial P}{\partial V} - V^{-4/3} \sum \sum b_i b_j \frac{\partial S_{ij}}{\partial V} .$$

Для гармонического осциллятора частота колебаний

$$\nu = \sqrt{\frac{S}{m}} ,$$

где S - силовая характеристика, m - приведенная масса.

Таким образом, $\gamma = -\frac{\partial \ln \nu}{\partial \ln V} = -\frac{1}{2} \frac{V}{S} \frac{\partial S}{\partial V} .$

Если все частоты зависят от объема одинаково, т.е. все $\delta_{ij} = \delta$,

то
$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = -\frac{4}{3} \frac{1}{V} \frac{\partial P}{\partial V} - \frac{2\delta}{V} \frac{\partial P}{\partial V}$$

отсюда следует:

$$\gamma = -\frac{V}{2} \frac{\partial^2 P / \partial V^2}{\partial P / \partial V} - \frac{2}{3} ,$$

т.е. получим формулу (I).

Таким образом, предположив, что все частоты в твердом теле одинаково зависят от объема, мы приходим к формуле Слейтера (I). Это же предположение лежит в основе уравнения Ми-Грюнайзена. Отказ от этого предположения ведет к необходимости использования нескольких постоянных Грюнайзена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жарков В.Н., Калинин В.А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах.: Наука, 1968, 312с.
2. Райс М., Мак-Куин Р., Уэлш Дж. Сжатие твердых тел сильными ударными волнами. - В кн.: Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях. М.: Мир, 1965, с. 9-92.

В.М.Галкин

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛЕЙКОСАФИРОВЫХ НАКОВАЛЕН В КАМЕРЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

В последнее время резко возрос интерес к устройствам высокого давления с прозрачными наковальнями Бриджмана, позволяющим проводить оптические исследования твердого вещества непосредственно в сжатом состоянии. Относительная простота изготовления, автономность, малогабаритность и возможность использовать стандартную аппаратуру способствуют широкому распространению подобных камер. Наилучшим материалом для наковален - пуансонов таких устройств являются монокристаллы алмаза, на которых достигнуты статические давления до 1,7 Мбар [4]. Для исследований при более низких давлениях могут быть применены и другие оптически прозрачные материалы.

В данной работе сделана попытка в качестве материала для наковален использовать лейкосапфир для исследований в области

давлений несколько десятков килобар. Наковальни-пуансоны из лейкосапфира можно применять для отработки и отладки конструкции аппаратов высоких давлений и методики оптических исследований, что позволит сократить расход дорогостоящего и дефицитного монокристаллического алмаза.

Работа проведена на аппарате высокого давления, аналогичном ячейке высокого давления, описанной П. Беллом и Х. Мао [5]. Наковальни-пуансоны изготовлены из искусственного лейкосапфира оптического качества без активных примесей, который применяется для изготовления световодов. Ось шестого порядка лейкосапфира составляет с осью пуансона угол $68-72^\circ$.

Лейкосапфировые стержни диаметром 6 мм были разрезаны на плоскопараллельные диски толщиной 2,5 мм. Поверхности дисков механически полировали, добиваясь плоскостности и плоскопараллельности поверхностей не хуже двух интерференционных полос и $30''$ соответственно. Диски были тщательно исследованы под микроскопом и для дальнейшей обработки отобраны только бездефектные. Из лейкосапфировых дисков на шлифовальном станке выточены конусообразные наковальни-пуансоны с углом при вершине конуса 100 и 140° (рис. 1). Диаметры рабочих и опорных поверхностей соответственно равны 0,5-0,8 и 3,7-3,8 мм. После установки на опорные полушпильки и предварительной ориентировки лейкосапфировые наковальни приклеивали эпоксидной смолой. Окончательная юстировка наковален собранной ячейки проведена под микроскопом по интерференционным полосам. Исследуемое вещество вносится через боковые окна на рабочую поверхность нижней наковальни при опущенном поршне. При нагрузке наковален часть вещества выдавливается из рабочей зоны.

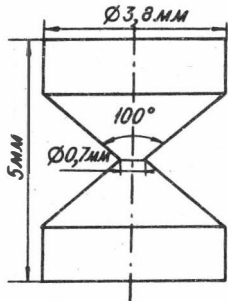


Рис. 1. Наковальни-пуансоны из синтетического лейкосапфира

Для отработки методики и определения давлений, которые могут выдерживать лейкосапфировые наковальни, были использованы порошки AgI и HgI_2 . В области низких давлений при комнатной температуре AgI претерпевает ряд превращений: при 2,4 кбар - из гексагональной модификации $AgI(II)$ (типа вюрцита) в тетрагональную $AgI(IV)$,

при 3 кбар - в кубическую AgI(III) (типа NaCl) [6]. Из-за радиального градиента давления, появляющегося между наковальнями при сжатии, новая фаза зарождается в центральной зоне, где давление максимальное. На рис.2 показана схема, где при давлении около 5 кбар присутствуют все три фазы AgI одновременно. В центральной части фаза AgI(III) затем кольцо фазы AgI(IV) и по периферии фазы AgI(II) . Аналогичные результаты приведены в работе [1]. Близость колец к правильной округлой форме свидетельствует об осесимметричном распределении давления и о хорошей юстировке лейкосапфировых наковален.

