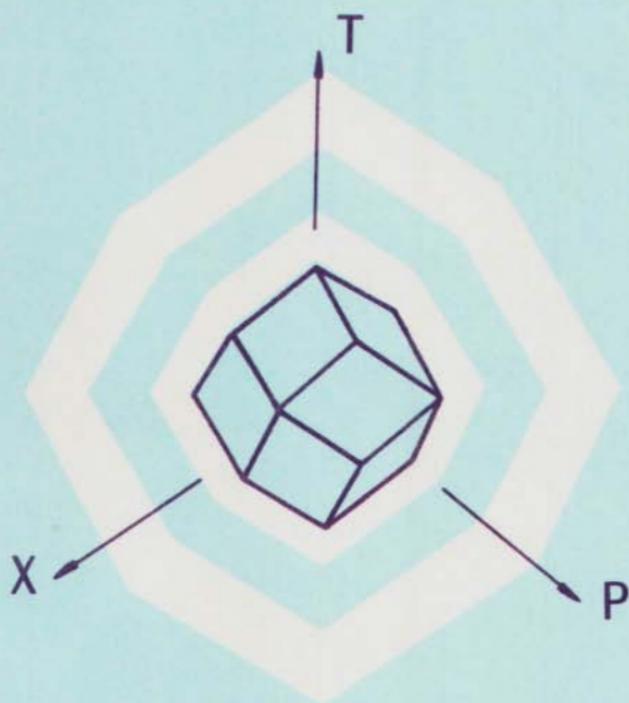


ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ



НОВОСИБИРСК-1982

**АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ
СИСТЕМ**

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

НОВОСИБИРСК-1982

Физико-химические исследования минералообразующих систем: Сб. науч. тр./АН СССР, Сиб. отд-ние, Ин-т геологии и геофизики; Редкол.: А.А.Годовиков (отв. ред.) и др.-Новосибирск, 1982.-154 с.

В сборнике помещены оригинальные работы по физико-химическим исследованиям минералообразующих систем.

В статьях рассматриваются суше рудные системы, содержащие ртуть, мышьяк, медь, серебро, галлий, золото; кинетика гидротермальной кристаллизации берилла и растворения монокристаллов парателлурита; фазовые превращения силикатных систем при высоких давлениях; много внимания уделяется исследованию иризирующего опалового материала, вопросам устойчивости минералов в гидротермальных условиях, изучению расплавов при высоких температурах, а также методическим вопросам.

Сборник представляет интерес для широкого круга геохимиков и геологов, интересующихся результатами экспериментальных исследований в области минералогии.

Р е д к о л л е г и я:

д-р геол.-мин. наук А.А.Годовиков (отв. ред.),
канд. геол.-мин. наук Ж.Н.Федорова, И.В.Синяков

Рецензенты:

канд. геол.-мин. наук В.А.Кляхин,
канд. физ.-мат. наук В.А.Винокуров

УДК 549.07+549.211+548.248

Ю.Н.Пальянов, А.Ф.Хохряков, А.И.Чепуров

ЦИКЛИЧЕСКИЕ ДВОЙНИКИ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Циклические двойники алмаза довольно редко встречаются в природе, хотя и описывались многократно и являются хорошо известными благодаря оригинальной внешней форме [7,4,1,10]. Среди синтетических алмазов такие двойники, образованные кристаллами октаэдрического габитуса, также были отмечены [16,8]. Детальное исследование таких образований синтетического алмаза проведено Г.Г.Леммлейном [2], которым показано, что каждый из двойниковых сrostков представляет шестерник. В основном циклические двойники состоят из пяти октаэдров, образующих пятилучевую звезду, а шестой индивид присутствует в виде тонкой прослойки клинообразной формы. В последнее время появилась статья, посвященная циклическим двойникам синтетического алмаза оригинальной морфологии, образованным кристаллами кубооктаэдрического габитуса [12].

Вопрос о происхождении циклических двойников во многих аспектах является дискуссионным. Так, например, образование звездоподобных двойников пентагонита объясняется возникновением пятерного мотива в структуре кристаллического зародыша [11,15]. Для пятерников золота предлагается модель, где их образование связывается с примесями [13]. Пангаров [5], проведя исследования по кристаллизации двойников серебра, полагает, что также пятерники, вероятно, образуются благодаря последовательному двойникованию, однако механизм их образования не рассматривается. Достоверным и экспериментально установленным следует считать лишь тот факт, что образование циклических двойников возможно только в условиях значительных пересыщений [5].

Опыты по синтезу алмаза проводились в системе Ni-Mn-C на аппарате высокого давления типа "разрезной куб" [6]. Наиболее благоприятной для кристаллизации циклических двойников оказалась

Сферические координаты граней
циклического шестерника кубооктаэдров алмаза*

Номер крис- талла	Индекс граня	К о о р д и н а т ы				Ошибки	
		измеренные		вычисленные		$\Delta \rho$	$\Delta \varphi$
		ρ	φ	ρ	φ		
I	(001)	90°00'	211°41'	90°00'	211°36'	-	0°05'
	(111)	35°10'	211°41'	35°16'	211°36'	0°06'	0°05'
II	(001)	90°00'	141°09'	90°00'	141°04'	-	0°05'
	(111)	35°08'	141°12'	35°16'	141°04'	0°08'	0°08'
	(111)	90°00'	195°33'	90°00'	195°48'	-	0°15'
III	(001)	90°01'	70°22'	90°00'	70°32'	0°01'	0°10'
	(111)	89°58'	125°10'	90°00'	125°16'	0°02'	0°06'
IV	(001)	90°00'	0°00'	90°00'	0°00'	-	-
	(111)	35°05'	0°00'	35°16'	0°00'	0°11'	-
	(111)	90°02'	305°27'	90°00'	305°12'	0°02'	0°15'
V	(001)	90°03'	289°26'	90°00'	289°28'	0°03'	0°02'
	(111)	35°07'	289°21'	35°16'	289°28'	0°09'	0°07'
VI	(001)	90°00'	219°06'	90°00'	218°56'	-	0°10'
	(111)	90°00'	164°17'	90°00'	164°12'	-	0°05'
	(111)	35°07'	219°08'	35°16'	218°56'	0°09'	0°12'

* За ось Z принята ось шестерника

область P-T-параметров, удаленная от линии равновесия графит - алмаз, где предполагаются максимальные пересыщения расплава углеродом относительно алмаза [3]. В ячейке высокого давления [9], кроме хорошо известных циклических двойников, образованных октаэдрическими кристаллами (рис. 1,в), были получены циклические двойники алмаза кристаллов кубического (рис. 1,а) и кубооктаэдрического (рис. 1,б) габитуса. Опыты проводились в условиях заданных P-T-параметров, исключающих возможность переограниения.

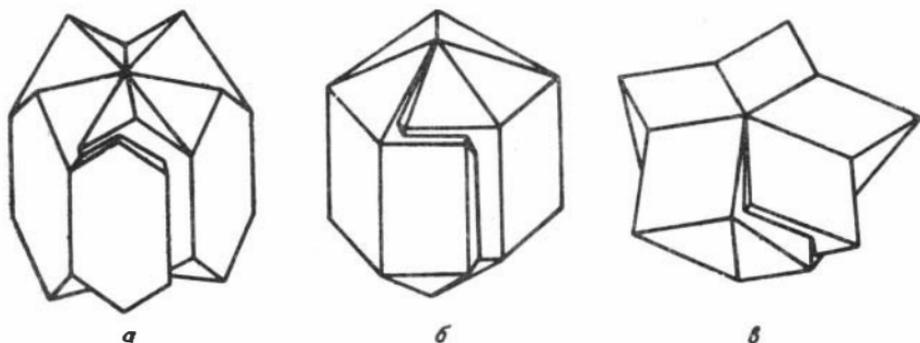


Рис. 1. Морфологический ряд циклических двойников, образованных кристаллами: а - кубического; б - кубооктаэдрического; в - октаэдрического габитуса

Гониометрические данные, полученные на гониометре ZKG-3 для циклического двойника кубооктаэдров алмаза, приведены в таблице, стереографическая проекция - на рис. 2.

В работе [12] при исследовании циклических двойников синтетического алмаза отмечаются грани $\{511\}$ в виде узких полосок вблизи двойникового шва. Низкая точность приведенных гониометрических данных ($\sim 1^\circ$) вызывает сомнения относительно существования этих граней. На исследованных нами циклических двойниках были обнаружены грани, стереографическая проекция которых совпадает с проекцией, приведенной в работе [12]. Установлено, что эти грани являются гранями $\{111\}$ соседних индивидов. По своему положению они отличаются от граней $\{511\}$ на $6'$ и без рассмотрения позиции двойникового шва легко могут быть приняты за грани $\{511\}$. Также сомнительно для алмаза наличие двойниковой плоскости $\{511\}$. Эта плоскость не является двойниковой потому, что образуется при разрастании и смыкании первого и четвертого индивидов в четвернике и, как показывают наши наблюдения, не является активным местом роста. В противном случае, придется признать существование двойниковой плоскости между первым и шестым индивидом в шестернике (рис. 2), которая будет иметь очень высокие индексы. Де-

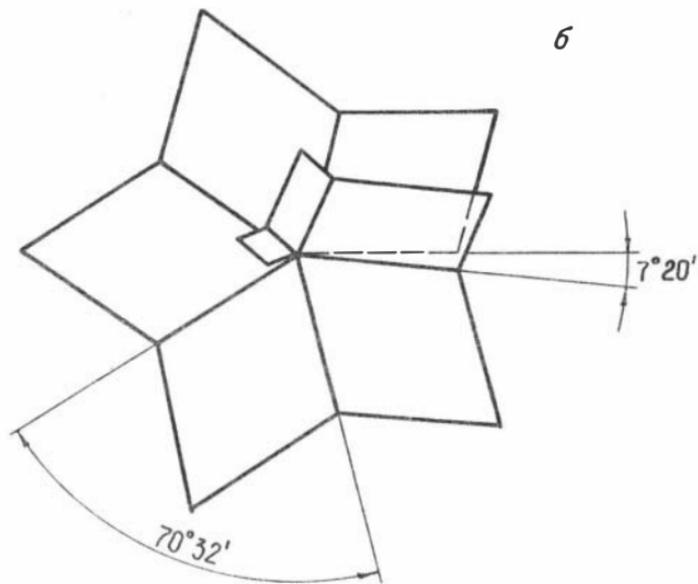
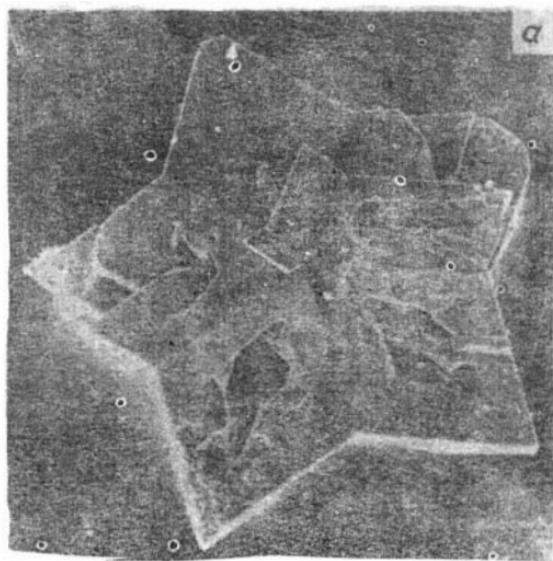


Рис. 3. Спиральный циклический двойник синтетического алмаза, образованный кристаллами октаэдрического габитуса: а - $\times 180$; б - схема

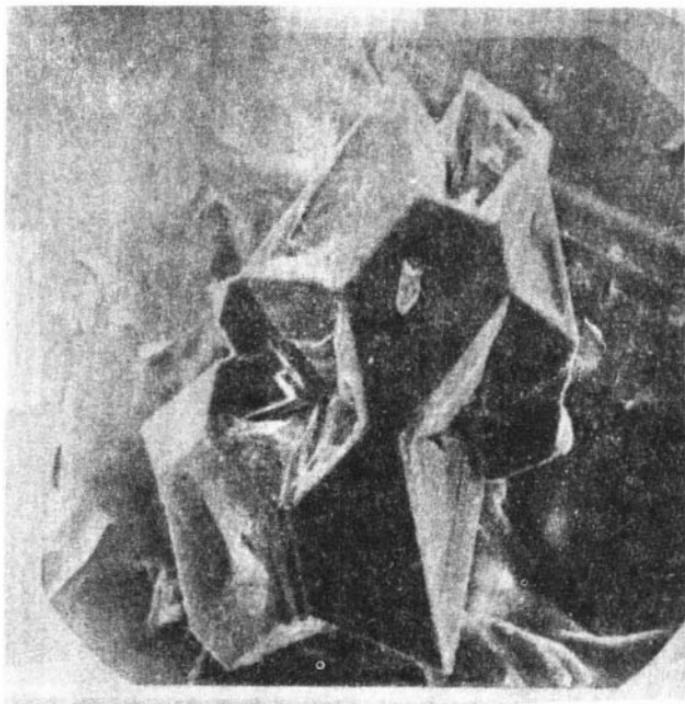


Рис. 4. Сложный циклический двойник синтетического алмаза с тремя циклическими осями (O_1, O_2, O_3), $\times 160$

шестой угнетенный индивид остается сектор в $7^{\circ}20'$. При исследовании электронно-микроскопических снимков большого количества циклических двойников установлено, что шестой индивид либо занимает сектор $7^{\circ}20'$ и тогда циклический двойник замыкается, либо нарастает на первый индивид и занимает недостающий ему сектор в $63^{\circ}12'$. Во втором случае к шестому индивиду может присоединиться новый индивид в двойниковом положении. Естественно, что в результате последовательного присоединения следующих индивидов образуется новый цикл в той же плоскости (110). Таким образом продолжается процесс двойникования и соответственно смещение индивидов относительно друг друга с образованием спирального циклического двойника. Очевидно, такие спиральные цик-

лические двойники могут быть как правыми, так и левыми. Следует отметить, что измеренные нами углы между плоскостями двойникового реальных циклических двойников оказались в некоторых случаях значительно больше 7° , но всегда примерно кратные 7, что свидетельствует о том, что в процессе спирального развития двойника полный оборот на $352^\circ 40'$ осуществлялся несколько раз и углы между плоскостями двойникового будут соответственно равны $7^\circ 20'$, $14^\circ 40'$, 22° и так далее.

Все высказанное подтверждает, что двойникование происходит благодаря последовательному присоединению новых зародышей в двойниковом положении на грани уже имеющегося кристалла или двойника. Однако, шпинелевый двойник октаэдров имеет 14 граней {III} и в случае, если возможность присоединения зародыша в двойниковом положении на любую свободную грань одинакова, то вероятность образования циклического шестерника будет чрезвычайно мала. Значит, следует предположить, что различные грани двойника обладают разной способностью присоединять зародыш в двойниковом положении. Действительно, шпинелевый двойник октаэдров имеет три различных типа граней: две грани, параллельные двойниковой плоскости, шесть граней, образующих входящий угол, и шесть граней, образующих выходящий угол. Общеизвестно, что двойниковая плоскость является нарушением структуры кристалла и соответственно является источником дислокаций. Дислокации, в свою очередь, являются ответственными за появление двойников, как было убедительно показано [14] при кристаллизации веществ с алмазным типом структуры. Опыты по травлению двойников алмаза [17] также показали, что максимальная концентрация ямок травления, отвечающих дислокациям, установлена именно вблизи двойникового шва. С учетом этих положений очевидно, что наиболее благоприятными областями для присоединения двойников будут участки вблизи двойникового шва на гранях третьего типа, образующих выходящий угол. Плотность дислокаций на гранях, образующих выходящий угол вблизи линии соединения двойниковых плоскостей, будет увеличиваться с присоединением каждого нового индивида и, следовательно, будет возрастать вероятность возникновения зародыша в двойниковом положении именно в этом месте. Таким образом, коленчатые двойники из трех или четырех индивидов в условиях значительных пересыщений стремятся образовать циклический двойник. Не исключено, что

двойникование в определенных условиях может происходить по нескольким граням при выходящем угле двойника. В таких случаях образуются сложные циклические двойники с несколькими циклическими осями (см. рис. 4). В итоге такое развитие двойника может привести к образованию очень сложного замкнутого циклического двойника, имеющего 12 циклических осей. Конечную фигуру проще всего представить как пентагондодекаэдр, на каждой грани которого находится циклический двойник.

Обобщая изложенный в данной работе материал, можно сделать следующие выводы:

1. Установлен морфологический непрерывный ряд циклических двойников синтетического алмаза в соответствии с морфологическим рядом куб - октаэдр.

2. Получены новые типы циклических двойников алмаза: спиральные циклические двойники и сложные циклические двойники с несколькими циклическими осями.

3. Предложен механизм образования циклических двойников алмаза, заключающийся в последовательном возникновении новых зародышей в двойниковом положении на грани кристалла или двойника.

Литература

1. Бобривич А.П., Бондаренко М.Н., Гневушев М.А. и др. Алмазные месторождения Якутии. - М.: Госгеолтехиздат, 1959. - 395 с.

2. Леммлейн Г.Г. Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973, с. 71-74.

3. 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 и силикатных системах. М.: Наука, 1972, с. 30-36.

4. Орлов Ю.Л. Морфология алмаза. - М.: Изд-во АН СССР, 1963. - 234 с.

5. Пангаров Н.А. Ориентация кристаллов при электроосаждении металлов. - В кн.: Рост кристаллов. М.: Наука, 1974, т. X, с. 71-97.

6. Рая Э.Н., Малиновский И.Ю. Кубический двухступенчатый аппарат с гидростатическим приводом. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1974-1975). Новосибирск: Изд-ние ИГиГ СО АН СССР, 1975, с. 149-154.

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

8. Кателишвили Г.В., Безруков Г.Н., Лаптев В.А. Морфологические характеристики и особенности образований двойниковых кристаллов алмаза марки САМ.- Алмазы, 1972, вып.8, с.1-8.

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

10. Casanova R.D., Simon B., Turco G. A repeated twin in natural diamond from Tortiya, Ivory Coast.- Amer. Mineral. 1972, v.57, n.11-12, p.1871-1873.

11. Evans H.T. Penetration twins in hexagonal barium titanate: A Proposed mode of nucleation.- Canad. Mineral., 1978, v.16, p.347-352.

12. Pipkin N.J., Davies J., The crystal morphology of cyclic twins in synthetic diamond grits.- Phil. Mag. A 1979, v. 40, n.3, p.435-443.

13. Schwobel R., Anomalous Growth of Gold from the vapor Phase.- Journ. Appl. Phys., 1966, v.37, n.6, p.2515-2516.

14. Simon B., Kern., Formation des Macles des Cristaux de Structures de Structures Diamand et Blende.- Krist. und Technik, Bd.2, H.4, 1967, p.475-480.

15. Staples L.W., Evans H.T., Lindsay J.R. Cavansite and Pentagonite, New dimorphous Calcium Vanadium Silicate Minerals from Oregon.- Amer. Mineral., 1973, v.58, p.405-411.

16. Strong H., Making Diamond in the Laboratory.- The Physics Teacher, 1975, v.13, n.1, p.7-13.

17. Varma C.K.R. Intersecting twins in diamond. Scr. Metal. 1972, v.6, p.799-800.

УДК 541.161.2

А.А.Годовиков, Р.Г.Куряева

ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА ПРИВЕДЕННЫХ СИЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ДЛЯ СУЛЬФИДОВ Р-ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ

В предыдущей статье [1] говорилось, что р-элементы в разных количествах входят в стеклообразный As_2S_3 . Это в какой-то мере обусловлено тем, что химическая связь во вновь образующихся сульфидов и в As_2S_3 имеет неодинаковую степень "металличности, ковалентности и ионности". В качестве величины, характеризующей степень ковалентности (ионности) связи, мы приняли приведенные силовые характеристики $\bar{\gamma}_{орб}$, которые определяются следующим образом:

$$\bar{\gamma}_{орб} = \gamma_{орб}^S / KЧS - \gamma_{орб}^M / KЧM$$

Для сульфидов III и IV группы $\bar{\gamma}_{орб}$ рассчитывались на основании структурной единицы Р.Л.Мюллера $MS_{3/2}$ (при КЧ серы = 2, КЧМ = 3), а для сульфидов IV группы - на основании структурной единицы $MS_{4/2}$.

Ср

денными силовыми характеристиками соответствующих сульфидов показало, что входение р-элементов в стеклообразный As_2S_3 тем больше, чем ближе $\bar{\gamma}_{орб}$ сульфида введенного элемента к $\bar{\gamma}_{орб}$ As_2S_3 .

Оставался открытым вопрос относительно места Al и Pb в ряду растворимости, построенном по приведенным силовым характеристикам сульфидов р-элементов (табл.) и образования стекла на основе As_2S_3 с добавкой Sn

Как видно из приведенных силовых характеристик SnS_2 и As_2S_3 , никаких противопоказаний к растворению Sn в As_2S_3 нет. И действительно, изменив режим синтеза, удалось получить стекло состава $As_2S_3Sn_x$, максимальное входение Sn в As_2S_3 соответствует месту его расположения в указанном ряду.

Согласно классификации аморфных полупроводников [2], основанной на разбении их на группы с одинаковым структурным окружением ближнего порядка, халькогениды элементов III группы относятся к тетраэдрическому типу. Причем, было отмечено, что в аморфном состоянии сохраняется координационное число соответствующего кристаллического тела, где КЧМ = 4. Чтобы сохранилась стехиометрия в Al_2S_3 , Ga_2S_3 и In_2S_3 , следует допустить, что среднее КЧС = 2,66 и структурной единицей будет $MS_{4/2,66}$. Тогда приведенные силовые характеристики для этих сульфидов рассчитать по формуле $\bar{\gamma}_{орб} = \gamma_{орб}^S / 2,66 - \gamma_{орб}^M / 4$.