При сдавливании порошка HgI_2 при комнатной температуре получен фазовый переход, который соответствует превращению при 13 кбар фазы D_{4h}^{15} в модификацию C_{2v}^{12} [2]. В дальнейшем с ростом давления наковальни из лейкосапфира разрушались при оранжевом цвете фазы высокого давления HgI_2 , что соответствует давлению около 25-30 кбар.

Несколько опытов проведено с прокладками из отожженной меди и латуни толщиной 0,05-0,1 мм с отверстием для образца диаметром около 0,4 мм. Сравнение этих опытов с опытами без прокладок не выявило различия в давлениях, при которых происходит разрушения лейкосапфировых наковален. По-видимому, это связано с большой пластичностью меди и латуни, которые в данном случае не оказывают необходимой поддержки вершин наковален.

После снятия нагрузки на рабочих поверхностях лейкосапфировых наковален видны системы параллельных трещин. В микроскопе в скрещенных николях все блоки гаснут одновременно. Разрушение наковален, помимо скалывания на краях, также происходит по системе параллельных трещин, по которым раскалывается лейкосапфир. В работе [3] аналогичные системы трещин возникали вдоль плоскости $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ при сжатии образцов корунда, у которых ось шестого порядка составляла угол в 70° к направлению сжатия.

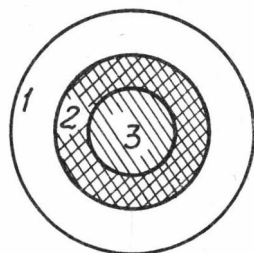


Рис.2. С х е м а
трех фаз Ag при
5 кбар
Обозначение: 1 -
фаза Ag (II) , 2 -
фаза Ag (IV) , 3 -
фаза Ag (III)

В заключение следует отметить, что испытания камеры высокого давления с пуансонами из лейкосапфира показали возможность достижения давлений до 25-30 кбар без поддерживающих прокладок. Применение правильно подобранных "жестких" прокладок и ориентировка рабочих поверхностей наковален из лейкосапфира по плоскости $\{10\bar{1}\bar{1}\}$, по-видимому, могут повысить пределы давлений. Конструкция аппарата позволяет достаточно хорошо центрировать и удерживать юстировку пуансонов в течение опыта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аспандияров С.Б. Алмазная камера и визуальные наблюдения фазовых переходов непосредственно под давлением. - В кн.: Техн.науки. Алма-Ата, 1976, с.74-78.

2. Дрикамер Х. Электронная структура твердых тел под давлением. - В кн.: Твердые тела под высоким давлением. М.: Мир, 1966, с. 399-429.

3. Рубин и сапфир. М.:Наука, 1974, 236с.

4. Bell P.M, Mao H.K. Static generation of 1,72 Megabars pressure.- In: Carnegie Inst.Wash.Yearbook, 1978, v.77,p.908-913.

5. Mao H.K., Bell P.M. Design and varieties of the Mega - bar cell. - In: Carnegie Inst.Wash.Yearbook, 1978, v.77,p.904-908.

6. Merrill L. Behavior of the AB-type compounds at high pressures and high temperatures. - J.Phys. and Chem.Ref.Data, 1977, v. 6, N4, p.1205-1252.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Дорошев А.М., Логвинов В.М. Фазовые превращения Fe_2SiO_4 и $CaCO_3$ при высоких давлениях	5
Дорошев А.М., Туркин А.И. Устойчивость хромсодержащих фаз и ассоциаций системы $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ при высоких температурах и давлениях	29
Туркин А.И. Синтез и параметры элементарной ячейки ортопироксенов серии $Mg_2Si_2O_6-MgAl_2SiO_6-MgCr_2SiO_6$ и шпинелей ряда $MgAl_2O_4-MgCr_2O_4$	44
Сурков Н.В. Устойчивость глиноземсодержащих клинопироксенов ряда $CaMgSi_2O_6-CaAl_2SiO_6$ при высоких давлениях	51
Калинин А.А. Фазовые взаимоотношения в системе $MgSiO_3-CaSiO_3-Al_2O_3$ в области ликвидуса при $P=30$ кбар	63
Бабич Ю.В., Малиновский И.Ю. Исследование кинетических закономерностей превращения коэсита в кварц при давлении 20 кбар	74
Федоров И.И., Сонин В.М., Чепуров А.И., Санников В.Е. К вопросу о синтезе алмаза в присутствии Mn, Ni - катализатора	90
Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф. Некоторые аспекты генезиса антискелетных кристаллов алмаза	104
Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Малиновский И.Ю. Признаки и причины неконтролируемого изменения давления в процессе синтеза алмаза	III
Кузнецов Г.Н. Применимость некоторых уравнений нелинейной теории упругости в области высоких давлений	128
Кузнецов Г.Н. О зависимости коэффициента Грюнайзена от объема при высоких давлениях	132
Галкин В.М. Использование лейкосапфировых наковален в камере высокого давления	135

Св. темат. план 1982, поз. 45

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ
ВЕРХНЕЙ МАНТИИ

Сборник научных трудов

Ответственный редактор Александр Александрович Годовиков

Утверждено к печати
Институтом геологии и геофизики СО АН СССР

Технический редактор Н.Н. Александрова

Подписано к печати 31.12.82. МН 17376.
Бумага 60×84/16. Печ. л. 8,75. Уч.-изд. л. 8,1.
Тираж 300. Заказ 42. Цена 55 коп.

Институт геологии и геофизики СО АН СССР
Новосибирск, 90. Ротапринт.