Если выписать сульфиды р-элементов в порядке уменьшения величин $\bar{\gamma}_{орб}$, то видно, что все они, кроме Al, находятся на месте, соответствующем их растворимости в As_2S_3 * (табл.), что свидетельствует о правильности выбора системы расчета приведенных силовых характеристик.

Вхождение р-элементов в стеклообразный As_2S_3
и приведенные силовые характеристики
соответствующих сульфидов

Формула сульфида	Вхождение соответствующих р-элементов в As_2S_3 , ат.%	$\bar{\gamma}_{орб} = \gamma_{орб}^S / \text{КЧС} - \gamma_{орб}^M / \text{КЧМ}$	Формула сульфида	Вхождение соответствующих р-элементов в As_2S_3 , ат.%	$\bar{\gamma}_{орб} = \gamma_{орб}^S / \text{КЧС} - \gamma_{орб}^M / \text{КЧМ}$
In_2S_3	< 0,5	0,44	Sb_2S_3	5-6	0,37
PbS	~ I	0,43	Al_2S_3	4-5	0,34
SnS_2	~ 2	0,42	As_2S_3		0,28
Ga_2S_3	2-2,5	0,40	GeS_2	~ 9	0,23
Bi_2S_3	3-3,5	0,39	SiS_2	5-6	0,20

Следует отметить, что в предыдущей работе [1], на основании энергии связи Pb-S, мы предложили поместить Pb в ряду растворимости рядом с индием, что теперь подтвердилось пересчетом приведенных силовых характеристик и экспериментально.

* Небольшое отклонение в положении Al, скорее всего, связано с неустойчивостью этих стекол из-за частичного гидролитического разложения Al_2S_3 .

Выводы

Предложен расчет приведенных силовых характеристик для сульфидов р-элементов III группы на основе "структурной единицы" $MS_4/2,66$. Расположение Al, Pb и Sn в ряду растворимости, построенном на основании приведенных силовых характеристик сульфидов р-элементов, подтвердилось экспериментально.

Литература

1. Годовиков А.А., Куряева Р.Г. Влияние добавок р-элементов на свойства стеклообразного As_2S_3 . - В кн.: Исследование физических свойств и состава синтетических минералов и монокристаллов. Новосибирск: Изд-ние ИГиГ СО АН СССР, 1981, с.3-12.
2. Мотт Н., Давис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974, с.202.

УДК 541.161.2

Р.Г.Куряева, А.А.Годовиков

ТЕМПЕРАТУРА НАЧАЛА РАЗМЯГЧЕНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ As_2S_3 , ЛЕГИРОВАННЫХ Р-ЭЛЕМЕНТАМИ И СРЕДНЯЯ ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ ЭТИХ СТЕКОЛ

Для изучения влияния добавок р-элементов на температуру начала размягчения (T_g) халькогенидных стекол на основе As_2S_3 мы использовали однородные образцы, изготовленные по технологии, описанной ранее [5,2]. Образцы считались однородными, если при микроскопическом исследовании шлифов стекол ($200-300^\times$) не наблюдалось других фаз, кроме основной, на термограмме не было пиков, кроме эффектов размягчения и плавления стекла и на дебаеграммах не было линий, указывавших на присутствие кристаллических веществ.

* Термический анализ проводился методом ПТА [1].

Температура начала размягчения стекол^{*} состава $AsS_{1,5}M_x$
 где M - р-элементы III, IV и V групп периодической системы
 Д.И. Менделеева

Состав стекла	T_g (°C)	Состав стекла	T_g (°C)	Состав стекла	T_g (°C)
$AsS_{1,5}$	I94-I96	$AsS_{1,5}Al_{0,05}$	I78-I84	$AsS_{1,5}Si_{0,1}$	I84-I87
$AsS_{1,5}Sb_{0,05}$	I82-I86	$AsS_{1,5}Al_{0,07}$	I72-I78	$AsS_{1,5}Si_{0,125}$	I78
$AsS_{1,5}Sb_{0,1}$	I78-I84	$AsS_{1,5}Al_{0,08}$	I66-I70		
$AsS_{1,5}Sb_{0,125}$	I78-I84	$AsS_{1,5}Ga_{0,05}$	I77-I79	$AsS_{1,5}Ge_{0,05}$	I86-I98
		$AsS_{1,5}Ga_{0,055}$	I67-I72	$AsS_{1,5}Ge_{0,1}$	I96-202
			I80-I84	$AsS_{1,5}Sn_{0,05}$	I80-I84
				$AsS_{1,5}Sn_{0,055}$	I84
				$AsS_{1,5}Pb_{0,025}$	I78-I84

* Термический анализ проводился методом ПТА [I]

Если сравнить температуры начала размягчения (T_g) стекол (табл. I) состава $AsS_{1,5}M_x$ и $AsS_{1,5}$, то видно что практически все они имеют более низкую T_g по сравнению с $AsS_{1,5}$. Чтобы понять такое понижение T_g , была оценена средняя энергия связи стекла состава $AsS_{1,5}M_x$ предполагая, что средняя энергия связи между двумя атомами будет одинаковой в различных соединениях.

Расчет проводился из предположения, что при введении в $AsS_{1,5}$ какого-либо элемента часть связей As-S разрушается, все количество добавляемых элементарных веществ связывается атомами серы с образованием связей M-S, а высвободившийся мышьяк образует связи As-As. Для проведения такого расчета необходимо было знать энергии связей As-S, As-As, M-S, а в ряде случаев и M-M, где M - р-элементы III, IV и V групп.

В качестве значений энергий гомосвязей (B_{M-M}) использовались значения, приведенные Р.Б. Добрстиным [4] (табл. 2). Однако для ряда элементов эти значения имеют большой разброс. Поэтому необходимо выбрать, какие значения можно использовать в дальнейшем.

Были избраны в основном значения, полученные из энергий атомизации, а энергии диссоциации газообразных молекул использовались в крайнем случае, так как кратность связи в таких молекулах может быть самой различной. Так, из двух значений энергий гомо-

связи As-As (41 ккал/моль и 46 ккал/моль) выбиралось второе, полученное по энергии атомизации мышьяка в предположении наличия трех связей по формуле $V_{M-M} = (2/3) \Delta H_{f,298}$, где V_{M-M} - энергия гомосвязи, а $\Delta H_{f,298}$ - теплота образования одноатомных газов из элементов в стандартном состоянии. Дальнейшие пояснения относительно выбора величин энергий гомосвязей будут даны по ходу расчетов энергий гетеросвязей (V_{M-S}), где это необходимо.

Энергии гетеросвязей (V_{M-S}) рассчитывались по энергии атомизации кристаллических веществ по формуле $V_{M-S} = \Delta H_A / b \cdot n$ [6], где V_{M-S} - средняя энергия единичной гетеросвязи, ΔH_A - молярная теплота атомизации, n - число локализованных связей между атомами в структурной единице, b - число структурных единиц, составляющих формулу соединения. В основу расчета были положены структурные единицы предложенные Р.Л.Мюллером [6]: $AsS_{3/2}$, $GeS_{4/2}$; $GeS_{2/2}$. Энергии атомизации кристаллических веществ и энергии диссоциации газообразных молекул взяты из справочников [9,10].

Расчет энергий гетеросвязей для сульфидов р-элементов У группы, типа M_2S_3 проводился по формуле $V_{M-S} = \Delta H_A / 2 \cdot 3$ (1), а для сульфидов р-элементов IV группы типа MS_2 и MS соответственно по формулам: $V_{M-S} = \Delta H_A / 4$ (2) и $V_{M-S} = (\Delta H_A - V_{M-M}) / 2$ (3).

Таблица 2

Значения энергий гомосвязей

Связь	Значения энергий гомосвязей, [4] (ккал/моль)	Используемые энергии гомосвязей (ккал/моль)	Связь	Значения энергий гомосвязей, [4] (ккал/моль)	Используемые энергии гомосвязей, (ккал/моль)
Si-Si	46-56	-	Al-Al	46-55	50-52
Ge-Ge	38,62	45	Ga-Ga	36-39	39-45
Sn-Sn	50	50	As-As	41-46	46
Pb-Pb	24	46	Sb-Sb	34-42	-
In-In	-	37-39	Bi-Bi	~48	-

Энергии гомосвязей для элементов IV группы (V_{M-M}) рассчитывались по теплотам образования одноатомных газов из элементов в стандартном состоянии по формуле $V_{M-M} = (2/4) \Delta H_{f,298}$ в предположении наличия четырех связей.

Для Ge в справочной литературе есть два значения энергии образования одноатомных газов – 90 ккал/моль и 106 ккал/моль. Соответствующие им энергии гомосвязей будут 45 и 53 ккал/моль. Было взято первое значение, так как рассчитанные по формулам (2) и (3) величины энергии гетеросвязи для соединений GeS_2 и GeS с его использованием находятся в хорошем соответствии (64 и 63 ккал/моль).

Для Sn приводятся также два значения энергий гомосвязи: 36 ккал/моль, полученное из теплоты образования одноатомного газа в предположении наличия четырех связей и 50 ккал/моль, полученное в результате калориметрического исследования $(C_2H_5)_3Sn - Sn(C_2H_5)_3$.

Величиной значение 50 ккал/моль, предполагая, что в данном случае эффективная валентность, проявляемая Sn, ниже числа валентных электронов. Действительно, если предположить, что согласно Л. Полингу [7] металлическая валентность Sn равна 2,56, то энергия связи $V_{M-M} = (2/2,56) \cdot 72 = 56$ ккал/моль. Это значение уже ближе к значению 50 ккал/моль.

Значения энергий гетеросвязей, рассчитанные по уравнениям (2) и (3) для соединений SnS_2 и SnS , принимая $V_{M-M} = 50$ ккал/моль, так же как и в случае германия, близки между собой (55 и 56 ккал/моль).

У Pb, в силу увеличения металлических свойств, в максимальной мере должна проявляться коллективизация p^3 -орбиталей и двух p-электронов и расчет энергии гомосвязи, вероятно, надо проводить по формуле $V_{M-M} = (2/2) \cdot \Delta H_{f,298}$, что будет составлять 46 ккал/моль. Если теперь посчитать энергию гетеросвязи по формуле (3), то получим значение $V_{M-S} = 45$ ккал/моль.

Однако осталось сомнение, можно ли использовать для расчетов структурную единицу, предложенную Р. Л. Моллером, для GeS и SnS в качестве основной для соединения с большой долей "металличности" связи, такого как PbS . Поэтому была сделана попытка оценить энергию связи $Pb-S$ другим путем.

Если сопоставить энергии связей V_{M-S} , рассчитанные из теплот атомизации соединений MS_2 и MS , с энергиями диссоциации двухатомных газообразных молекул MS (Γ) в подгруппе Si, Ge, Sn, Pb (табл.3), то видно, что кратность связи (m) газообразных молекул, рассчитанная по формуле $m = D_{298}/V_{M-S}$, где D_{298} -

энергия диссоциации газообразных молекул SiS , GeS , SnS , PbS , уменьшается сверху вниз по подгруппе. Если нанести эти точки на график зависимости кратности связи от порядкового номера элемента ($m - Z_M$), то видно, что три точки (для Si , Ge и Sn) ложатся практически на прямую линию (рис.). Если экстраполировать эту прямую до $Z = 82$, то получим кратность связи для $PbS_{(Г)}$ равную 1,8, откуда легко рассчитать энергию связи $Pb-S$, которая будет ~ 41 ккал/моль. Это значение вполне сопоставимо со значением 45 ккал/моль, рассчитанным по энергии атомизации кристаллического PbS .

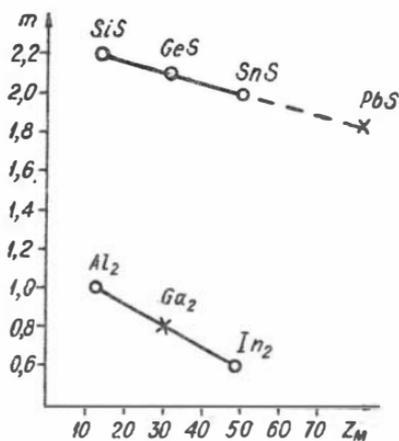


Рис. Зависимость кратности связи (m) в газообразных молекулах от атомного номера катиона (Z_M)

Для Ga расчет проводился для двух соединений Ga_2S_3 и GaS . Оба эти соединения диамагнитны. Диамагнетизм последнего можно объяснить спариванием α -электронов, т.е. с установлением кластерной связи между атомами Ga . Причем, каждый из них окружен тетраэдром из одного атома Ga и трех атомов S [8]. Исходя из сказанного ранее, энергию связи в этом соединении рассчитывали по формуле $V_{M-S} = (\Delta H_A - V_{M-M}/2)/3$.

Для расчета энергии гетеросвязи $Ga-S$ надо знать значение энергий гомосвязи $Ga-Ga$. У Р.Б.Добротина (табл.2) находим значения 39 ккал/моль, полученное из энергии атомизации элементарного вещества в предположении наличия трех связей, и значение

Необходимо сделать пояснение относительно расчета энергии связи для сульфидов элементов III группы главной подгруппы. Известно, что Al , Ga и In имеют свободные p -орбитали, в то время как S имеет избыток электронов, вследствие чего возможно образование донорно-акцепторных связей и за счет этого тетраэдрической конфигурации атомов. Поэтому для соединений типа M_2S_3 , где $M - Al, Ga, In$, значения энергий гетеросвязей рассчитывались в предположении наличия четырех связей, по формуле $V_{M-S} = \Delta H_A/2 \cdot 4$.

Для Ga расчет проводился для двух соединений Ga_2S_3 и GaS . Оба

эти соединения диамагнитны. Диамагнетизм последнего можно объяснить спариванием α -электронов, т.е. с установлением кластерной связи между атомами Ga . Причем, каждый из них окружен тетраэдром из одного атома Ga и трех атомов S [8]. Исходя из сказанного ранее, энергию связи в этом соединении рассчитывали по формуле

$V_{M-S} = (\Delta H_A - V_{M-M}/2)/3$.

Для расчета энергии гетеросвязи $Ga-S$ надо знать значение энергий гомосвязи $Ga-Ga$. У Р.Б.Добротина (табл.2) находим значения 39 ккал/моль, полученное из энергии атомизации элементарного вещества в предположении наличия трех связей, и значение

Таблица 3

Энергии связей M-S и M-M, рассчитанные из теплот атомизации твердого тела, энергии диссоциации газообразных молекул $MS_{(г)}$ и $M_2(г)$ и кратность связи в этих молекулах

Связь	Энергии связей M-S и M-M, рассчитанные из теплот атомизации твердого тела, ккал/моль	Энергия диссоциации соответствующих газообразных молекул D, ккал/моль	Кратность связи n
Si-S	68	149	2,2
Ge-S	63	131	2,1
Sn-S	56	113	2
Pb-S	45,41 ^ж	74	1,8 ^ж
Al-Al	50-52	50	1
Ga-Ga	39,45 ^ж	36	0,8 ^ж
In-In	37-39	23	0,6

^ж Значения получены из прямых на рисунке

36 ккал/моль, представляющее энергию газообразной молекулы Ga_2 .

Структура металлического Ga уникальна, поскольку в ней имеются близкие к молекулярным группы Ga_2 . В целом же связь в металлическом Ga имеет молекулярно-металлический характер. Поэтому расчет энергии гомосвязи по обычной схеме здесь, возможно, неприменим.

В то же время для Al и In можно допустить атомные остовы Al^{3+} и In^{3+} и коллективизированные sp^3 -орбитали. Причем, в In связь должна иметь более строгую пространственную ориентацию благодаря ковалентным тенденциям [3]. Поэтому расчет энергии гомосвязи по обычной схеме из энергии атомизации простого тела вполне допустим (рассчитанные значения представлены в табл.2).

Сопоставляя полученные значения с энергиями диссоциации газообразных Al_2 и In_2 , можно рассчитать кратность связи газообразных молекул. Если предположить, что кратность связи (n) так же, как и для газообразных сульфидов IV группы, будет убывать пропорционально атомному номеру элемента (Z_M) то, нанеся на график ($n-Z_M$) значения для Al_2 и In_2 , можно получить крат-

ность связи для молекулы Ga_2 , а затем и значение энергии гомосвязи $Ga-Ga$. Как видно из рисунка, кратность связи (m) в молекуле Ga_2 равна 0,8, а соответствующее значение энергии гомосвязи $V_{M-M} = 45$ ккал/моль.

Зная энергию гомосвязи $Ga-Ga$, по формуле

$V_{M-S} = (\Delta H_A - V_{M-M}/2)/3$ можно рассчитать энергию связи $Ga-S$ для соединения GaS (кр.). Как видно из табл. 4, значения V_{Ga-S} для соединений GaS и Ga_2S_3 близки между собой.

Таблица 4

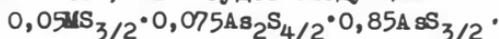
Значения энергии связи (V_{M-S}), рассчитанные из энергий атомизации соответствующих сульфидов

Формула сульфида	Энергия атомизации ΔH_A , ккал/моль	Энергия связи, ккал/моль	Формула сульфида	Энергия атомизации ΔH_A , ккал/моль	Энергия связи, ккал/моль
As_2S_3	371	62	SiS_2	271	68
Sb_2S_3	358	60	GeS_2	254	64
Bi_2S_3	326-340	54-57	GeS	171	63
Al_2S_3	524	65	SnS_2	220	55
Ga_2S_3	429-433	53-54	SnS	163	56
GaS	168-177	48-52	PbS	136	45(41*)
In_2S_3	395	49	-	-	-

* Значение получено экстраполяцией прямой на рисунке

Теперь, зная энергии связей $M-S$, $As-S$ и $As-As$, можно оценить среднюю энергию связи ($V_{ср.}$) стекла состава $AsS_{1,5}M_x$, предполагая, что при небольших добавках легирующих элементов к $AsS_{1,5}$ все добавляемое вещество свяжется атомами серы с образованием соответствующего сульфида.

Вероятный структурно-химический состав стекла $AsS_{1,5}M_{0,05}$, где $M = Sb, Bi$ будет следующий:



Учитывая, что структурная единица $MS_{3/2}$ и $AsS_{3/2}$ содержит 3 связи, а $As_2S_{4/2}$ - 5 связей (1 $As-As$ и 4 $As-S$) процентное соотношение связей в стекле такого состава будет следующее:

92,7% $As-S$, 2,4% $As-As$, 4,9% $M-S$.

Для стекол с добавками р-элементов II группы такого же сос-

Таблица 5

Изменение средней энергии связи (В ср.), рассчитанной из процентного соотношения связей As-S, M-S и As-As и температуры начала размягчения (T_г) стекла в зависимости от его состава

Состав стекла	Предполагаемый структурно-химический состав стекла	Процентное соотношение связей. 1) As-S; 2) M-S; 3) As-As	В ср. ккал/моль	T _г , °C
AsS _{1,5}	AsS _{3/2}		62	194-196
AsS _{1,5} Al _{0,05}	0,85AsS _{3/2} ·0,05AlS _{4/2} ·0,075As ₂ S _{4/2}	1) 91,2; 2) 6,4; 3) 2,4	61,8	178-184
AsS _{1,5} Ge _{0,05}	0,8AsS _{3/2} ·0,05GeS _{4/2} ·0,1As ₂ S _{4/2}	1) 90,3; 2) 6,5; 3) 3,2	61,6	196-198
AsS _{1,5} Sb _{0,05}	0,85AsS _{3/2} ·0,05SbS _{3/2} ·0,075As ₂ S _{4/2}	1) 92,7; 2) 4,9; 3) 2,4	61,5	182-184
AsS _{1,5} Bi _{0,05}	0,85AsS _{3/2} ·0,05BiS _{3/2} ·0,075As ₂ S _{4/2}	1) 92,7; 2) 4,9; 3) 2,4	61,3	178
AsS _{1,5} Ga _{0,05}	0,85AsS _{3/2} ·0,05GaS _{4/2} ·0,075As ₂ S _{4/2}	1) 91,2; 2) 6,4; 3) 2,4	61,1	177-179
AsS _{1,5} Si _{0,1}	0,6AsS _{3/2} ·0,1SiS _{4/2} ·0,2As ₂ S _{4/2}	1) 81,25; 2) 12,5; 3) 6,25	61,8	184-187
AsS _{1,5} Ge _{0,1}	0,6AsS _{3/2} ·0,1GeS _{4/2} ·0,2As ₂ S _{4/2}	1) 81,25; 2) 12,5; 3) 6,25	61,3	196-203
AsS _{1,5} Sb _{0,1}	0,7AsS _{3/2} ·0,1SbS _{3/2} ·0,15As ₂ S _{4/2}	1) 85,7; 2) 9,5; 3) 4,8	61,0	178-184

тава $AsS_{1,5}M_{0,05}$ процентное соотношение связей будет иное (91,2% $As-S$ 2,4% $As-As$, 6,4% $M-S$), так как надо учитывать наличие четырех связей в "структурной единице" $MS_{4/2,66}$.

Таким же образом можно представить соотношение связей в стеклах других составов. Исходя из указанных соотношений, легко можно рассчитать среднюю прочность связи ($B_{ср.}$) стекла.

Как видно из табл.5, понижение температуры начала размягчения стекол состава $AsS_{1,5}M_x$ по сравнению со стеклообразным $AsS_{1,5}$ хорошо согласуется с величинами средней энергии связи стекла ($B_{ср.}$), несмотря на казалось бы большие энергии вновь образовавшихся связей, например $As-S$ ($B_{As-S} = 65$ ккал/моль) и $Si-S$ ($B_{Si-S} = 68$ ккал/моль), и является, по-видимому, закономерным. Общей закономерности не подчиняются образцы с Ge , что вероятно, связано с неучтенным более сложным структурно-химическим составом стекол. Понижение температуры начала размягчения стекла, вероятно, в основном определяется образованием низкоэнергетических связей $As-As$ (46 ккал/моль), а аномальное поведение T_g для стекол с добавками Ge свидетельствуют о том, что связей $As-As$ в них, по-видимому, не образуется.

Выводы

На основании данных термического анализа отмечено, что температура начала размягчения (T_g) стекол состава $AsS_{1,5}M_x$, где M - р-элементы III, IV и V группы, в основном ниже T_g $AsS_{1,5}$.

Для ряда элементов рассчитаны энергии гетеросвязей с S . Исходя из предполагаемого структурно-химического состава оценена средняя энергия связи стекол $AsS_{1,5}M_x$ и показано, что с ней хорошо согласуется понижение T_g .

Общей закономерности не подчиняются образцы с Ge , что, вероятно, связано с неучтенным более сложным структурно-химическим составом.

Литература

1. Алабужев Б.А. Установка дифференциального и производного термического анализа.- В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969 гг.). Новосибирск: Изд-ние ИГиГ СО АН СССР, 1969, с.168-171.

2. Годовиков А.А., Куряева Р.Г. Влияние добавок р-элементов на свойства стеклообразного As_2S_3 . - В кн.: Исследование физических свойств и состава синтетических минералов и монокристаллов. Новосибирск: Изд-ние ИГиГ СО АН СССР, 1981, с.3-12.
3. Годовиков А.А. Химические основы систематики минералов. - М.: Недра, 1979, с.195.
4. Добротин Р.Б. Средняя энергия связи между одинаковыми атомами. - В кн.: Химия твердого тела. Л.: Изд-во ун-та, 1965, с.64.
5. Куряева Р.Г., Годовиков А.А., Елисеев А.В. Инфракрасные спектры поглощения стекол на основе As_2S_3 с добавками Sb, Cr, Ge и Si. - В кн.: Исследования по экспериментальной минералогии. Новосибирск: Изд-ние ИГиГ СО АН СССР, 1978, с.3-11.
6. Мюллер Р.Л. Химия твердого тела и стеклообразное состояние. - В кн.: Химия твердого тела. Л.: Изд-во ун-та, 1965, с.9.
7. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974, с.514.
8. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963, т.1, с.407.
9. Термические константы веществ. Справочник под ред. Глушко В.П., вып.Ш, 1968; вып.IV, 1970; вып.V, 1971.
10. Энергия разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. / Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. - М.: Наука, 1974. - 351 с.

УДК 541.123.3+549.3

Н.А.Ильяшева, Б.Г.Ненашев, И.В.Синяков

ИССЛЕДОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Hg-Ga-S

Изучение системы Hg-Ga-S предпринято в связи с тем, что монокристаллы тиогаллата ртути ($Hg-Ga_2-S_4$) перспективны для использования в нелинейной оптике [1]. В литературе имеются сведения главным образом о получении этих кристаллов методом газотранспортной реакции [6,8]. Высокая упругость паров серы и ртути над расплавом препятствует выращиванию кристаллов по обычной ам-

пульной методике. В работах [1,2,3,5,7,9] сообщается об изучении физических свойств кристаллов, выращенных в кварцевых ампулах с применением внешнего противодавления, однако, лишь в [1,3] приводятся некоторые данные по характеру плавления этого соединения, которые в значительной степени противоречат друг другу. Так, в [1] сообщается, что HgGa_2S_4 кристаллизуется конгруэнтно при температуре 880°C и образует с HgS непрерывный ряд твердых растворов с азеотропной точкой при 760° и приблизительном составе 70% HgS в разрезе $\text{HgS}-\text{Ga}_2\text{S}_3$. Согласно же [3], HgGa_2S_4 плавится конгруэнтно при температуре 882° , состав конгруэнтной точки 47,9% HgS , а область гомогенности лежит в пределах 50,5-45,1% HgS в разрезе $\text{HgS}-\text{Ga}_2\text{S}_3$.

В нашей работе использованы следующие материалы: ртуть марки Р-1 после дополнительной очистки путем перегонки в вакууме при температуре $150-180^\circ$; галлий марки Гл-000, сера марки ОСЧ 16-5 после дополнительной очистки.

Исследуемые образцы были синтезированы в вакуумированных до 10^{-3} мм Hg ампулах из предварительно полученных HgS и Ga_2S_3 .

Высокая упругость паров ртути над HgS не позволяет нагревать навеску до плавления. Реакция же образования титгаллата ртути в твердой фазе при 650°C (т.е. температуре, максимально допустимой для нагрева HgS в кварцевых ампулах) протекает, как показали предварительные опыты, крайне медленно (за 2 месяца образуется слой 0,02-0,05 мм). Вследствие этого Ga_2S_3 для синтеза брался в виде тонкоистертого порошка, что позволяло проводить синтез в твердой фазе в течение двух-трех дней при 650°C , а затем полученный продукт медленно нагревался до плавления.

Для изучения образцов использованы минераграфический, термографический и рентгенографический методы. Составы, режимы синтеза и отжига образцов даны в таблице I.

В синтезированных образцах идентифицированы следующие фазы (табл. I):

α - HgS - киноварь и β - HgS - метациннобарит - встречаются в виде тонкого (0,01-0,02 мм) слоя на верхней поверхности образцов или в виде мелких кристалликов, выпавших при охлаждении из газовой фазы на наиболее быстро охлаждающихся участках ампул.

Таблица I

Составы, режимы синтеза, отжига и фазовый состав образцов

Состав, мол. %			Температура синтеза °C	Режим охлаждения после синтеза	Фазовый состав после синтеза ^{***}	Фазовый состав после отжига по режимам ^{**}				
HgS	Ga ₂ S ₃	S				740° 60 суток	800° 24 суток	850° 10 суток	870° 10 суток	915° 2 суток
59,97	40,03	-	930	5° в час до 700° суток, далее за 5 часов до 20°	выдержка I4, TT, β, β', Hg	TT, β'	-	TT, β'	-	TT, α, β, Hg
54,96	45,04	-	930	"	"	TT, β'	-	-	-	-
54,08	45,92	-	970	100° в час	TT, β, β', Hg	TT, β'	TT, β', Hg	-	TT, X, α, β, β', Hg	A, TT, X, α, β'
51,80	48,20	-	920	"	"	TT, β', Hg	TT, β'	-	-	A, TT, X, β, Hg
50,29	49,71	-	920	5° в час до 700° суток, далее за 5 часов до 20°	выдержка I4, A, TT, β', Hg	TT, β'	TT, β	-	TT, X, α, β, β', Hg	A, TT, X, β, Hg
47,37	52,63	-	930	"	"	A, TT, X, β, Hg	-	A, TT	-	-
45,12	54,88	-	930	"	"	A, TT, X, β, Hg	-	-	-	-
39,43	60,57	-	960	100° в час	"	A, TT, X, β, Hg	-	A, TT	-	A, TT, X, α, q
34,89	65,11	-	960	"	"	A, TT, X, Hg	-	A, TT	-	-
25,20	75,80	-	1000 ^{**}	"	"	A, TT, Ga ₂ S ₃ , q	-	A, TT, q	-	-
14,86	85,14	-	1000 ^{**}	"	"	A, TT, Ga ₂ S ₃ , q	-	A, TT, Ga ₂ S ₃ , q	-	-
5,08	94,92	-	1000 ^{**}	"	"	A, TT, Ga ₂ S ₃	-	A, TT, Ga ₂ S ₃ , q	-	-
52,54	41,35	6,11	930	5° в час до 700° часов, далее за 5 часов до 20°	выдержка 5, A, TT, α, β, β'	-	-	-	-	-
48,55	43,53	7,92	930	"	"	A, TT, α, β, β'	-	TT, X, β'	-	-
41,89	45,47	12,64	930	5° в час до 700° суток, далее за 5 часов до 20°	выдержка I4, A, TT, Ga ₂ S ₃ , S	-	A, TT, X, S	-	-	-

^{**} Выдержка при температуре синтеза 3-5 часов

^{**} Образцы не расплавлены

^{***} Обозначения фаз: TT - титогаллат; α, β, β' - соответствующие модификации сульфида ртути или твердых растворов на его основе; "фаза A" и "фаза X" "фаза q", см. текст; Ga₂S₃ - присутствует в низкотемпературной модификации.

Таблица 2

Дебаеграмма тиогаллата ртути (Co - излучение,
Fe - фильтр)

Номер образца	d_n	d_n	d_n	d_n			
3	5,13	2	1,924	4	1,442	3	1,200
5	4,87	9	1,878	1	1,417	3	1,162
5	3,90	2	1,822	3	1,397	2	1,146
10	3,11	2	1,813	3	1,381	1	1,122
6	2,91	3	1,744	3	1,331	8	1,112
5	2,76	1	1,710	1	1,301	2	1,093
3	2,57	9	1,652	3	1,285	1	1,083
5	2,43	1	1,622	5	1,260	6	1,072
5	2,40	2	1,578	2	1,247	6	1,059
5	2,143	5	1,566	1	1,234	2	1,051
4	2,000	2	1,554	7	1,221	6	1,035
7	1,950	2	1,516	1	1,215		

β' HgS - присутствует отдельно или вместе с фазой β HgS в виде толстых слоев на поверхности образцов или между изометричными зернами тиогаллата. В анализах фазы β - и β' HgS неразличимы. Между собой различаются величиной межплоскостных расстояний. На дебаеграмме для фазы β' HgS характерны следующие линии, выделенные из смеси фаз: 3,30(10); 2,85(3), 2,02(7); 1,722(4).

HgGa₂S₄ - тиогаллат ртути - прозрачные кристаллы желтого, лимонно-желтого, буровато-желтого или оранжевого цвета на верхней поверхности образцов. Часто образует рыхлые желтые слои в верхней или средней частях образцов. В анализах встречается как в виде изометричных зерен, так и в форме закономерно ориентированных тонких пластинчатых включений в матрице β' HgS.

Желтый или лимонно-желтый цвет характерен для разностей из низкотемпературных составов, содержащих избыток HgS (см.табл.1), или кристаллов, конденсировавшихся при охлаждении из газовой фазы, обогащенной ртутью. Буровато-желтый цвет характерен для тиогаллата из образцов, богатых HgS или S, при 850 и 870°C, рыхлый - для тиогаллата, находящегося в ассоциации с первичной фа-

зо* А (см. ниже). Рентгенограмма тиогаллата ртути ранее не публиковалась (табл. 2). Индексирование выполнено на основании рентгеноструктурных данных работы [8].

Фаза-Х. Эту фазу в данной работе в шлифах наблюдать не удалось. К ней отнесена группа линий, присутствующих на рентгенограммах некоторых разностей тиогаллатов, однородных при увеличении в 1000 раз и не идентифицирующихся в структуре тиогаллата ртути[№] 7,01(3); 4,16(4); 3,78(1); 3,55(2); 2,51(1); Химический состав фазы неизвестен.

Фаза А - изоструктурна кубической модификации Ga_2S_3 ($F43m$), $a = 5,22\text{\AA}$; характерным является размытие линий с нечетными индексами. Светло-желтая, прозрачная. Встречается в шлифах в виде первичных дендритов внутри изометричных зерен тиогаллата и как составляющая мелкоточечной структуры распада в образцах, богатых по составу Ga_2S_3 , а также в виде желтых кристалликов размером до 0,1-0,2 мм на поверхности образцов. После отжига при 700° распадается. Структура распада очень мелкодисперсна и до конца еще не расшифрована.

γ Ga_2S_3 - низкотемпературная модификация в не расплавившихся при синтезе образцах.

Фаза "q" - встречается в структурах распада богатых составляющей Ga_2S_3 образцов в виде мелких хорошо отражавших точечных включений.

Элементарная ртуть - в большинстве образцов в виде капель на стенках ампул, в порах и на поверхности образцов, не содержащих избыток серы.

Данные термического анализа полностью не приводятся в связи с тем, что они не могут быть объяснены в рамках двойной системы $HgS-Ga_2S_3$, а для суждений о строении диаграммы состояния тройной системы данных пока недостаточно.

Наше исследование показало следующее:

Разрез $HgS-Ga_2S_3$ не является квазибинарным. Этого следовало ожидать, поскольку состав исходного сульфида ртути, согласно данным [10], при повышении температуры обогащается серой. В сульфиде ртути, синтезированном из стехиометрической навески,

* В выполняемой в настоящее время работе, в образцах, полученных методом направленной кристаллизации, нам удалось наблюдать включения в тиогаллате, которые, пока предположительно, отнесены к фазе Х.

должна присутствовать свободная ртуть. Как видно из табл. I, свободная ртуть появляется в большем или меньшем количестве во всех образцах, не содержащих в исходном составе свободной серы по сравнению с сульфидной стехиометрией.

Тиогаллат ртути плавится инконгруэнтно по реакции тройного трехфазного равновесия в интервале температур $882-896^{\circ}$, разлагаясь на расплав, обогащенный HgS , и кубическую фазу А.

В разрезе $\text{HgS}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ поле первичной кристаллизации тиогаллата из расплава лежит левее состава 55% HgS . У высокотемпературных разностей его при охлаждении, по-видимому, выпадает фаза "X" в мелкодисперсном состоянии. Составы, кристаллизующиеся из более низкотемпературных расплавов, остаются однофазными.

Для всех образцов, в состав которых входит более 50% HgS , характерен термический эффект, расположенный в интервале $755-770^{\circ}$, связанный с началом плавления. Поскольку микроструктура этих образцов представляет собой пластинчатые зерна тиогаллата ртути, пространство между которыми выполнено фазой HgS с последовательно уменьшающимися ориентированными пластинчатыми выделениями тиогаллата ртути, этот эффект может быть связан с перитектической реакцией образования фазы βHgS , из которой при охлаждении постепенно выпадают пластинки тиогаллата, подобно тому, как это происходит с кубической фазой на основе HgSe в системе $\text{HgSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ [4].

Для образцов 7, 8 и 9 (см. табл. I) характерен изотермический эффект $961\pm 2^{\circ}$, природа которого пока не установлена. Эта реакция сопровождается выделением значительного количества газовой фазы, о чем свидетельствует вспучивание расплавленной составляющей образцов после реакции.

Из приведенных результатов можно сделать следующие выводы:

Разрез $\text{HgS}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ не является квазибинарным. В изученной области состав тиогаллата ртути плавится инконгруэнтно в интервале температур $882-896^{\circ}$. Поле первичной кристаллизации его из расплава в разрезе лежит в области составов, содержащих $\text{HgS} > 55$ мол.%. При понижении температуры из некоторых составов тиогаллата, равновесных выше 850°C , выпадает неизвестная "фаза X" в мелкодисперсном состоянии. Из зерен, образовавшихся при более низкой температуре, "фаза X" не выпадает.

Литература

1. Бадиков В.В., Матвеев И.Н., Панютин В.Л. и др. Выращивание и оптические свойства титгаллата ртути.- Квантовая электроника, 1979, т.6, № 8, с.1807-1810.
2. Бадиков В.В., Матвеев И.Н., Шеничников С.М. и др. Выращивание и нелинейные свойства HgGa_2S_4 .- Квантовая электроника, 1980, т.7, № 10, с. 2235-2237.
3. Бадиков В.В., Портнов В.И., Рычик О.В., Тьлюпа А.Г. Исследование роста монокристаллов титгаллата ртути.- В кн.: Материалы для оптоэлектроники. Тезисы докл. Ужгород, 1980, с.24-25.
4. Метлинский П.Н., Тырziu В.Г., Маркус М.М., Дерид О.П. Диаграмма состояния системы $\text{HgSe-Ga}_2\text{Se}_3$. - Монокристаллы и техника, I(8). Харьков, 1973, с.52-56.
5. Панютин В.Л., Понедельник Б.Э., Розенсон А.Э., Чижиков В.И. Зонная структура полупроводников HgGa_2S_4 и HgGa_2Se_4 .- Физ. и техн. полупроводников, 1979, т.13, № 6, с.1211-1213.
6. Beun J.A., Nitsche R., Lichtensteiger M. Optical and electrical properties of ternary chalcogenides.- Physica, 1961, v.27, p.448-452.
7. Hahn H., Frank Y., Klinger W., Störger A.D., Störger G. Ternary chalcogenides of aluminium, gallium and indium with zinc, cadmium and mercury.- Zeitsch. Anorg. Allg. Chem., 1955, Bd.279, s.241-270.
8. Krausbauer L., Nitsche R., Wild P., Mercury Gallium Sulfide HgGa_2S_4 , a new Phosphor.-Physica, 1965, v.31, p.113-121.
9. Levine B.F., Bethea C.G., Kasper H.M., Thiel F.A. Nonlinear Optical Susceptibility of HgGa_2S_4 .-Journ. Quantum Electronics, 1976, v.12, N 6, p.367-368.
10. Potter R.W. II, Barres H.L. Phase relations in the Hg-S. - Amer. Min., 1978, v.63, p.1143-1152.

С.Н.Ненашева, Е.Ф.Синякова

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТИ СИСТЕМЫ Ag-Ga-S

Системе Ag-Ga-S принадлежит фаза AgGaS_2 , обладающая ценными электрооптическими свойствами. В литературе очень много данных по выращиванию кристаллов AgGaS_2 , по их физическим свойствам, но данных по фазовой диаграмме системы Ag-Ga-S мало. Нам известна только работа [3]. Несмотря на широкое исследование тиогаллата серебра - AgGaS_2 , в литературе много противоречивых данных об этой фазе. Даже температура плавления AgGaS_2 , по разным данным, различная: 900, 1040, 970, 998°C [4-7].

В связи с этим была поставлена работа по изучению части системы Ag-Ga-S. Было синтезировано 40 образцов (табл. I, 2). Способ синтеза описан в работе [2]. Термический анализ проводился на установке, описанной Б.А.Алабуевым [1].

Термические эффекты приведены в таблицах 2 и 3.

Для образцов системы Ag-Ga-S характерно довольно большое переохлаждение до 50-70°C, поэтому температуры плавления определяли по термограммам нагревания. Ошибка определения температур составляет $\pm 5^\circ\text{C}$ (табл. 2, 3). Для всех образцов снимали как кривые ПТА, так и ДТА, поскольку в большинстве случаев они дополняли друг друга. Например, в образцах составов от 10 до 50 мол.% Ga_2S_3 кривые ДТА не фиксировали более слабый, чем эффект эвтектического плавления и очень близкий к нему по температуре эффект распада фазы Ag_5GaS_4 (рис. I, а), а кривые ПТА, записывая вышеотмеченный слабый эффект, не фиксировали или фиксировали (в случае удачно подобранной скорости съемки) очень смазанным, нечетким пиком эффект плавления (рис. I, б).

Образцы, имеющие состав от 3 до 8 мол.% Ga_2S_3 , как на кривых ПТА, так и ДТА имеют следующие термические эффекты: при $35\pm 5^\circ\text{C}$ эффект полиморфного превращения в фазе Ag_9GaS_6 , при 172 и $583\pm 5^\circ\text{C}$ - полиморфное превращение в Ag_2S , при $730\pm 2^\circ\text{C}$ - эвтектика между Ag_2S и Ag_9GaS_6 и эффект плавления. Эффект плавления по температурам близок к эвтектике, но тем не менее они очень хорошо разрешаются (рис. 2) в отличие от термограмм всех других образцов системы Ag-Ga-S.

Таблица I

Фазовый состав образцов разреза $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$

Состав, мол. % Ag_2S	Температура отжига, $^{\circ}\text{C}$						После синтеза
	400	500	600	720	820	920	Скорость охлажде- ния, 1000/час
100							Ак
97	Ак+В	Ак+В	Ак+В	Ак+В	-	-	Ак+В
95	Ак+В	Ак+В	Ак+В	Ак+В	-	-	Ак+В
92	В+Ак	В+Ак	В+Ак	В+Ак	-	-	В+Ак
90	В	В	В	В	-	-	В+А
87,6	В+А	В+А	В+А	В+А	-	-	В+А
85	В+А	В+А	В+А	В+А	-	-	В+А+Е
83,3	В+А	В+А	В+А	В+А	-	-	В+А+Е
80	В+А	В+А	В+А	В+А	В+А	-	В+А+Е
75	А+В	А+В	А+В	В+А	В+А	-	А+В+Е
70	А+В	А+В	А+В	А+В	В+А	-	А+В+Е
60	А+В	А+В	А+В	А+В	А+В	А+В	А+В
50	А	А	А	А	А	А	А
40	А+С	А+С	А+С	А+С	А+С	А+С	А+С
35	А+С	А+С	А+С	А+С	А+С	-	А+С
30	А+С	А+С	А+С	А+С	А+С	-	А+С
29	С+А	С+А	С+А	С+А	С+А	-	А+С
25	С+А	С+А	С+А	С+А	С+А	-	С+А
20	С+А	С+А	С+А	С+А	С+А	С+А	С+А
15	С+А	С+А	С+А	С+А	С+А	С+А	С+А
10	С+А	С+А	С+А	С+А	С+А	С+А	С+А
9	С	С	С	С	С	С	С
5	С+К	С+К	С+К	С+К	С+К	С+К	С+К
0	-	-	-	-	-	-	К

Ак - Ag_2S , В - Ag_9GaS_6 , Е - Ag_5GaS_4 , А - AgGaS_2 , С - $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$, К - Ga_2S_3

Таблица 2

Фазовый состав и температуры термических эффектов образцов
части системы Ag-Ga-S

Номер образца	Состав образца, мол. %			Состав образца, вы- раженный формулой	Фазовый состав образца	Температура термических эффектов, °С				
	Ag	Ga	S			6	7	8	9	10
6	25	25	50	AgGaS ₂	A	-	-	-	995	I000
9	24,92	25,05	50,03	AgGa _{1,005} S _{2,0075}	A	-	-	-	995	I000
2	24,84	25,09	50,06	AgGa _{1,01} S _{2,015}	A	-	-	-	995	I000
10	24,77	25,14	50,09	AgGa _{1,015} S _{2,0225}	A	-	-	-	996	I006
I	24,69	25,18	50,12	AgGa _{1,02} S _{2,03}	A+C	-	-	9I0	996	I009
38	24,62	25,23	50,15	AgGa _{1,025} S _{2,0375}	A+C	-	-	9I0	995	I000
37	24,54	25,28	50,18	AgGa _{1,03} S _{2,045}	A+C	-	-	9I0	99I	998
36	24,46	26,32	50,2I	AgGa _{1,035} S _{2,0525}	A+C	-	-	9I0	995	I000
28	24,39	25,36	50,24	AgGa _{1,04} S _{2,06}	A+C	-	-	9I0	995	I007
29	24,24	25,45	50,30	AgGa _{1,05} S _{2,075}	A+C	-	-	902	994	998
33	24,10	25,54	50,36	AgGa _{1,06} S _{2,09}	A+C	-	-	890	990	I002
3I	23,8I	25,7I	50,48	AgGa _{1,08} S _{2,12}	A+C	-	-	893	988	I00I
I4	24,98	24,98	50,04	AgGaS _{2,0025}	A+S	-	-	-	994	I000
I2	24,97	24,97	50,06	AgGaS _{2,005}	A+S	-	-	-	996	I000
II	24,94	24,94	50,12	AgGaS _{2,01}	A+S	-	-	-	995	I000

Продолжение табл. 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II
23	24,84	24,97	50,19	$Ag_{0,995}GaS_{2,01}$	A+S	-	-	-	995	999
24	24,78	25,03	50,19	$Ag_{0,99}GaS_{2,005}$	A+S	-	-	-	994	I000
32	24,24	25,25	50,50	$Ag_{0,96}GaS_2$	A+S	-	-	-	995	I000
8	25,08	24,95	49,97	$Ag_{1,005}GaS_{2,0025}$	A+B	757	-	-	994	999
5	25,16	24,91	49,94	$Ag_{1,01}GaS_{2,005}$	A+B	757	-	-	995	I000
7	25,23	24,86	49,91	$Ag_{1,015}GaS_{2,0075}$	A+B	758	-	-	995	I000
4	25,31	24,81	49,88	$Ag_{1,02}GaS_{2,01}$	A+B	757	-	-	995	999
I9	25,19	24,69	50,12	$Ag_{1,01}Ga_{0,99}S_{2,01}$	A+B+S	757	-	-	993	996
I7	25,02	25,02	49,97	$AgGaS_{1,9975}$	A+Д	-	967	-	989	996
I6	25,03	25,03	49,94	$AgGaS_{1,995}$	A+Д	-	967	-	990	996
I5	25,06	25,06	49,87	$AgGaS_{1,99}$	A+Д	-	967	-	989	996
20	24,81	25,31	49,87	$Ag_{0,99}G_{1,01}S_{1,99}$	A+Д	-	966	-	985	996

A - титгаллат серебра $AgGaS_2$ желтого цвета; B - фаза Ag_9GaS_6 ; C - фаза $Ag_2Ga_{20}S_{31}$; Д - фаза Ag_3Ga ; S - элементарная сера

Термические эффекты по системе $Ag_2S - Ga_2S_3$

Номер образца	Состав в мол. % Ga_2S_3	Термические эффекты при нагреве, $^{\circ}C$ (среднее по нескольким термограммам)												
		I	2	3	4	5	6	7	8	9	IO	II	I2	
	0	-	I70	583	-	-	-	-	-	-	-	-	-	824
22	3	35	I74	584	730	-	-	-	-	-	-	-	-	773
I	5	35	I72	583	729	-	-	-	-	-	-	-	-	767
23	8	34	I73	584	730	-	-	-	-	-	-	-	-	765
2	IO	32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	767
3	I2,4	35	-	-	-	757	-	-	-	-	-	-	-	767
4	I5	33	-	-	-	759	-	-	-	-	-	-	-	768
5	I6,7	34	-	-	-	758	764	-	-	-	-	-	-	789
6	20	35	-	-	-	752	765	-	-	-	-	-	-	807
7	25	35	-	-	-	756	765	-	-	-	-	-	-	839
8	30	35	-	-	-	754	765	-	-	-	-	-	-	898
9	40	-	-	-	-	757	760	-	-	-	-	-	-	967
IO	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	995
II	60	26	-	-	-	-	-	9IO	-	-	-	-	-	968
I2	65	-	-	-	-	-	-	9I5	-	-	-	-	-	95I
I3	70	32	-	-	-	-	-	909	-	-	-	-	-	-
I4	7I	-	-	-	-	-	-	906	-	-	-	-	-	9I7
I5	75	26	-	-	-	-	-	9IO	-	-	-	-	-	946
I6	80	28	-	-	-	-	-	9I5	-	-	-	-	-	986
I7	85	26	-	-	-	-	-	9IO	-	994	-	-	-	IO24
I8	90	-	-	-	-	-	-	-	954	986	IO25-	-	-	IO46
I9	9I	-	-	-	-	-	-	-	969	986	IO25-	-	-	IO5I
20	95	-	-	-	-	-	-	-	969	984	IO25	IO53	-	IO72
2I	IO0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IOI9-	-	III6

Образец, содержащий IO мол. % Ga_2S_3 , плавится конгруэнтно при $765^{\circ}C$, имеет полиморфный переход при $35^{\circ}C$ и соответствует фазе Ag_9GaS_6 . Состав I2,4 мол. % Ga_2S_3 доэвтектический и поэтому имеет эффекты при $35^{\circ}C$, при $756^{\circ}C$ - эвтектика между Ag_9GaS_6 и $AgGaS_2$ и при $767^{\circ}C$ - эффект плавления.

Образцы состава от I5 мол. % Ga_2S_3 до 40 мол. % Ga_2S_3 имеют одинаковые термические эффекты: уже отмечавшийся эффект при $35^{\circ}C$,

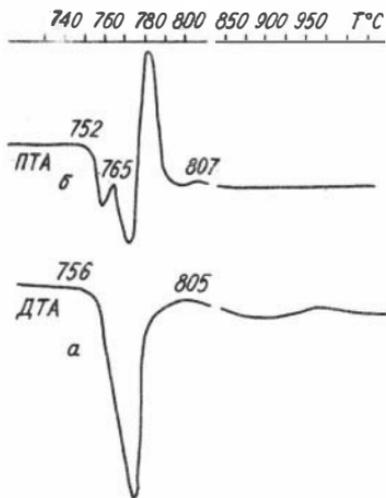


Рис. 1. Термограммы образца состава 20 мол.% Ga_2S_3 . а - ДТА; б - ПТА

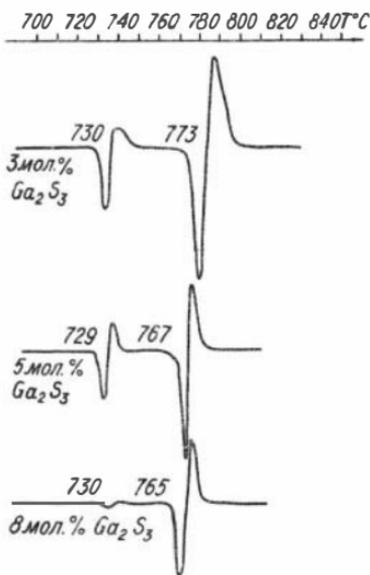


Рис. 2. Термограммы образцов 3, 5, 8 мол.% Ga_2S_3 . ПТА

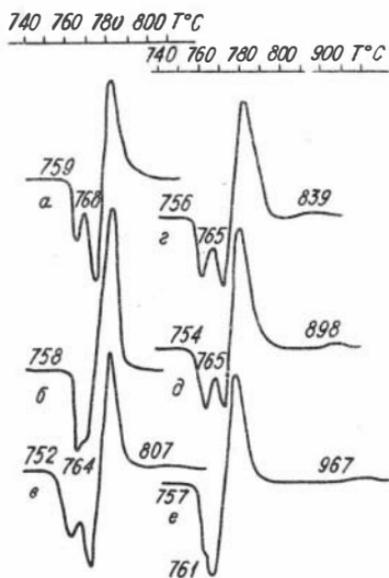


Рис. 3. Термограммы образцов состава: 15 мол.% Ga_2S_3 (а), 16,7 мол.% Ga_2S_3 (б), 20 мол.% Ga_2S_3 (в), 25 мол.% Ga_2S_3 (г), 30 мол.% Ga_2S_3 (д), 40 мол.% Ga_2S_3 (е)

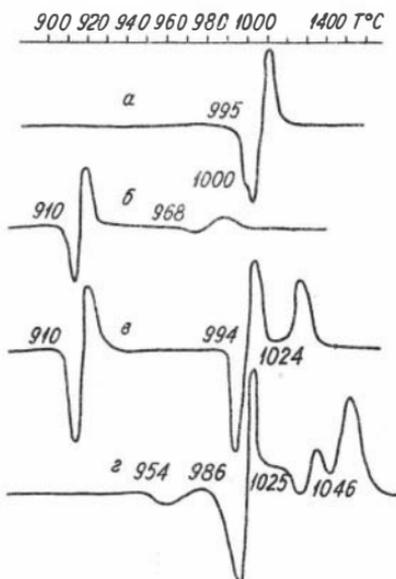


Рис. 4. Термограммы образцов состава: 50 мол.% Ga_2S_3 (а), 60 мол.% Ga_2S_3 (б), 85 мол.% Ga_2S_3 (в), 90 мол.% Ga_2S_3 (г)

эффект эвтектики между Ag_9GaS_6 и AgGaS_2 при 756°C , эффект распада фазы Ag_5GaS_4 на Ag_9GaS_6 и AgGaS_2 при 765°C , фиксирующийся только кривыми ПТА и эффект плавления (рис.3), который отмечается четче по кривым ДТА.

AgGaS_2 имеет эффект плавления при 995°C , осложненный дополнительным слабым эффектом при 1000°C . Его природу выяснить не удалось (рис.4,а).

Термограммы следующей области составов от 50,75 до 80 мол.% Ga_2S_3 имеют по три (за исключением образца состава 70 мол.% Ga_2S_3 , имеющего только два) эндотермических эффекта: эффект при $25\pm 5^\circ\text{C}$ — полиморфное превращение в фазе $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$, эффект эвтектики между AgGaS_2 и $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ при 910°C и эффект плавления. Образец состава 70 мол.% Ga_2S_3 — эвтектический, поэтому имеет только два эффекта — полиморфного превращения и эвтектического плавления (рис.4,б).

На термограммах образцов составов от 85 до 95 мол.% Ga_2S_3 появляется новый эндотермический эффект, при 987°C , соответствующий реакции перитектического образования фазы $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$, эффект при 1020°C — полиморфного превращения в Ga_2S_3 и эффект плавления (рис.4,в,г). Как видно из табл.2, соединение AgGaS_2 имеет небольшую область твердых растворов, доходящую до 0,75 мол.% Ga_2S_3 в AgGaS_2 , т.е. область эта лежит в разрезе $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3$. Образцы, содержащие 1 мол.% Ga_2S_3 и больше, содержат вторую фазу — $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ и на термограммах имеют дополнительный эффект при 910°C . Образцы, обогатенные серой по сравнению с составом AgGaS_2 , также двухфазные, хотя дополнительных эффектов на термограммах и не имеют (№ I4, I2, II, 23, 24, 32, табл.2). Образцы, обедненные серой (№ I7, I6, I5, 20, табл.2), содержат дополнительно интерметаллическую фазу — Ag_3Ga и имеют, кроме эффекта плавления, еще один термический эффект при 967°C .

По полученным результатам термического анализа можно построить фазовую диаграмму разреза $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ (рис.5). В разрезе существуют четыре промежуточных соединения: два конгруэнтно плавящихся (Ag_9GaS_6 и AgGaS_2) и два инконгруэнтно (Ag_5GaS_4 и $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$). Соединение Ag_5GaS_4 на рис.5 не показано, поскольку область его существования по температуре ($\sim 756-765^\circ$) очень узкая и нижняя граница устойчивости не определена. На диаграмме показана только перитектическая горизонталь (765°), отвечающая

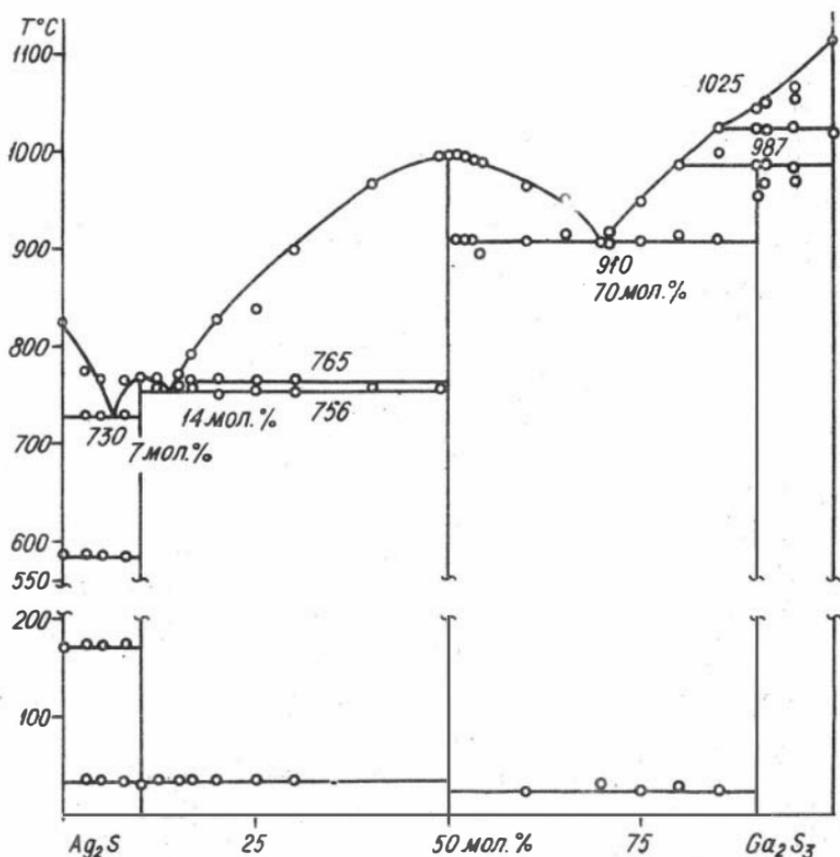


Рис. 5. Фазовая диаграмма разреза $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3$

распаду Ag_5GaS_4 на AgGaS_2 , и жидкость, обогащенную Ag_2S . Нижняя граница устойчивости очень близка по температуре к эффекту эвтектического плавления, поэтому зафиксировать эффект распада фазы не удалось.

Термический анализ позволил зафиксировать три эвтектических горизонтали: 730, 756 и 910°C и две перитектических: 765 и 987°C , а также полиморфные превращения в фазах: Ag_2S , Ag_9GaS_6 , $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ и Ga_2S_3 , равные: 172 и 584°C для Ag_2S , 34°C для Ag_9GaS_6 , 26°C для $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ и 1025° для Ga_2S_3 .

Приведенные термограммы указывают на то, что при исследовании систем далеко не всегда достаточно иметь кривые ДТА либо

ПТА. Поскольку они часто дополняют друг друга, необходимо иметь как те, так и другие кривые, чтобы не пропустить эффектов слабых, но близких по температуре, к очень большим эффектам.

Литература

1. Алабушев Б.А. Установка дифференциального и производного термического анализа.— В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1968—1969 гг.). Новосибирск. Изд-ние ИГиГ СО АН СССР, 1969, с.168—175.
2. Ненашева С.Н., Сияжкова Е.Ф. Фазовая диаграмма разреза $Ag_2S-Ga_2S_3$.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы. (В печати).
3. Brahdт G., Krämer V. Phase investigations in the silver - gallium - sulphur system.— Mat. Res. Bull., 1976, v.11, p.1381—1388.
4. Chedzey H.A., Marshall D.J., Parfitt H.T., Robertson D.S. A study of the melt growth of single-crystal thiogallates.— Journ. Appl. Physics, 1971, v.4, N 9, p. 1320—1324.
5. Cound V.M., Davies P.M., Hulme K.T., Robertson D. The electrooptic coefficients of silver thiogallate ($AgGaS_2$).— Journ. Phys. Chem., 1970, v.3, p.83—84.
6. Felgeson P.S. The growth of ternary semiconductor crystals suitable for device applications.— Journ. de Physique, 1975, t.36 N 9, p.5—14.
7. Von Harry Hahn., Frank G., Klinger W. Über einige ternäre chalcogenide mit Chalkopyrit - struktur.— Zeitsch. Anorg. Chemie. 1953, Bd.271, s.153—170.

УДК 541.12.013

Ж.Н.Федорова

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗОЛОТА С МЫШЬЯКОМ И СЕРОЙ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Поскольку золото в природных условиях часто ассоциируется с сульфидно-мышьяковыми минералами [3,6], а данных по изучению тройной диаграммы $Au-As-S$ нет, то результаты изучения характера

взаимодействия золота с мышьяком и серой при нагревании представляют интерес для металлургов, занимающихся технологией переработки сульфидных руд, содержащих золото и мышьяк, а также для геохимиков, решающих проблемы формирования золоторудных месторождений.

Экспериментально изучены только двойные диаграммы Au-S, Au-As и As-S.

С серой золото может образовывать сульфиды состава Au_2S , Au_2S_2 и Au_2S_3 [4]. Все они были получены препаративным методом из растворов и обычно разлагаются при нагревании до 470–513°K. Диаграмму состояния системы Au-S пытались изучать при атмосферном давлении [2]. Максимальная растворимость серы в расплаве золота составляла 0,84 вес.% (4,95 ат.%), а температура тройного равновесия: расплав = Au_{тв} + S газ - равна 1321°K (рис. I).

Диаграмма состояния золото-мышьяк изучалась только в части, богатой золотом, и при атмосферном давлении [2]. Согласно этим исследованиям, мышьяк понижает температуру плавления золота до 938°K.

Эта температура отвечает эвтектической реакции кристаллизации расплава золота и мышьяка при содержании последнего 46–47 ат.%.

В системе As-S 5,8 мышьяк образует эвтектику с As_4S_4 при 452+4°K и содержании 56 ат.% As, а также область несмешивающихся расплавов в интервале составов 2–23 ат.% S [8] и температуре 1048+3°K.

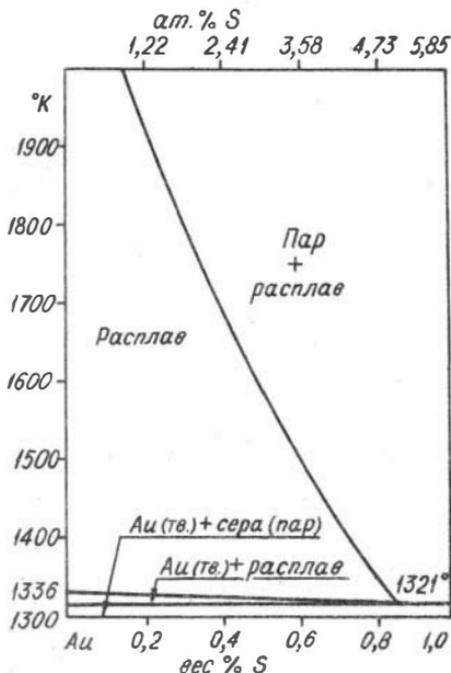


Рис. I. Диаграмма состояния системы Au-S при давлении I атм [2]

Естественнее всего предположить, что самые легкоплавкие сплавы в тройной системе Au-As-S должны лежать вдоль линии, соединяющей эвтектические точки на сторонах As-S и Au-S. Для исследования были приготовлены образцы, лежащие на линии $Au_{0,6}As_{0,4}-As_{0,58}S_{0,42}$.

Таблица I

Составы синтезированных образцов

Номер образца	Содержание элементов, ат.%			Отношение As:S	
	Au	As	S	As	S
1	5,8	56,5	37,7	60	40
2	18,0	53,3	28,7	65	35
3	29,6	49,3	21,1	70	30
4	37,1	47,2	15,7	75	25
5	44,0	44,8	11,2	80	20
6	48,4	43,8	7,8	85	15
7	53,1	42,2	4,7	90	10

Образцы массой $\sim 3,2 \cdot 10^{-2}$ г были приготовлены из золота и сплавов мышьяка с серой, взятых в соотношениях, указанных в табл. I, а также точками на рис. 3. Для этого использовали сплавы, полученные ранее при изучении системы As-S [5]. Шихту взвешивали на весах фирмы "Mettler" с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ г прямо в ампулах для термического анализа. Для уменьшения свободного объема внутри каждой ампулы вставляли стержень из кварцевого стекла. После вакуумирования и запайки образцы были нагреты до 1000°K , затем, после охлаждения для них были сняты кривые ПТА на установке, конструкция которой описана Б.А.Алабужевым [1]. Полученные результаты приведены в табл. 2. Все образцы имеют термический эффект при средней температуре $902 \pm 2^{\circ}\text{K}$. Изучение шлифов, приготовленных из образцов 1 и 5 показало, что для данной системы характерна ограниченная смесимость в жидком состоянии. Жидкость \mathbb{J}_1 , затвердевающая при более высокой температуре, в шлифе представлена главным образом эвтектической смесью золото-мышьяк, а другая жидкость (\mathbb{J}_2), затвердевающая позднее, представлена мышьяком и его сульфидами с очень мелкими (величиной $\sim 1 \mu$) включениями золота. Образец 1 в основном представлен фазой

Результаты термографического анализа

Номер образца	Температура термических эффектов, полученных при нагревании, °К						
1	408	-	453	487	900	-	-
2	406	-	454	-	902	9I3	949
3	407	-	453	-	902	9I0	-
4	403	-	-	-	902	-	-
5	403	4I0	45I	-	900	-	939
6	403	4I0	457	-	903	9I3	939
7	-	-	-	-	903	9I6	934

\mathbb{X}_2 и содержит редкие небольшие капли фазы \mathbb{X}_I , а образец 5 обогащен фазой \mathbb{X}_I .

Чтобы интерпретировать полученные данные, необходимо суммировать все имеющиеся сведения по системе Au-Aв-S.

Поскольку фрагмент системы Au-S (см. рис. I) [2] построен только при давлении I атм, его нужно рассматривать как изобарное сечение P - T - X - диаграммы системы Au-S.

Сера имеет критическую точку при 1313°К и 179,7 атм (18,2 МПа) [7]. Следовательно, при работе в герметичной ампуле с фиксированным объемом поле устойчивости твердого золота с жидкой фазой, богатой серой, может распространяться по крайней мере до 1313°К. Из диаграммы Au-S [2] следует, что при давлении I атм ($lg P_{Па} = 5,00$) тройное равновесие: $Au_{ТВ}$ + расплав, богатый золотом, + газ - имеет температуру 1321°К. Если из тройной точки золота (1336°К, $lg P_{Па} = -2,68$) проведем линию через точку трехфазного равновесия ($Au_{ТВ}$ + $\mathbb{X}_{(Au)}$ + пар) при I атм, то заметим, что с увеличением давления пара температура трехфазного равновесия уменьшается незначительно, содержание серы в расплаве увеличится тоже незначительно. Можно также далее предположить, что при встрече этой линии с линией трехфазного равновесия, включающей расплав, богатый серой, мы получим точку четверного равновесия $\mathbb{X}_{(Au)}$ + $\mathbb{X}_{(S)}$ + $Au_{ТВ}$ + газ. Таким образом, для системы Au-S можно ожидать наличие области сосуществования двух жидкостей с температурой монотектической реакции ~1300°К.

Если считать, что на тройной диаграмме поле сосуществования

золото-мышьяково-сульфидный расплав содержит не менее 53 ат. % (75 вес. %) золота. Сульфидно-мышьяковый расплав, затвердевающий окончательно при $\sim 450^{\circ}\text{K}$, растворяет очень небольшое количество золота, по крайней мере по предварительным данным, не более 0,2 ат. % при 700°K .

Хочу поблагодарить Г.Р. Колонина за проявленный интерес к данной работе, детальное ее обсуждение и полезные замечания.

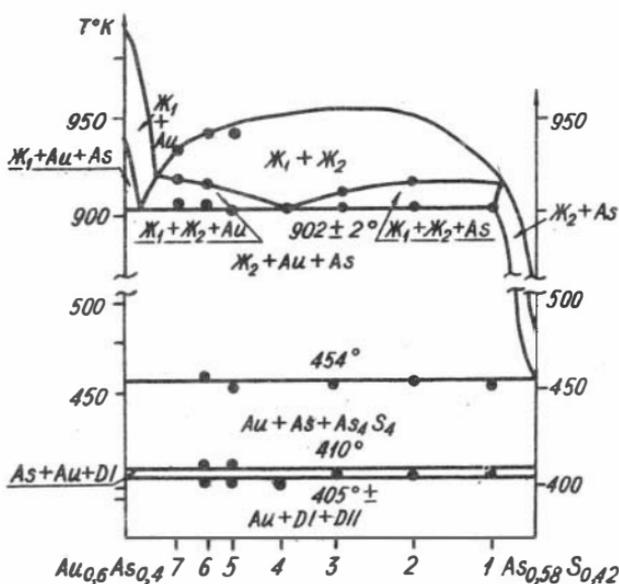


Рис.3. Политермическое сечение через диаграмму состояния Au-As-S по линии $\text{Au}_{0,6}\text{As}_{0,4} - \text{As}_{0,58}\text{S}_{0,42}$

Литература

1. Алдужев Б.А. Установка дифференциального и производного термического анализа.- В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969 гг.). Новосибирск: Изд-ние ИГиГ СО АН СССР, 1969, с.168-171.
2. Вол А.Е., Каган И.К. Структура и свойства двойных металлических систем.- М.: Наука, 1976, т.Ш.- 814 с.
3. Петровская Н.В. Самородное золото.- М.: Наука, 1973. - 347 с.
4. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды.- М.: Metallurgia, 1972. - 303 с.
5. Федорова Ж.Н., Эпова Е.И. Термографическое исследование системы As-S.- В кн.: Исследования по экспериментальной минералогии. Новосибирск: Изд-ние ИГиГ СО АН СССР, 1978, с.12-18.

6. Boyle R.W. The geochemistry of gold and its deposits. Ottawa, 1979.- 584 p.

7. Rau H., Kutty T.R.N., Guede de Carvalho J.R.F. High temperature saturated vapour pressure of sulphur and the estimation of its crytical quantities. - Journ. Chem. Thermodynamics, 1973, v.5, p.291-302.

8. Rene C., Bernard L., Parviz K. Sur la systeme arsenic soufre: etude entre 500 et 950°C des equilibres des phases dan le secteur le mite par l'arsenic et le sulfure As_2S_2 .- Compte Rendu Acad. Sci Sec. C., 1977, v.284, N 13, p.495-498.

УДК 549.3+536.244

Ж.Н.Федорова, М.В.Михайлик

УПРУГОСТЬ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ПАРОВ СЕРЫ НАД КОВЕЛЛИНОМ ПРИ 669-772°К

Ковеллин (CuS) является членом системы $Cu-S$. Он устойчив до температуры $507_{\pm 3}^{\circ}C$ [5], выше которой плавится инконгруэнтно с образованием дигемита ($Cu_{2-x}S$) и жидкой серы. При более низких температурах ковеллин диссоциирует с образованием дигемита и паров серы.

Упругость пара над ковеллином определяли разными методами [2,4,6], (рис.1). Нами для определения упругости паров серы над ковеллином был использован кварцевый мембранный манометр [1]. Давление компенсирующих газов (воздух, аргон) измеряли с помощью катетометра КМ-8. Объем рабочей камеры $\sim 7 \text{ см}^3$. Вес образца, взятого для исследования, $\sim 2 \text{ г}$. Для более быстрого достижения равновесия образец был растерт в порошок. Температуру измеряли термомпарой III-I с помощью потенциометра EZ-8. Стабильность поддержания температуры $\pm 1^{\circ}C$. После первого цикла измерения остаточные газы были откачены и проведено повторное измерение. На остаточные газы, обнаруженные после второго цикла, была введена поправка. Точность измерения давления $\pm 1 \text{ мм}$ (130 Па). Результаты измерений приведены в табл.1 и на рис.1. Полученные результаты описываются уравнением:

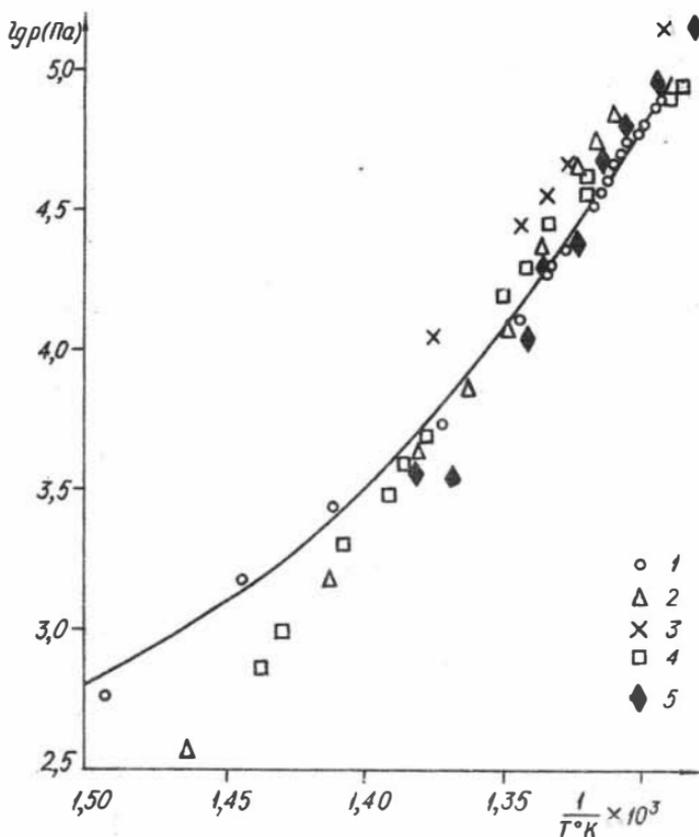


Рис. 1. Температурная зависимость упругости диссоциации ковеллина

1 - наши данные, мембранный манометр; 2 - данные [2], в двухтемпературных печах, когда давление паров серы задается температурой жидкой серы, находящейся в более холодной зоне; 3 - данные [6], кварцевый спиральный манометр; 4 - данные [2], метод потока; 5 - данные [4], метод точки росы

$$\lg p(\text{Па}) = \frac{71220}{T} + 113,496 \lg T - 842,009.$$

При низких температурах основная погрешность вносится за счет неточности измерения давления, а при более высоких - за

Результаты измерения давления паров серы над ковелином

$T^{\circ}K$	$P_{изм.}$ мм рт.ст.	$P_{изм.,}$ Па	lg (P, Па)	lg (P, Па) _{расч.}	$\Delta(lgP)$	$\pm\Delta(lgP)_P$	$\pm\Delta(lgP)_T$
669	4,29	571	2,757	2,829	0,072	0,087	0,010
692	11,45	1523	3,183	3,127	-0,056	0,044	0,015
708	20,49	2725	3,435	3,395	-0,040	0,023	0,018
727	40,34	5365	3,730	3,772	0,042	0,010	0,021
743	90,96	12098	4,083	4,133	0,050	0,005	0,024
749	142,75	18986	4,278	4,278	0,000	0,003	0,025
749,5	146,88	19535	4,291	4,290	-0,001	0,003	0,025
752,5	163,41	21734	4,337	4,365	0,028	0,003	0,025
759	241,21	32081	4,506	4,531	0,025	0,002	0,026
760	264,12	35128	4,546	4,557	0,011	0,002	0,026
761	284,06	37780	4,577	4,582	0,005	0,002	0,026
762	328,10	43637	4,640	4,609	-0,031	0,002	0,026
764	372,06	49484	4,694	4,662	-0,032	0,002	0,027
765	391,4	52056	4,716	4,688	-0,028	0,002	0,027
766	409,11	54412	4,736	4,715	-0,021	0,001	0,027
768,5	446,1	59331	4,773	4,777	0,004	0,001	0,027
769,0	468,43	62301	4,794	4,790	0,004	0,001	0,028
771	529,32	70400	4,848	4,851	0,003	0,000	0,028
771,5	557,39	74133	4,870	4,864	-0,006	0,000	0,028

$P_{изм.}$ - давление внутри манометра с учетом поправки на остаточные газы; $\Delta(lgP) = lg(P_{расч.}) - lg(P_{изм.})$; $\Delta(lgP)_P$ - погрешность, вносимая ошибкой измерения давления ± 1 мм рт. ст. (130 Па); $\Delta(lgP)_T$ - погрешность, вносимая ошибкой измерения температуры $\pm 1^{\circ}C$

счет неточности в измерении температуры (см. табл. I).

Для практического использования данных по определению упругости пара необходимо знать состав газовой фазы.

В изучаемом интервале температур газовая фаза представлена парами серы. Вакихара и др. [8] на основе экспериментальных данных Брауна [3] и Роу [7], измерявших плотность ненасыщенных паров серы при разных давлениях и температурах, рассчитал и привел

в виде таблиц парциальные давления всех молекулярных форм серы ($S_2, S_3, S_4, S_5, S_6, S_7, S_8$) для температур и давлений, приведенных в работе Брауна и др. [3].

На основе этих таблиц нами были рассчитаны константы диссоциации серы по реакциям типа $S_i \rightleftharpoons 1/2 S_2$ для температур 623–1273°К.

$$K_1 = P_{S_2}^{1/2} / P_{S_i}$$

(i – количество атомов серы в молекуле газа). Затем были рассчитаны температурные зависимости этих констант. Они выражаются следующими уравнениями:

$$\lg K_3 = -2920/T - 0,1361 \ln T + 4,766$$

$$\lg K_4 = -6189/T - 0,4291 \ln T + 10,5275$$

$$\lg K_5 = -11607/T - 0,7821 \ln T + 18,9495$$

$$\lg K_6 = -15500/T - 1,1051 \ln T + 24,682$$

$$\lg K_7 = -18405/T - 1,4371 \ln T + 30,075$$

$$\lg K_8 = -22525/T - 1,7481 \ln T + 36,928$$

Исходя из того, что общее давление серы является суммой парциальных давлений всех молекулярных видов и принимая N_i парциальной долей молекул, содержащих i атомов серы, можем выразить константу равновесия через общее давление и парциальные доли:

$$K_1 = N_2^{1/2} \cdot P_{\text{общ}}^{(i/2-1)} / N_i$$

Решая систему уравнений:

$$\sum_{i=2}^8 N_i = 1$$

$$\lg N_i = 1/2 \cdot \lg N_2 + (i/2 - 1) \lg P_{\text{общ}} - \lg K_i$$

для молекул, содержащих от 2 до 8 атомов, можем рассчитать состав газообразной серы при заданных температурах и давлениях.

В табл. 2 приведены результаты расчета состава газовой фазы, равновесной с ковеллином и дигенимом.

Как видим (рис.2), в газовой фазе почти во всем изучаемом интервале температур преобладают шестиатомные молекулы серы, хотя их содержание почти не превышает 30%. С повышением температуры и соответственно общего давления паров возрастает мольная доля семи- и восьмиатомных молекул серы, в то время как резко уменьшается мольная доля молекул S_2 .

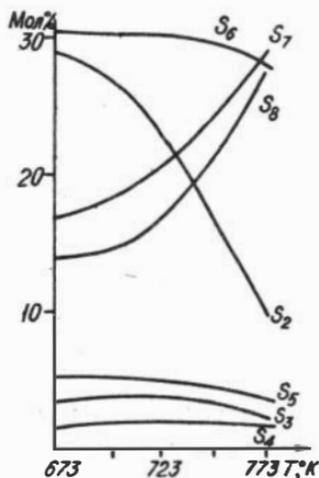


Рис. 2. Мольная доля молекулярных видов серы в газовой фазе, равновесной с ковеллином и дигенимом

Таблица 2

Общее давление, состав и плотность газовой фазы,
равновесной с ковеллином и диагенином
при температурах 673–773°K

Т°K	673	698	723	748	773
$P_{\text{общ}} \text{ Па(ат)}$	629 (0,006)	1666 (0,016)	4872 (0,048)	17934 (0,177)	80475 (0,796)
N_2	0,288	0,269	0,229	0,161	0,094
N_3	0,035	0,036	0,035	0,030	0,021
N_4	0,015	0,017	0,018	0,018	0,015
N_5	0,053	0,050	0,048	0,043	0,035
N_6	0,303	0,305	0,299	0,294	0,277
N_7	0,167	0,178	0,204	0,243	0,285
N_8	0,139	0,145	0,167	0,212	0,273
ν	5,105	5,200	5,433	5,860	6,327
$\rho \text{ г/см}^3$	$1,846 \cdot 10^{-5}$	$4,802 \cdot 10^{-5}$	$1,416 \cdot 10^{-4}$	$5,441 \cdot 10^{-4}$	$2,548 \cdot 10^{-3}$

N_i – мольная доля молекул, содержащих i атомов серы; ν – усредненное число атомов серы в молекуле газа; ρ – плотность газа.

Итак, в данной работе измерена упругость диссоциации ковеллина и рассчитан состав газовой фазы для исследуемого интервала температур. Данные по определению упругости пара для температур выше 720°K довольно хорошо согласуются с литературными данными.

Литература

1. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. – Л.: Химия, 1970. – 208 с.

2. Allen E.T., Lambard R.H. A method for determination of dissociation pressures of sulphides and its application to covellite (CuS) and pyrite (FeS₂). – Amer. Journ. Sci., 1917, v.43, p.175–195.

3. Braune H., Peter S., Neveling V. Dissoziation des Schwefeldampfes.- Zeitsch. Naturforschung, 1951, Bd. 6A, s.32-37.
4. Dickson F.W., Shields L.D., Kennedy G.S. A method for the determination of equilibrium sulphur pressures of metal sulphide reactions. - Econ. Geol., 1962, v.57, N 7, p.1021-1030.
5. Kullerud G. The upper stability curve of covellite - In.: Carnegie Inst. Wash. Year. Book, 1957, v.56, p.195-197.
6. Preuner G., Brockmüller J. Gasdruckmessungen mit spiralmanometern aus Quarzglas. - Zeitsch. Phys. Chem., 1912, Bd. 81, s. 129-170.
7. Rau H., Kutty T.R., Guede de Carvalho J.R.F. "Thermodynamics of sulphur vapour". - Journ. Chem. Thermodynamics, 1973, v.5, p.833-844.
8. Wakihara M., Nii G., Uchida T., Tanigushi M. Calculation of partial pressures on each sulfur species in total sulfur vapour at temperatures from 350 to 1000°C under one atmospheric pressure. - Chemistry Letters, 1977, p.621-626.

УДК 550.41:553.21/24

Г.Р.Колонин, О.В.Артеменко, Ю.В.Лаптев,
М.С.Сахарова

УСЛОВИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРЕБРА В РАСТВОР ИЗ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕГО ГАЛЕНИТА

В гидротермальных месторождениях серебро обычно присутствует в нескольких минеральных формах: в виде серебросодержащего галенита, сульфидов и сульфосолей серебра, самородных минералов золото-серебряного ряда и других. Отложение этих минералов обычно происходит одновременно и охватывает две или несколько стадий. При этом более ранними образованиями являются серебросодержащий галенит и аргентит, тогда как поздние минералы представлены сульфосолями и самородной формой. Многостадийность процесса рудообразования и взаимодействие последующих порций гидротер-

мальных растворов, неравновесных с ранее образованными минералами, должны приводить к переотложению их компонентов в виде новообразованных фаз. Примером подобной перегруппировки может служить заимствование серебра из ранних серебросодержащих галенитов и образование собственно серебряных минералов на одном из сереброносных месторождений на Востоке СССР [2].

Целью настоящей работы была экспериментальная проверка возможности селективного извлечения серебра из серебросодержащего галенита гидротермальными растворами. Одновременно наиболее благоприятные условия выноса серебра оценивались путем термодинамических расчетов через сравнение величин растворимости галенита и аргентита.

Эксперименты при температурах 200 и 300°C проводились в титановых автоклавах объемом около 40 см³, футерованных фторопластом-4, при обеспечении поддержания и регистрации температуры с помощью регуляторов ВРТ-3 и самописца КСП лучше, чем в пределах $\pm 5^\circ\text{C}$. Использовался метод "закалки" высокотемпературных растворов. После охлаждения автоклава в течение 5-7 минут холодной водой содержание серебра и свинца в отобранных аликвотах определялось атомно-абсорбционным анализом на приборе Perkin-Elmer-400 при чувствительности порядка $1 \cdot 10^{-3}$ мг/л для рЬ и $5 \cdot 10^{-4}$ мг/л для Ag с воспроизводимостью в среднем $\sim 15\%$. Концентрация сульфидной серы устанавливалась иодометрическим методом [1]; pH растворов измерялся до и после опыта на приборе pH-340. Давление в автоклавах задавалось степенью их заполнения и было близко к величине 50 МПа (около 500 атм). В качестве шихты использовался галенит одного из сереброносных месторождений с содержанием серебра около 700 г/т.

Основная часть экспериментов проведена в одномолярном растворе NaCl, исходное значение pH которого изменялось в диапазоне от 3 до 11 добавлением определенных концентраций HCl и NaOH. Для сравнения были поставлены также опыты в растворах H₂S, NaHS, Na₂S, NaHCO₃, Na₂CO₃ и NaOH, не содержащих хлор-иона, а также в миллимолярном растворе HCl. На основании предварительно полученных данных о времени достижения равновесия, продолжительность большинства экспериментов составляла 4-5 суток. Для оценки влияния на растворимость сульфидов окислительно-восстановительных условий для одномолярного раствора NaCl проведены три серии экс-

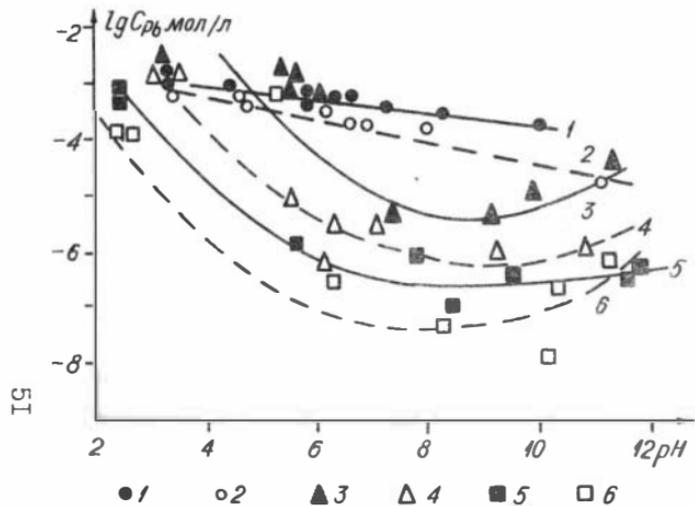


Рис.1. Зависимости концентраций свинца от конечных pH при растворении серебрясодержащего галенита в одномолярном растворе NaCl.
 Сплошные линии - для 300°, пунктир - для 200°. Заполнение автоклавов: 1,2 - на воздухе; 3,4 - в атмосфере аргона; 5,6 - на воздухе при добавлении H₂S до концентраций 0,02-0,05 мол/л

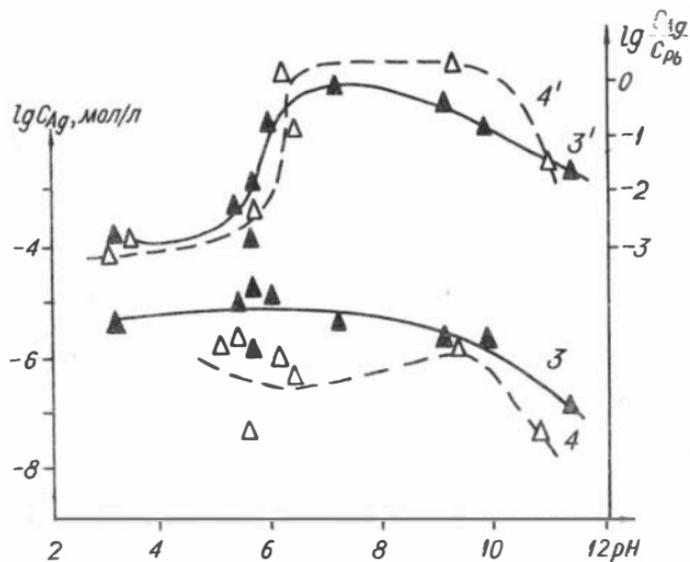


Рис.2. Зависимости концентраций серебра от конечных pH при растворении галенита в случае заполнения автоклавов в атмосфере аргона (кривая 3 - для 300°, кривая 4 - для 200°). Дополнительно показано изменение от pH логарифма отношения концентраций серебра и свинца (кривая 3' - для 300°, кривая 4' - для 200°). ▲ - 300°; △ - 200°

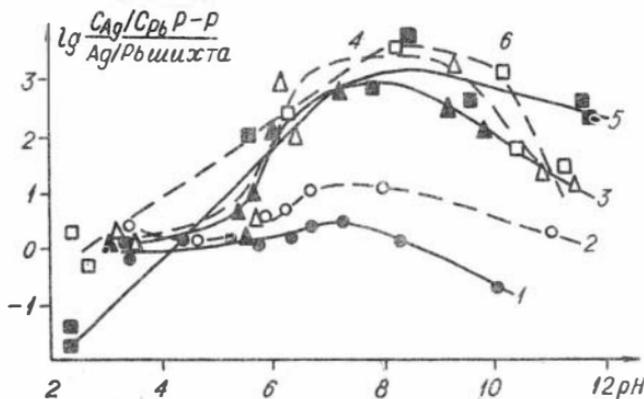


Рис. 3. Зависимости изменения коэффициента извлечения серебра из галенита для разных серий опытов. Усл. обозн. см. рис. 1

дериментов: 1 - с герметизацией автоклавов на воздухе; 2 - с заполнением и герметизацией их в боксе в атмосфере аргона; 3 - с предварительным продуванием раствора сероводородом до концентрации 0,02-0,05 моль/л при последующей герметизации авто-

клавов на воздухе.

Результаты экспериментов по изучению растворимости галенита в одномолярном хлоридном растворе показаны на рис. 1 и 2. На рис. 3 приведены зависимости от pH для разных серий опытов частного от деления отношения содержания серебра и свинца в растворе на величину их отношения в шихте, которое мы называем далее "коэффициентом извлечения" серебра из галенита. В качестве примера в таблице представлены также условия и результаты одной из серий опытов.

Как видно из рис. 1, в опытах с заполнением автоклавов на воздухе галенит обнаруживает наиболее высокую растворимость, которая довольно слабо зависит от pH раствора. Специальные меры по ограничению воздействия кислорода воздуха на условия эксперимента (атмосфера аргона или сероводорода) во всех случаях, кроме исходных кислых растворов, вызывают заметное уменьшение растворимости. Важно также, что в этих двух сериях кривые растворимости приобретают "нормальный" v-образный характер, связанный с преимущественным переходом свинца в раствор в кислой среде в виде хлорокомплексов и в форме анионных гидроксокомплексов - в щелочных условиях [5]. Добавки сероводорода приводят к постоянному снижению растворимости по сравнению с аналогичными опытами в атмосфере аргона, указывая на отсутствие заметного вклада в про-

Растворимость сербросодержащего галенита
и коэффициент извлечения из него серебра в одномолярном
растворе NaCl с добавками HCl, NaOH
при температурах 300 и 200°C и давлении 50 МПа
(заполнение автоклавов в атмосфере аргона)

Добавка к раствору NaCl моль/л	рН до/после	Состав раствора после опыта, моль/л			$\lg \frac{C_{Ag}^{P-P}}{C_{Pb}^{P-P}}$	$\lg \frac{C_{Ag}/C_{Pb}^{P-P}}{Ag/Pb \text{ шихта}}$
		C_{H_2S}	$\lg C_{Pb}$	$\lg C_{Ag}$		
300°C						
$10^{-3} HCl$	3,21/3,12	0,002	-2,5	-5,4	-2,9	0,0
"-	3,21/5,36	0,002	-2,8	-5,1	-2,3	0,6
$5 \cdot 10^{-5} HCl$	5,54/5,52	0,001	-3,0	-5,8	-2,8	0,1
без доба- вок	6,87/5,63	0,002	-2,9	-4,8	-1,9	1,0
"-	6,87/5,96	0,002	-3,1	-4,9	-1,8	1,1
"-	6,87/7,12	0,001	-5,5	-5,4	-0,1	2,8
$10^{-4} NaOH$	10,40/9,10	0,001	-5,3	-5,7	-0,4	2,5
"-	9,97/9,82	0,003	-4,9	-5,7	-0,8	2,1
$2 \cdot 10^{-3} NaOH$	11,37/11,31	0,002	-4,3	-6,9	-2,6	0,3
200°C						
$10^{-3} HCl$	3,36/3,41	0,001	-2,8	-5,7	-2,9	0,0
"-	3,36/3,02	0,001	-2,8	-5,8	-3,0	-0,1
$5 \cdot 10^{-5} HCl$	5,07/5,53	0,001	-5,0	-7,4	-2,4	0,5
без доба- вок	6,83/6,37	0,002	-5,5	-6,4	-0,9	2,0
"-	6,83/6,13	0,001	-6,2	-6,1	0,1	3,0
$10^{-4} NaOH$	9,87/9,24	0,001	-6,0	-5,7	0,3	3,2
$2 \cdot 10^{-3} NaOH$	11,04/10,88	0,002	-5,9	-7,4	-1,5	1,4

цесс переноса гидросульфидных и сульфидных комплексов свинца. Подобный эффект влияния избыточного количества сероводорода был обнаружен в своё время в работе [6]. Аналогичный характер воздействия воздуха и сероводорода на процесс растворения галенита наблюдался нами и в экспериментах с использованием спектрофотометрических кювет.

Существенно иной характер имеет растворимость серебряной компоненты галенита (рис.2 и табл.). В растворах, содержащих кислород, извлечение серебра из галенита было минимальным. Коэффициент извлечения серебра возрастает в опытах, проведенных в атмосфере аргона и достигает максимальных значений в сероводородных средах. Максимум содержания серебра приходится на нейтрально-слабощелочные растворы.

В дополнение к экспериментальным исследованиям были проведены расчеты растворимости аргентита с привлечением следующих термодинамических характеристик комплексов серебра:

- а) по хлорокомплексам AgCl_n^{+1-n} с $n = 1-4$ - данные [7];
 - б) по гидросульфидным комплексам AgHS° и $\text{Ag}(\text{HS})_2$ - константы реакций растворения Ag_2S , полученные в [3] на основании данных [4].
- Результаты этих расчетов позволяют связывать экспериментально обнаруженный нами максимум с решающим вкладом в материальный баланс серебра гидросульфидных комплексов $\text{AgHS}, \text{Ag}(\text{HS})_2$. Это хорошо подтверждается и отсутствием, в отличие от свинца, снижения содержания серебра в растворе при добавках в него H_2S в интервале рН-6-8.

Таким образом, проведенные исследования показали принципиальную возможность извлечения серебра из серебросодержащего галенита гидротермальными растворами при температурах 200-300°C. Оптимальными условиями для этого являются близнейтрально-слабощелочные значения рН растворов, присутствие в системе сероводорода. Однако даже в этом случае из-за низкого уровня содержания серебра для переноса его больших масс требуются внушительные объемы таких растворов.

Литература

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. - М.: Госхимиздат, 1958. - 393 с.
2. Артеменко О.В. Признаки регенерации рудных минералов на золото-серебряном месторождении. - В кн.: Геохимия и полезные ископаемые. М., 1979. (Деп. в ВИНТИ, № 3132-79).
3. Кольцов А.Б. Об условиях переноса и отложения и в

некоторых низкотемпературных гидротермальных процессах. - Докл. АН СССР, 1981, т.261, № 5, с.1231-1234.

4. Мелентьев Б.Н., Иваненко В.В., Памфилова Л.А. Растворимость некоторых рудообразующих сульфидов в гидротермальных условиях. - М.: Наука, 1968. - 103 с.

5. Тугаринов И.А. Экспериментальное изучение роли процессов гидролиза в гидротермальных системах, содержащих свинец и бериллий. Автореф. дисс. на соиск. учен. степ. канд. геол.-мин. наук. - М.: Изд-во МГУ, 1976. - 26 с.

6. Хитаров Н.И., Козинцева Т.Н. Об устойчивости галенита в гидротермальных растворах. - В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 117-121.

7. Seward T.M. The stability of chloride complexes of silver in hydrothermal solutions up to 350°. - Geoch. et Cosmochim. Acta, 1976, v. 40, N 11, p. 1329-1341.

УДК 548.58+549.512

А.П. Калашников

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА
В СИЛЬНЫХ ЩЕЛОЧАХ

В работе [1] были описаны методика химического травления при комнатной температуре, а также характер и кинетика растворения в водных растворах КОН, RbOH и CsOH наиболее важных в практическом отношении граней монокристаллов парателлуриата.

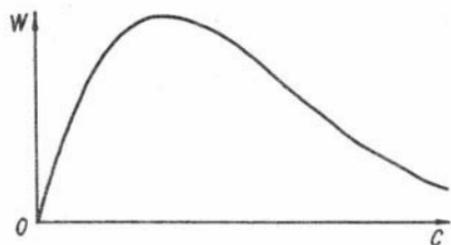


Рис. 1. График функции $w(c)$

Проведенный позднее анализ эмпирического числового материала работы [1] показал, что экспериментальные данные, связывающие нормальные скорости растворения с исходной концентрацией соответствующей щелочи, могут быть достаточно хорошо представлены с помощью функции

$$w(c) = k c \exp(p_1 + p_2 c + p_3 c^2), \quad (1)$$

где $w(c)$ — нормальная скорость растворения данной грани, мкм/мин; c — концентрация щелочи, моль/л; $p_1 \dots p_3$ — параметры процесса; $k = 1$ мкм·моль/(моль·мин) — коэффициент пропорциональности.

Функция $w(c)$ (рис. 1) непрерывна и дифференцируема во всей области определения $0 \leq c < \infty$, имеет один нуль при $c = 0$, максимум w_{\max} в точке

$$c_{\max} = - (p_2 + \sqrt{p_2^2 - 8p_3}) / p_3$$

и одну точку перегиба в области $c > c_{\max}$. Ось OC — асимптота. В интервале $[0, c_{\max}]$ функция монотонно возрастает, а в интервале $[c_{\max}, \infty]$ монотонно падает. Естественным ограничением аргумента в данном случае является c_{\lim} — концентрация на-

сыщенного раствора. Начальный наклон графика определяется безразмерным параметром p_1 .

Выравнивание результатов измерений осуществлялось методом наименьших квадратов с помощью аппроксимирующего полинома

$$F \equiv \ln \frac{W}{Kc} = p_1 + p_2c + p_3c^2, \quad (2)$$

затем вычислялась квадратичная погрешность T_F аппроксимации и квадратичная погрешность T_w функции $w(c)$. Расчеты для каждой комбинации щелочь-грань проводились на основании 16–45 циклов измерений, каждый из которых включал в себя тонкую шлифовку, травление образца и определение под микроскопом толщины стравленного слоя в четырех-пяти точках на исследуемой грани. Вычисленные параметры и погрешности функций приведены в таблице.

Параметры и квадратичные погрешности эмпирических функций

Гидроксид (раствор)	Индекс грани кристалла	p_1	p_2 , л/моль	$p_3 \cdot 10^2$, (л/моль) ²	C_{max} , моль/л	W_{max} , мкм/мин	T_F	T_w , мкм/мин	$T_G \cdot 10^2$, л/моль
кон	001	3,612	-0,1400	-0,749	4,7	76,4	0,08	3,5	0,66
"	110	3,348	-0,1514	-0,466	5,0	59,3	0,10	5,0	0,48
НОН	001	3,868	-0,1859	-0,392	4,5	86,8	0,14	6,9	0,50
"	110	3,402	-0,1729	-0,250	5,0	59,4	0,09	3,3	0,21
СвОН	001	3,686	-0,0181	-2,234	4,5	105,0	0,15	7,4	5,60
"	110	3,268	-0,0515	-1,683	4,7	66,8	0,16	4,1	4,90

Для графического сопоставления эмпирической формулы (1) с экспериментальными данными использовалась линейная функция

$$G = p_2 + p_3c, \quad (3)$$

где $G \equiv -\sqrt{|B|} / |B|$; $B \equiv 4p_3(F - p_1) + p_2^2$ (рис. 2).

Формула (3) легко может быть получена из предыдущей, если вершину параболы (2) перенести в начало координат. Некоторое увеличение разброса экспериментальных точек на графиках в координатах G - c (и, следовательно, возрастание квадратичных погрешностей T_G функций G) в случае сильно разбавленных растворов $C_{\text{вОН}}$ связано с тем, что для этой щелочи абсциссы максимумов функций F мало отличаются от p_1 , а ординаты максимумов - от $c = 0$.

Сглаживание экспериментальных данных с помощью эмпирической

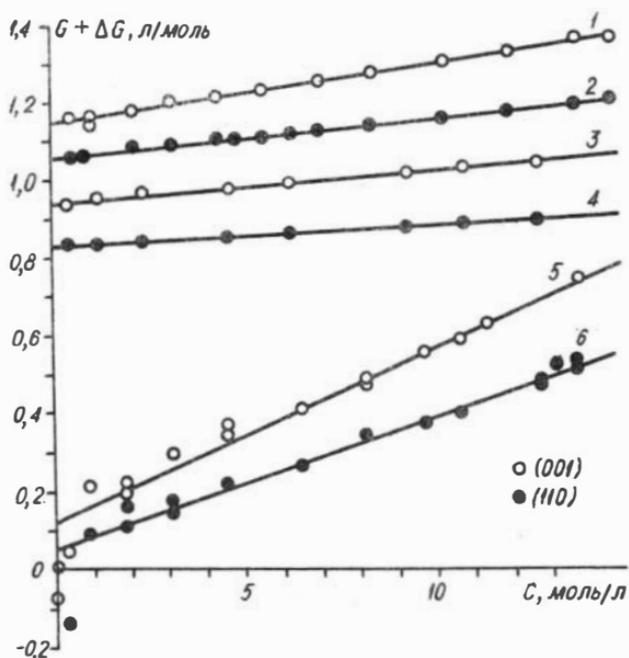


Рис.2. Сравнение эмпирических формул (3) с экспериментальными данными работы [1]. 1 и 2 - растворение парателлурифта в КОН, 3 и 4 - в РbОН, 5 и 6 - в CsОН. Для линий 1-5 ординаты увеличены на ΔG , равные 1,00; 0,90; 0,75; 0,65 и 0,10 л/моль, соответственно

2. В интервале концентраций приблизительно от 1 до 7,5 моль/л скорости растворения граней парателлурифта разными щелочами одинаковых молярных концентраций увеличиваются в направлении $\text{KOH} \rightarrow \text{RbOH} \rightarrow \text{CsOH}$. Вне указанного интервала такая последовательность скоростей растворения не сохраняется. Следует заметить, что скорости растворения грани (IIO) значительно менее чувствительны к типу щелочи, чем для граней (OOI).

3. Максимумы скоростей растворения грани (IIO) в каждой щелочи сдвинуты по отношению к максимумам для грани (OOI) в область более высоких концентраций.

В заключение автор выражает благодарность А.М.Дорошеву за

формулы позволило уточнить сделанные ранее выводы [1] о некоторых особенностях кинетики растворения парателлурифта в щелочах.

1. В интервале концентраций ($0, C_{\text{eq}}$) грань (OOI) растворяется быстрее, чем грань (IIO) при тех же условиях. При C_{eq} , равных 11,9; 14,1 и 12,3 моль/л для растворов КОН, РbОН и CsОН, соответственно, скорости растворения обеих граней одинаковы, а при $C > C_{\text{eq}}$ происходит инверсия скоростей.

полезные обсуждения математической обработки результатов и В.В.Назарову за оперативное проведение вычислительных работ на ЭВМ "Мир-2".

Литература

И. Калашников А.П., Шкуратова Е.Б. Травление монокристаллов парателлурита в водных растворах сильных щелочей. – Рукопись деп. в ВИНИТИ, № 2255-81, 1981. – 8 с.

УДК 549.07+549.02

Л. К. Казанцева

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Аморфный кремнезем, представленный монодисперсными сферическими частицами кремнезема имеет определенный практический интерес во многих областях народного хозяйства, например для получения адсорбентов, носителей катализаторов, фоточувствительных материалов, а также при синтезе редкого в природе минерала – благородного опала. Основу благородного опала составляют монодисперсные сферические частицы аморфного кремнезема размером 150–350 нм, уложенные в основном в кубическую гранцентрированную упаковку, что создает естественные дифракционные решетки для света, которые обуславливают характерную для опала иризацию [4]. Во всех случаях использования структур, состоящих из сферических частиц аморфного кремнезема, необходимо обеспечить прочную связь между частицами и жесткость всей структуры.

В настоящей статье обсуждены вопросы механизма спекания (цементации) регулярных структур, состоящих из сферических частиц аморфного кремнезема, изменение некоторых физических свойств аморфного кремнезема в процессе термообработки, определены граничные параметры термообработки, позволяющие сохранить первоначальную упаковку сферических частиц. Исследовались те физические

свойства термообработанного аморфного кремнезема, которые дают представление о механизме его цементации.

Исследование физических свойств термообработанных продуктов проводилось различными методами: показатели преломления определялись иммерсионным методом, микротвердость – на микротвердомере ПМТ-3, ИК-спектрометрические исследования проводились на приборе Spеcord-75 по стандартной методике, электронно-микроскопические исследования – на электронном сканирующем микроскопе JSM-35.

Исследуемые образцы сложены правильно упакованными монодисперсными сферическими частицами кремнезема, которые получены путем гидролиза эфира ортокремневой кислоты – $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в органических средах. Образцы высушивались в сушильном шкафу при температуре 100°C до остаточной влажности 6–7%.

В работе [3] удалось получить достаточно прочные структуры аморфного кремнезема с регулярной пространственной решеткой в диапазоне температур $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ в атмосферных условиях, при этом получение сферических частиц кремнезема основано на концентрировании водных растворов SiO_2 , а их осаждение производилось в коллоидном растворе кремнезема с размером частиц $0,1\text{--}0,3$ нм, что способствует упрочнению структуры.

Твердость образцов, сложенных из сфер кремнезема, полученных в органических растворах, незначительна и не превышает после обжига, как правило, 70 кг/мм². Низкая твердость образцов объясняется структурными и морфологическими особенностями сферических частиц SiO_2 , полученными в органических средах. Однако получение сферических частиц кремнезема в органических средах обладает многими преимуществами (высокая однородность частиц SiO_2 , значительное сокращение времени роста сферических частиц, удобство контроля за процессом роста сфер и т.д.), поэтому задача сводится к получению прочных структур аморфного кремнезема с регулярной пространственной решеткой из частиц, выращенных в органозолях. Обжиг таких образцов в атмосферных условиях затруднен в связи с тем, что часть воды и органическая компонента в связанной форме находятся внутри сфер. С повышением температуры давление внутри сфер повышается, что приводит к разрушению некоторых из них и растрескиванию образцов.

Ранее [2] рассматривалось каталитическое действие водяного

Пара на процесс твердофазового спекания, приводящего к упрочнению структуры. Сущность процесса спекания сферических частиц аморфного кремнезема состоит в образовании прочных связей Si-O-Si между частицами в достаточно широкой зоне механического контакта как за счет сил капиллярной контракции, так и за счет пневматического переноса вещества в зону контакта. Этот процесс должен предполагать определенную подвижность кремнезема, зависящую от присутствия воды. Было найдено, что на процесс твердения при 900–1000°C при наличии в системе водяного пара при малых давлениях (до 5 атм) оказывает влияние не только пневматический перенос кремнезема в зону контакта, но также кристаллизация аморфного кремнезема в L-кристобалит [2]. Раскристаллизация в объеме отдельных сфер SiO₂ не будет вызывать увеличения прочности всей структуры в целом, так как она зависит от прочности соединения сферических частиц друг с другом. Повышение прочности всей структуры за счет раскристаллизации возможно в том случае, если будут появляться кристаллы, соединяющие соседние сферические частицы кремнезема. Это возможно при условии высокой степени спекания частиц друг с другом до начала раскристаллизации, что достигается термообработкой при 900–1000°C при наличии в системе водяного пара. Процесс раскристаллизации, кроме положительного эффекта повышения прочностных свойств, вызывает объемные изменения, что может явиться причиной образования вторичных дефектов в объеме образца и растрескивания. Термообработка при данных температурах с большим давлением водяного пара вызывает полную раскристаллизацию аморфного кремнезема и нарушение правильной упаковки. Степень раскристаллизации аморфного кремнезема без нарушения регулярной пространственной решетки должна быть в пределах нескольких процентов.

Дополнительные эксперименты по цементации аморфного кремнезема показали возможность получения материала с твердостью 400–500 кг/мм² с сохранением регулярной структуры при температуре 500–600°C с более высокими давлениями водяного пара.

Исследование изменения физических свойств аморфного кремнезема, сложенного из монодисперсных сферических частиц SiO₂, в процессе спекания проводилось при температуре 600°C с давлением паров воды от 20 до 160 атм. Образцы, термообработанные с давлением паров воды до 50–60 атм, не соответствуют требуемой прочнос-

ти, выше 160 атм представляют полностью спекшийся, непроницаемый кремневый материал. Использование другой температуры приведет к изменению оптимальных давлений пара. Повышение давления в указанном интервале приводит к увеличению твердости, уменьшению внутреннего объема пор и повышению объемного веса образцов (рис. 1).

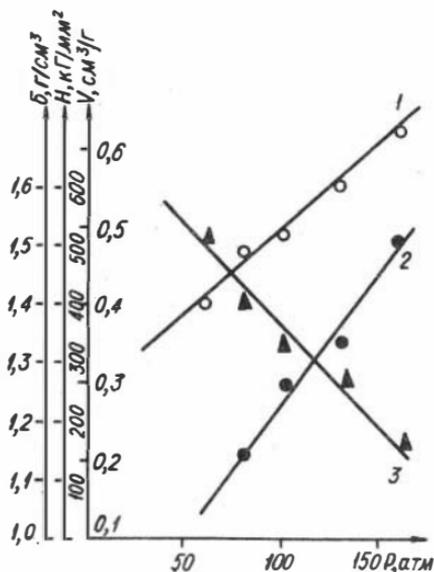


Рис. 1. Зависимость твердости $H(I)$, объемного веса $\delta(2)$, внутреннего объема пор $V(3)$ от давления P

Значительные изменения физических свойств аморфного кремнезема должны сопровождаться изменениями внутренней структуры материала. Последующие электронно-микроскопические исследования, ИК-спектры и другие исследования термообработанного кремнезема были проведены для выяснения механизма цементации аморфного кремнезема с регулярной пространственной решеткой.

Прочность связи аморфных сферических частиц кремнезема зависит от степени химического взаимодействия их друг с другом, что в свою очередь зависит от полноты конденсации силанольных групп и образования связи $Si-O-Si$.

По данным Ю.М.Бойкова и др.

[1], ИК-спектры термообработанного чистого силикагеля в вакууме и в парах воды при температуре $730^{\circ}C$ показывают наличие свободных поверхностных силанольных групп, которые дают полосу поглощения 3750 см^{-1} . Увеличение температуры до $1090^{\circ}C$ приводит к полному исчезновению этой полосы. Проведенные нами спектроскопические исследования образцов, термообработанных при $600^{\circ}C$ с принятыми давлениями пара, показывают отсутствие OH -групп. Это может свидетельствовать о полностью завершенных процессах конденсации силанольных групп. Отсутствие OH -групп при более низкой температуре можно объяснить более открытой структурой аморфного кремнезе-

ма, особенностями методов получения сферических частиц кремнезема, а также медленным режимом подъема температуры, что способствует более эффективному дегидроксигированию.

Сравнение ИК-спектров термообработанных образцов с сырыми показывает, что смещение основных полос поглощения в области колебаний связей Si-O не происходит. ИК-спектры термообработанных образцов имеют более узкие и интенсивные полосы, что свидетельствует о большей упорядоченности его структуры. Однако полоса поглощения 625 см^{-1} , соответствующая упорядоченному L-кristобаллиту и полоса 600 см^{-1} , относящаяся к разупорядоченному L-кristобаллиту, не наблюдается. Для термообработанных образцов

характерны полосы поглощения в области колебаний связей Si-O, типичные для аморфного опала. Наиболее сильные полосы наблюдаются в диапазоне частот $1200-1080 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания $\nu_{\text{ас}}$ SiOSi, конденсированные посредством мостиков Si-O-Si тетраэдров SiO_4) и $460-480 \text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания SiOSi), а также полоса средней интенсивности $800-810 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания $\nu_{\text{с}}$ SiOSi)

(рис. 2). Рентгенофа-

зовый анализ также показывает аморфное состояние образцов, термообработанных при 600°C во всем интервале давлений. Данные спектроскопических и рентгенофазовых исследований свидетельствуют о том, что при выбранных рабочих параметрах температуры и давлений, в связи с отсутствием процессов раскристаллизации между соседними сферами, на прочностные свойства всей структуры кристаллизация не оказывает влияния.

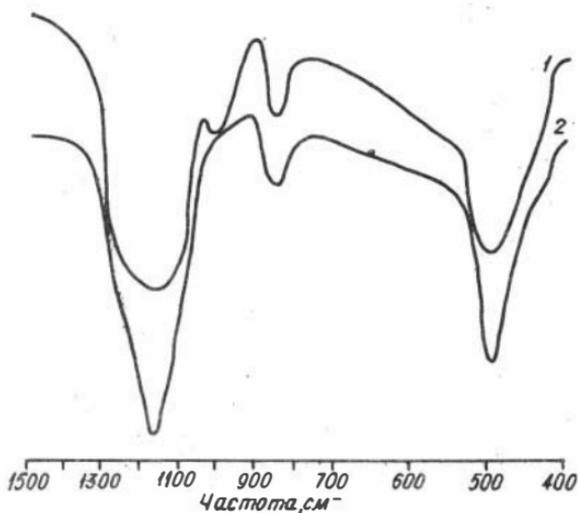


Рис. 2. ИК-спектры сырого (1) и термообработанного (2) аморфного кремнезёма

По данным Ю.И.Бойкова и др. [1], на процесс спекания силикагеля при высокой температуре существенное влияние оказывает вязкое течение вещества, связанное с появлением низкотемпературного расплава, причина образования которого объясняется наличием остаточных OH-групп в составе аморфного кремнезема. Эффективное дегидроксилирование при относительно низких температурах, что проявляется в отсутствии OH-групп на ИК-спектрах, предполагает отсутствие процессов плавления вещества. Определение показателя преломления термообработанного аморфного кремнезема во всем интервале давлений дает одинаковое значение, равное 1,459. Это также свидетельствует о том, что на процесс цементации вязкое течение вещества влияния не оказывает.

Таким образом можно сказать, что процесс спекания аморфного кремнезема, состоящего из монодисперсных сферических частиц, уложенных по принципу плотнейшей упаковки при принятых рабочих параметрах давления водяного пара и температуры, протекает за счет поверхностной диффузии кремнезема и его переноса в зону контакта, а также за счет полной конденсации силанольных групп и образования силоксановой связи.

Процесс переноса кремнезема значительно увеличивается с повышением давления пара. Электронно-микроскопическое исследование показывает, что при давлениях до 50 атм значительных изменений в регулярной структуре аморфного кремнезема не наблюдается, с 50 до 80 атм происходит сращивание сферических частиц друг с другом и уменьшение объема пор без нарушения регулярности упаковки. Более высокие давления приводят ко все более значительным нарушениям регулярной упаковки, появлению отдельных спекшихся участков и при 160 атм - к полному перераспределению кремнезема и потере иризации.

Выводы

1. Процесс термообработки аморфного кремнезема с регулярной структурой при наличии в системе водяного пара позволяет получить материал с твердостью 400-500 кг/мм².

2. Процесс спекания аморфного кремнезема при принятых рабочих давлениях водяного пара и температуры протекает за счет диффузии кремнезема и его переноса в зону контакта сфер, а также за счет полной конденсации силанольных групп.

Литература

1. Бойков Ю.И., Волков А.В., Кисилев А.В. и др. Исследования дегидроксилирования и спекания силикагелей методом ИК-спектроскопии. - Коллоид. журн. 1976, т.38, № 2, с.240-244.

2. Казанцева Л.К., Денискина Н.Д., Калинин Д.В. О цементации аморфного сферического кремнезема с регулярной пространственной решеткой. - В кн.: Исследования по экспериментальной минералогии. Новосибирск: Изд-ние ИГиГ СО АН СССР, 1978, с.72-76.

3. Gaskin A.I., Darragh P.I. Opaline materials and method of preparation. - U.S. Patent 3 497367, 1970.

4. Sanders I.V. Structure of precious opals.- Electron. Microscopy, 1966, v.1. p.37-40.

УДК 549.07+543.422

Е.И.Сысоева, Н.Д.Денискина, Д.В.Калинин,
Л.К.Казанцева

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ИСКУССТВЕННЫХ БЛАГОРОДНЫХ ОПАЛОВ

Основой структуры искусственного благородного опала является опаловый материал (кремнезем I генерации), состоящий из однородных глобуль кремнезема размером в пределах 150-350 нм, и кремнезем II генерации, заполняющий пространство между глобулями кремнезема.

С целью получения искусственного благородного опала с заданными свойствами, создания технологического процесса и выяснения зависимости его свойств от способов приготовления и термообработки были проведены ИК-спектрометрические исследования как конечных продуктов синтеза, так и промежуточных, каковыми являются опаловый материал (термообработанный и нетермообработанный) и кремнезем II генерации. Также исследованы природный благородный опал и разновидность природного аморфного кремнезема - гейзерит. Для более полной информации об объектах исследо-

вания, проводилось их электронно-микроскопическое изучение.

Методы исследований. Образцы исследовались на приборах UR - 20 и Spescord-75 по стандартным методикам. Электронно-микроскопическое изучение проводилось на электронном микроскопе JSM, природный благородный опал предварительно протравливался 10%-ным раствором HF в течение 10-30 сек. Исследуемые образцы наклеивались на латунные подложки и напылялись тонким слоем золота.

Характеристика материалов

Синтетические материалы. Поскольку опаловый материал сложен однородными глобулями кремнезёма, первым этапом в его получении является выращивание этих глобуль, которое проводилось двумя способами. Способ I - гидролиз эфира кремневой кислоты в органической среде описан в работе [12], размер частиц кремнезёма прямо зависит от количества вводимого аммиака. Другой способ (II) разработан авторами и заключается в поэтапном выращивании частиц в той же системе компонентов.

Для получения опалового материала суспензии кремнезёма центрифугировались при ускорениях 400-800g или отстаивались в стеклянных цилиндрах в течение длительного времени. В результате в обоих случаях получали осадки, которые после высушивания при комнатной температуре представляли хрупкий мелоподобный материал, играющий с поверхности яркими цветами. Образцы опалового материала высушивались в эксикаторах до постоянного веса при комнатной температуре в течение двух месяцев и затем подвергались исследованию. Некоторые образцы термообработывались и также изучались.

Часть термообработанного опалового материала пропитывалась 20%-ным раствором SiO_2 . Этот раствор при медленном испарении образует прозрачный стекловатый гель (кремнезём II генерации), который частично (на 50-70%) заполняет поры термообработанного опалового материала. При небольшой степени заполнения опаловый материал становится полупрозрачным и близким к молочным разноцветиям природного опала, при полном заполнении пор - материал аналогичен по многим свойствам природному благородному опалу.

Природные материалы представлены гейзеритом из долины Гейзеров полуострова Камчатка и благородным опалом с зеленовато-красной призацей из Забайкалья.

Результаты ИК-спектроскопических исследований

Общим для всех исследуемых образцов является положение основных полос поглощения в области колебания связей Si-O. Наиболее интенсивные полосы наблюдаются в диапазонах частот 1200-1080 см^{-1} (валентные асимметричные колебания $\nu_{\text{ас}} \text{SiOSi}$, конденсированных посредством мостиков Si-O-Si тетраэдров SiO_4) и 460-480 см^{-1} (деформационные колебания SiOSi), а также полоса средней интенсивности 800-810 (валентные симметричные колебания $\nu_{\text{с}} \text{SiOSi}$) (рис.).

ИК-спектры опалового материала и кремнезёма II генерации

практически идентичны между собой (см. рис. а, б, в, г). Сравнение ИК-спектров полученных опаловых материалов обнаруживает некоторые различия в интенсивностях их полос (1100, 800, 470 см^{-1}). В спектре опалового

материала II основные полосы более узкие и интенсивные, чем

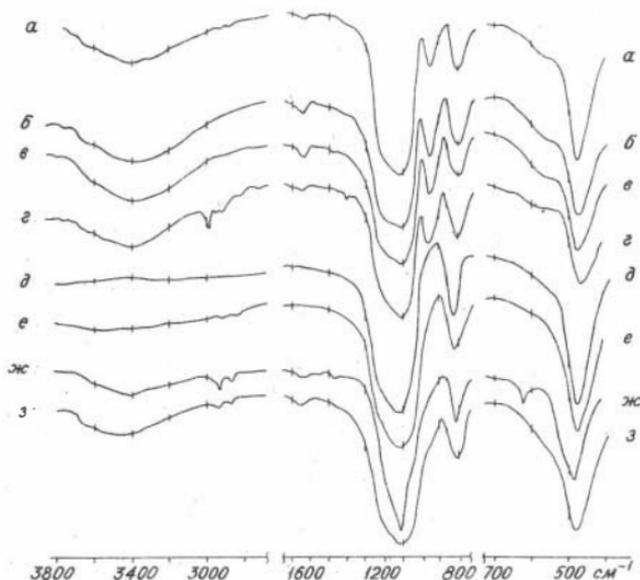


Рис. ИК-спектры опаловых материалов и природных опалов.

а - иризирующий опаловый материал, полученный способом I, осаждение центрифугированием; б - опаловый материал, полученный способом II, осаждение центрифугированием; в - опаловый материал, полученный способом II, осаждение отстаиванием; г - кремнезем II генерации; д - термообработанный при 900°C опаловый материал; е - опаловый материал с порами, заполненными кремнеземом II генерации; ж - благородный опал (Забайкалье);

з - гейзерит

В спектре опалового материала I, что свидетельствует о большей упорядоченности в структуре опалового материала II. В спектрах опалового материала на левом плече полосы 1100 см^{-1} имеется дополнительный максимум $1180\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ (так называемая опаловая компонента [9]), за счет чего полоса 1100 см^{-1} уширяется. Образцы, полученные как путем центрифугирования, так и длительного осаждения сферических частиц кремнезёма, дают практически идентичные спектры (см. рис. б, в). Во всех спектрах непрокаленного опалового материала наблюдается перегиб в области $560\text{--}580\text{ см}^{-1}$. Согласно данным И.И.Плюсниной [9], его можно рассматривать как след тридимитового мотива сочленения тетраэдров SiO_4 .

В спектрах нетермообработанного опалового материала и кремнезёма II генерации помимо основных полос поглощения имеются полосы, связанные с деформационными и валентными колебаниями молекул H_2O и гидроксильных групп. Эти полосы поглощения представляют особый интерес, поскольку характер H_2O в иризирующем опаловом материале влияет существенно на его свойства (удельный вес, показатель преломления, прочность) и определяет его поведение при термообработке. В области $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ имеется широкая асимметричная полоса с максимумом $3400\text{--}3450\text{ см}^{-1}$, относящаяся, как установлено многочисленными работами, к колебаниям молекул физически адсорбированной H_2O . Интенсивности этих полос 3450 см^{-1} в спектрах опалового материала I, II и кремнезёма II генерации близки. Наибольшая интенсивность полосы 3450 см^{-1} в спектре опалового материала II, полученного методом спонтанной седиментации, наименьшая - в спектре кремнезёма II генерации. На левом плече полосы 3450 см^{-1} наблюдаются два дополнительных максимума - большей интенсивности 3650 см^{-1} , меньшей - 3750 см^{-1} . В соответствии с данными [1,8] первая полоса принадлежит колебаниям OH-групп, расположенным внутри глобуль кремнезёма и входящим в состав групп Si-OH и молекул H_2O . Вторая полоса принадлежит колебаниям поверхностных единичных групп OH, связанных с кремнезёмом и не участвующих в образовании водородных связей. В работе [7] методом дейтериеобмена с масс-спектрометрическим контролем установлено наличие на поверхности силикагелей гидроксильных групп, связанных водородной связью, и определена соответствующая им полоса поглощения 3550 см^{-1} . В имеющемся спектре данная полоса складывается с соседними 3650 см^{-1} , 3450 см^{-1} и не идентифи-

пируется. Полоса $1640-1650 \text{ см}^{-1}$ принадлежит деформационным колебаниям молекул физически адсорбированной H_2O . А полоса поглощения в области $900-950 \text{ см}^{-1}$ связана с валентными колебаниями связи Si-OH . Очень слабая полоса 1440 см^{-1} принадлежит связи Si-OH

внутри тетраэдров SiO_4 . Однако в области $1300-1450 \text{ см}^{-1}$ лежат деформационные колебания связи C-H [2], поэтому для исследуемых образцов, полученных в органической среде, отнести указанную полосу к определенной связи не представляется возможным.

Полосы $2960, 2930, 2870-2900 \text{ см}^{-1}$ по данным А.В.Волкова и А.В.Киселева [2], принадлежат связи C-H , т.е. связаны с присутствием органической компоненты в опаловом материале, полученном в органической среде. Наиболее четкие полосы связи C-H в спектрах опалового материала I и кремнезёма II генерации, в кризирующем опаловом материале II полосы поглощения в указанной области наблюдаются на уровне фона.

Данные ИК-анализов термообработанного опалового материала.

В спектре этих образцов исчезают полосы, связанные с валентным и деформационным колебаниями H_2O , групп OH и связи Si-OH (см. рис. кривая д). Интенсивность основных полос по сравнению с непрокалённым опаловым материалом заметно возрастает. Перегиб в области 570 см^{-1} выполаживается, что свидетельствует об исчезновении тридимитового мотива в структуре опалового материала после термообработки. В чёрном кризирующем опаловом материале сплошной фон поглощения в области $1500-3000 \text{ см}^{-1}$, что связано, вероятно, с наличием рассеянного аморфного углерода в образце.

ИК-спектры искусственных благородных опалов. При слабой степени заполнения порового пространства опалового материала существенных изменений по отношению к ИК-спектрам термообработанного опалового материала, кроме уменьшения интенсивности основных полос, не происходит. По мере увеличения степени заполнения наблюдается сужение основной полосы 1100 см^{-1} из-за исчезновения дополнительной полосы $1200-1180 \text{ см}^{-1}$ и лёгкое смещение её максимума в область 1140 см^{-1} (см. рис, кривая е).

Полосы, связанные с H_2O и группами OH , в искусственных благородных опалах не проявляются, что связано с тем, что после термообработки в жестких условиях образцы не регидроксилируются при пропитке, а количество кремнезёма II генерации, отложившегося

В порых, по отношению к массе опалового материала слишком мало ($\sim 10-15\%$).

Данные ИК-анализов природных образцов. ИК-спектры природного гейзерита и благородного опала наиболее близки к спектрам иризирующего опалового материала. Отличие заключается в отсутствии в природных образцах полосы поглощения в области 950 см^{-1} , связанной с валентными колебаниями Si-OH (см. рис., кривая ж). В природных материалах также имеются полосы поглощения, обусловленные органической компонентой ($2960, 2930, 2870\text{ см}^{-1}$) и значительная по интенсивности полоса 3450 см^{-1} , осложнённая на левом плече дополнительными максимумами 3650 см^{-1} и более слабым максимумом 3750 см^{-1} .

В ИК-спектре благородного опала узкие основные полосы поглощения значительно более интенсивные, чем у гейзерита. Полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями связи C-H ($2930, 2870\text{ см}^{-1}$) в благородном опале более интенсивные, чем в гейзерите. Основная полоса поглощения в области $800-810\text{ см}^{-1}$ раздваивается, что указывает согласно данным [2] на наличие кристаллической фазы. Появляющаяся заметная полоса поглощения 620 см^{-1} свидетельствует на основании данных [9] о наличии кристобатолитового мотива в сочленении тетраэдров SiO_4 . ИК-спектр этого опала позволяет отнести его к промежуточному члену ряда кристобатолитовый опал - рентгеноаморфный опал, в соответствии с данными вышеупомянутой работы. В области валентных колебаний молекул воды и OH-групп ($3000-3800\text{ см}^{-1}$) указанные природные образцы имеют полосы поглощения меньшей интенсивности, чем в спектрах опалового материала. На левом плече полосы 3450 см^{-1} дополнительный максимум 3650 см^{-1} интенсивнее в спектре гейзерита, чем в спектре благородного опала. Как уже говорилось, наличие этой дополнительной полосы свидетельствует о присутствии в ультрапорах природных опалов внутритглобулярных гидроксильных групп. Полоса 3750 см^{-1} в природных кремнезёмах очень незначительна по интенсивности.

Обсуждение

Структура из дискретных глобулярных частиц кремнезема является общей чертой синтезированного благородного опала и природных образцов. Отличающимися параметрами являются размеры, сте-

пень однородности и упаковки частиц, степень заполнения пор кремнезёмом II генерации. Размеры глобуль, из которых состоит опаловый материал, несколько варьируют от образца к образцу. Гейзерит сложен также глобулярными частицами кремнезёма, размеры которых варьируют от 200 до 400 нм, они состоят из первичных частиц величиной от 60 до 70 нм. Упаковка вт ричных частиц беспорядочна; кроме глобуль, в гейзерите обнаруживаются бесформенные массы, сложенные частицами неправильной или слабоудлиненной формы размером от 50 до 100 нм.

Благородный опал из Забайкалья состоит из глобуль диаметром 250–300 нм, которые сложены первичными частицами размером около 50–70 нм. Эти частицы сцементированы кремнезёмом второй генерации, структура которого под электронным микроскопом не проявляется.

Таким образом, электронно-микроскопические данные показывают, что во всех исследуемых образцах как искусственного, так и природного опалового материала глобули, слагающие их, являются вторичными, так как состоят из более мелких первичных частиц. На основании данных [3] в синтезированном опаловом материале можно предполагать наличие третьей системы пор на уровне размеров молекул H_2O , кроме двух систем пор, выявленных электронно-микроскопическим изучением. Первая и вторая системы пор содержат физически адсорбированную и химически связанную поверхностную H_2O . Физически адсорбированная H_2O имеет свойства молекулярной жидкой H_2O (полоса поглощения 3450 см^{-1}), поверхностная химически связанная H_2O представлена изолированными OH-группами (полоса поглощения 3750 см^{-1}) и, судя по литературным данным, связанными водородной связью OH-группами (полоса поглощения 3550 см^{-1}).

Внутри глобуль в третьей системе пор находятся гидроксильные группы, дающие в ИК-спектре полосу поглощения 3650 см^{-1} . Незавершенность реакции конденсации кремнезёма – причина присутствия в ультрапорах OH-групп. Содержание внутриглобулярных OH-групп является возрастающей функцией размера глобуль [5], диаметр которых в синтезированных образцах 250–350 нм. Содержание поверхностных OH-групп – возрастающая функция удельной поверхности, которая в опаловом материале при указанных размерах глобуль сравнительно мала. Изложенные выше данные объясняют большую интенсивность полосы 3650 см^{-1} по сравнению с 3750 см^{-1} .

Жёсткая термообработка, которой подвергается иризирующий опаловый материал, приводит к дегидроксилированию кремнезёма, поэтому в ИК-спектре термообработанных образцов поглощение в области колебаний молекул H_2O и OH -групп отсутствует. А наличие этих полос поглощения в спектре природного благородного опала свидетельствует о невысоких температурах и давлениях, которым подвергался опал в процессе образования и диагенеза. Меньшая интенсивность полос поглощения в водной области в спектре природного опала, чем в спектре синтезированного опалового материала, говорит о менее плотной структуре последнего.

В работе [II] физико-химическими методами исследован природный благородный опал и изучены ИК-спектры как ненагретых образцов, так и прокаленных в течение 24 часов при 100, 200, 400, 700°C. Интерпретация ИК-спектров в области колебаний молекул H_2O и OH -групп проведена согласно представлениям работы IO, где изучалась поверхностная гидратация кремнезёма. На основании этого установлено [II], что доля химически связанной H_2O в природном благородном опале при подсчете, по данным термогравиметрии и площади поверхности образца, составляет 20%, при подсчете, по данным ЯМР, - 70%. Вопрос о причине расхождения результатов авторы оставили открытым. Интерпретация ИК-спектров природного благородного опала из работы [II] на основе представлений [I, 5, 7, 8] с учетом внутримолекулярных OH -групп позволяет объяснить возникшее противоречие и отнести 50% химически связанных OH -групп к внутримолекулярным. По данным термогравиметрии, в работе [II] подсчитали только количество химически связанной поверхностной H_2O , которое составило 20% в исследуемых образцах. Таким образом, как в природном благородном опале, так и в синтезированном опаловом материале химически связанная H_2O представлена главным образом внутримолекулярными OH -группами. Характер ИК-спектра в области валентных колебаний молекул H_2O и OH -групп, как следует из изложенного выше, будет определяться величиной глобуль кремнезёма, слагающих структуру, завершенностью процессов конденсации кремнезема и зависеть от температур и давлений, которым подвергается опал в процессе своей истории.

Особенности характера ИК-спектров в области $520-900\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания связи $Si-O-Si$) определяются топологической группировкой тетраэдров SiO_4 . Природный благородный опал по по-

лесе 620 см^{-1} относится к промежуточному члену ряда кристобато-литовый – аморфный опал, выделенному в работе [9]. В спектре опалового материала перегиб 570 см^{-1} , по данным этой же работы, говорит об α -тримитовом мотиве сочленения тетраэдров SiO_4 . В спектре термообработанного опалового материала этот перегиб выполаживается и появляется полоса 620 см^{-1} , свидетельствуя о перестройке тримитового мотива и о преобладании кристобато-литового.

Полосы поглощения, связанные с органической компонентой, присутствуют не только в спектре опалового материала, но и в спектрах природных кремнезёмов. Этот факт подтверждает предположение [6] об участии органических комплексов в составе опалобразующих растворов. То, что органический материал сингенетичен опалам, а не пропитывает уже сформировавшиеся структуры, доказано в работе [4].

Характер ИК-спектров искусственного благородного опала по основным полосам близок к таковым природных образцов. Отсутствие полос поглощения в водной области ИК-спектра свидетельствует о жёстких условиях термообработки, которые можно смягчить уменьшением её температуры или проведением её при наличии паровой водной фазы.

На основании проведенных исследований можно сделать выводы теоретического, технологического и геологического характера.

1. Выяснение природы H_2O в синтезированном опаловом материале даёт ключ к пониманию её характера в природном благородном опале и позволяет разрешить противоречие, возникшее при изучении химически связанной H_2O в последнем.

2. Использование результатов электронно-микроскопического, ИК-спектроскопического исследований, а также литературных данных позволили выделить в опале три системы пор и установить характер H_2O в них.

3. Различные способы приготовления сферических частиц кремнезёма, из которых состоит опаловый материал, влияют в некоторой степени на упорядоченность в структуре.

4. Способы осаждения глобуль кремнезёма не влияют на характер связи тетраэдров SiO_4 .

5. Характер полосы 1100 см^{-1} (в частности появление дополнительной полосы на её левом плече $1180\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$) может слу-

жить показателем неоднородности (пористости) опалов и кремнезёма.

6. Для полной идентичности спектра искусственного благородного и природного опала необходима термообработка опалового материала в более мягких условиях и при наличии H_2O (в виде паровой фазы).

7. В образовании природных благородных опалов и кремнезёмов активное участие принимает органика.

8. Наличие в ИК-спектре природного благородного опала полос, связанных с H_2O , свидетельствует о невысоких температурах и давлениях, которым подвергался опал в процессе образования и диагенеза.

Авторы выражают благодарность м.н.с. ИГиГ СО АН СССР В.Н. Столповской за проведение работ по ИК-исследованию представленных образцов.

Литература

1. Барушина Т.Н., Колючев В.И., Стрелко В.В. Сравнительное исследование де- и регидратации силикагеля и аэросила методом ИК-спектроскопии. - Коллоидн. журн., 1976, т.38, вып.4, с. 777-781.

2. Волков А.В., Киселёв А.В. Определение содержания поверхностных и объёмных гидроксид- и этокси-групп в кремнезёмах методом инфракрасной спектроскопии. - Коллоидн. журн., 1976, т.38, вып.1, с.32-37.

3. Высоцкий З.З., Каниболоцкий В.А., Мицок Б.М. и др. О строении первичных частиц, составляющих скелет гелей поликремниевой кислоты. - В кн.: Адсорбция и адсорбенты, Киев, 1972, вып.1, с.63-67.

4. Гигахвили Г.М., Калужный В.А. Чёрные опалы из пегматитов Волыни, содержащие органическое вещество. - Докл. АН СССР, 1969, т.186, № 5, с.1154-1157.

5. Давыдов В.Я., Киселёв А.В. Инфракрасные спектры поверхностных и объёмных гидроксильных групп кремнезёма. - ЖФХ, 1963, т. 37, с. 2593.

6. Денискина Н.Д., Эпова Е.И., Калинин Д.В. Генезис благородного опала. I. Устойчивость зольей кремнезёма в природе и условия образования сферических частиц кремнезёма. - Геол. и геофиз., 1981, № 12, с. 87-91.

7. Журавлев Л.Г., Киселев А.В., Найдина В.П. Определение поверхностной и внутренней структурной воды силикагеля методом дейтериеобмена с масс-спектрометрическим контролем. - ЖФХ, 1963, т.37, № 10, с.2258-2265.

8. Мицук Б.М., Маланюк А.Н., Гомельская И.И. Структура и свойства гидротермальных силикагелей, полученных в установке высоких давлений. - В кн.: Адсорбция и адсорбенты. Киев, 1975, вып.3, с.26-29.

9. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры опалов. - Докл. АН СССР, 1979, т.264, № 3, с.606-609.

10. Hockey J., Pethica B. Surface hydration of silica. - Trans. Faraday Soc., 1961, v.57, p.2247-62.

11. Segnit E., Stevens T., Jones J. The role of water in opal. - Jour. Geol. Soc. Austr., 1965, v.12, N 2, p.211-226.

12. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. - Jour. Coll. and Interface Sci., 1968, v.26, p.62-69.

УДК 549.07+543.226

Е.И.Сысоева

ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЗИРУЮЩЕГО ОПАЛОВОГО МАТЕРИАЛА

Физико-химические исследования призирующего опалового материала, составляющего основу структуры благородного опала, выполнены с целью выяснения зависимости его свойств от способов приготовления и осаждения слагающих его сферических частиц кремнезёма, установления оптимальных режимов термообработки, упрочняющей структуру. Наибольшее внимание уделено изучению процессов дегидратации и деагглюмерации в полученных образцах, что важно для отработки технологического процесса синтеза благородного опала и получения конечного ювелирного материала с заданными свойствами.

В данной статье представлены результаты термогравиметрического и dilatометрического анализов, обсуждение которых проводится на основе результатов по ИК-спектроскопии и электронной микроскопии исходного иризирующего материала, а также термомасс-спектрометрии отдельных образцов.

Методы приготовления иризирующего опалового материала. Синтез сферических частиц кремнезема проводился двумя способами. Первый способ описан в работе [7], второй является вариантом первого и заключается в выращивании глобуль кремнезема от зародышей 10–15 нм до размеров 250–350 нм при постепенном многократном (2 и более этапов) концентрировании суспензии кремнезема. Осаждение глобуль кремнезема осуществляется центрифугированием при ускорении 400–800g.

После высушивания при комнатной температуре образуются меловидные иризирующие осадки, в которых сферические частицы кремнезема уложены в структуру по принципу плотнейшей кубической упаковки. После термообработки полученного опалового материала и заполнения пор в нем кремнеземом второй генерации окончательно формируется искусственный благородный опал.

Аппаратура. Термогравиметрическое исследование выполнено на дериватографе системы Паулик–Эрдей при скоростях нагрева 10 и 18°C/мин. В качестве инертного материала использовалась прокаленная окись алюминия. На этом же приборе с применением dilatационной приставки выполнены dilatометрические исследования образцов иризирующего опалового материала цилиндрической формы.

ИК-спектроскопия образцов выполнена на приборах IR-20 и Spеcord-75 по стандартной методике, термомасс-спектрометрия образцов выполнена В.Н.Мелиневским в СНИИТТМСе.

Электронно-микроскопическое изучение опалового материала проведено на сканирующем микроскопе JSM-35, образцы предварительно напылялись золотом.

Экспериментальные данные

Данные термогравиметрии. Потеря веса при нагревании опалового материала до 900°C происходит в два этапа; на кривой ДТГ имеется два прогиба. На кривых ДТГ одной части образцов второй прогиб непосредственно следует за первым; на кривых ДТГ другой

части образцов между прогибами существует температурный интервал, когда уменьшения веса не происходит. Кривая ТГ в одном случае представляет собой пологую линию с непрерывным понижением (рис. 1, а), в другом – на кривых ТГ в интервале температур 220–300°C горизонтальная ступень (рис. 1, в). По этому признаку, т.е. по характеру взаимоотношения между двумя этапами потери веса, образцы подразделены на две группы (А и В). В группу А попадают образцы, приготовленные первым способом, и вторым способом в два этапа, а в группу В – образцы, приготовленные вторым способом.

Как для группы А, так и для группы В первый прогиб на ДТГ глубокий, интенсивный, с максимумом при температуре 120–130°C,

Данные по результатам ДТА и термогравиметрии опалового материала

Способ приготовления	Группа по ДТГ и ТГ	Первый интервал потери веса (ДТГ, °С)	Т°C максимума	Потеря веса в первом интервале, %	Второй интервал потери веса (ДТГ, °С)	Т°C максимума	Потеря веса во втором интервале, %	Группа по типу ДТА	Т°C по максимуму эндотермического эффекта	Т°C максимума экзотермического эффекта
Первый в один этап	А	50–220	120	10,07	300–800	300–350	3,44	1	120	520
	А	50–220	120	6,76	300–800	400–560	3,38	1	120	32С, 52С
Второй в два этапа	А	50–220	110	10,86	300–900	420–440	4,74	2	120	400–580
	А	50–200	120	10,97	280–800	440–520	3,99	2	120	400–58С
Второй в три этапа	В	50–220	130	5,69	220–820	440	4,83	3	120	440
	В	50–240	130	6,99	240–820	440	5,99	3	130	32С, 44С
Второй в четыре-шесть этапов	В	50–240	120	6,75	240–820	440–540	4,64	4	120	---
	В	50–240	120	6,2	240–820	440	4,91	4	120	---

второй – неинтенсивный, растянут в широком интервале температур, редко с выраженным максимумом, чаще максимальная скорость потери веса в интервале 300–500°C. Для группы А первый этап потери веса от 50 до 220°C, второй – от 300 до 800°C. Для группы В первый этап в интервале 50–240°C, второй 240–820°C. Конкретные цифры потери веса при нагревании в каждый этап в пересчёте на проценты представлены в таблице.

Данные ДТА. Первому прогибу на кривой ДТГ всех исследованных образцов соответствует на кривой ДТА эндотермический эффект с максимумом 120°C. Второму прогибу на ДТГ соответствует на кривой ДТА один или два экзотермических эффекта; на ДТА образцов, приготовленных вторым способом в четыре-шесть этапов в интервале 300–800°C эффекты отсутствуют.

Первый экзотермический малоинтересный эффект с максимумом 300°C наблюдается на ДТА трех образцов, причем при скорости нагревания 10 град/мин он не появляется, а становится заметным при скорости нагрева 18 град/мин. По положению второго экзотермического эффекта образцы можно расположить в ряд: 1. Образцы, приготовленные первым способом, на ДТА имеют высокотемпературный, хорошо выраженный эффект с максимумом 520°C (рис. 2,а); 2. Образцы, приготовленные вторым способом в два этапа, имеют на ДТА пологий экзотермический эффект, без выраженного максимума, растянутый в интервале температур $400\text{--}580^{\circ}\text{C}$ (рис. 2,в); 3. Образцы, приготовленные вторым способом в три этапа, на ДТА – экзотермический эффект с выраженным максимумом 440°C (рис. 2,с); 4. Образцы, приготовленные вторым способом в четыре этапа – шесть этапов концентрирования суспензии, на ДТА эффекты в интервале $300\text{--}820^{\circ}\text{C}$ отсутствуют (рис. 2.д).

Обсуждение

Обсуждение ДТГ и ТГ. Как показывает ИК-спектроскопическое изучение образцов, а также литературные данные [4], первый этап потери веса соответствует удалению физически адсорбированной H_2O . По поводу температуры, до которой происходит удаление всей физически адсорбированной H_2O , согласия в литературе нет, указывается температура от 200 до 300°C . Вероятно, она изменяется, как предполагают в работе [4], при изменении типа изучаемого силикагеля. В изученных образцах, отнесенных к группе А, удаление всей физически адсорбированной H_2O происходит до $200\text{--}220^{\circ}\text{C}$, поэтому в интервале $(200\text{--}220) - (280\text{--}300)^{\circ}\text{C}$ на их кривых ТГ появляется горизонтальный участок. В образцах группы В в связи с их более плотной структурой, что установлено путём электронно-микроскопического изучения, процесс дегидратации H_2O затягивается до $240\text{--}250^{\circ}\text{C}$. Количество физически адсорбированной H_2O может варьировать (в ИК-спектре интенсивная полоса 3450 см^{-1}) и зависит от времени, температуры высушивания. Образцы, сушившиеся одинаковое время в идентичных условиях, содержат адсорбированной H_2O тем больше, чем больше радиус глобуль кремнезёма, слагающих структуру, и соответственно, чем больше радиус пор.

• Второй этап потери веса обусловлен двумя параллельно проте-

какими процессами – процессом дальнейшей дегидратации опалового материала, происходящей за счет удаления химически связанной H_2O , и процессом разложения этоксигрупп в результате гидролиза $SiO-C_2H_5$ связей. Об одновременности вышеупомянутых процессов качественно свидетельствует термогравиметрическая кривая (рис. 3). В результате ИК-спектроскопического изучения образцов установлено [5], что химически связанная H_2O представлена главным образом внутримолекулярными OH-группами (полоса поглощения 3650 см^{-1}) и в меньшей степени поверхностными OH-группами двух типов: изолированными с полосой поглощения 3750 см^{-1} , связанными водородной связью с полосой поглощения 3550 см^{-1} , которая в полученном спектре не проявляется, так как складывается с соседними $3650, 3450\text{ см}^{-1}$. Согласно данным [2] выделение химически связанной H_2O с максимальной скоростью происходит в интервале $400-600^\circ\text{C}$. Разложение большей части этоксигрупп происходит при температуре 450°C [3]. Суммарный эффект описанных двух процессов на кривой ДТГ определяет интервал температур $300-500^\circ\text{C}$, где скорость потери веса максимальна на втором этапе, реже этот максимум выражен (440°C) и коррелируется с экзотермическим эффектом на ДТА. Большая плотность структуры образцов группы В будет способствовать увеличению количества связанных OH-групп против количества изолированных OH-групп. По данным [6] удаление связанных водородной связью OH-групп начинается уже около 200°C , поэтому вторая предполагаемая причина отсутствия горизонтального участка между двумя прогибами на ТГ – наличие относительно большого количества последних. Вероятно, количество связанных и изолированных OH-групп будет определяться плотностью глобуль кремнезёма и структуры. В целом количество химически связанной H_2O в опаловом материале составляет треть от её общего количества.

Обсуждение ДТА. Дегидратации физически адсорбированной H_2O (первый прогиб на ДТГ) в интервале $50-240^\circ\text{C}$ соответствует на ДТА эндотермический эффект с максимумом 120°C . В интервале температур $220-820^\circ\text{C}$ происходит два параллельных процесса с противоположными тепловыми эффектами – эндотермическая реакция дальнейшей дегидратации и экзотермическая реакция удаления органики. На ДТА в указанной области один, реже два экзотермических эффекта либо тепловые эффекты процессов нивелируют друг друга.

Экзотермический эффект с максимумом 300°C связан со стора-

нием небольших количеств непрореагировавшего исходного тетраэтоксилана (ТЭОС). Второй экзотермический эффект свыше 400°C обусловлен удалением этоксигрупп, химически связанных с поверхностью кремнезёма. Согласно данным [3], разложение основной части этоксигрупп происходит при 450°C , а условия реакции этоксилирования влияют на её степень и на смещение интервала температур их разложения, в результате смещаются максимумы на ДТА. Отличия в температурах экзотермических эффектов на кривых ДТА опаловых материалов, приготовленных разными способами, объяснимы при учёте неполноты и ступенчатости реакции гидролиза ТЭОС.

Анализ литературного материала [1,3] и изложенные выше результаты исследований позволяют предположить наличие как поверхностных этоксигрупп, так и внутриглобулярных, аналогично типам ОН-групп, установленным в изучаемых образцах. Такое представление позволяет объяснить смещение максимума экзотермического эффекта в сторону более низких температур в описанном выше ряду от преимущественно внутриглобулярных этоксигрупп в опаловом материале, приготовленном первым способом, до преимущественно поверхностных в опаловом материале, приготовленном вторым способом. Чем более многостадийно проведена реакция гидролиза, тем, во-первых, в системе больше H_2O , во-вторых, более полно протекает реакция гидролиза в силу её длительности, тем меньшая вероятность наличия внутриглобулярных C_2H_5 -групп, разлагающихся при 520°C (кривая ДТА опалового материала, полученного первым способом). В образцах, приготовленных вторым способом в два этапа, согласно предполагаемой интерпретации присутствуют как поверхностные, так и внутриглобулярные C_2H_5 -группы. В опаловом материале, приготовленном вторым способом в три этапа, выраженный максимум 440°C свидетельствует о поверхностном характере содержащихся этоксигрупп. Отсутствие эффектов в интервале $300\text{--}800^{\circ}\text{C}$ на ДТА образцов, полученных вторым способом в четыре-шесть этапов, говорит об уменьшении этоксилирования поверхности кремнезёма и об увеличении её гидратации вплоть до их нивелирования друг с другом. В ИК-спектре опалового материала, приготовленного первым способом, отчетливые полосы поглощения связи С-Н 2960, 2930, 2870 см^{-1} . В спектре опалового материала, приготовленного вторым способом при многократном концентрировании, поглощение в области колебаний связи С-Н на уровне фона.

Обсуждение результатов дилатометрии. Термомеханическому анализу подвергнут опаловый материал, приготовленный вторым способом, хрупкость опалового материала, полученного первым способом, не позволяет получить его дилатограмму. При нагревании от 20 до 900°C суммарное уменьшение высоты образца составляет 10–12% от её первоначального значения. Процесс изменения объема происходит в два этапа, что выражается двумя прогибами на кривой ДТД. Первый прогиб в интервале (90–100)–(240–260)°C с максимумом 120–140°C, усадка при этом составляет 2–4%, а потеря веса 6–11%. Второй прогиб на ДТД от 260– до (800–820)°C с максимумом в области 440–600°C, причём после 700°C усадка очень незначительна, процент усадки в указанном интервале температур – 9% (рис. 4).

Полученный после осаждения опаловый материал обладает неплотной структурой, такую рыхлую упаковку обуславливает наличие гидрокси- и этоксигрупп в глобулях кремнезёма и на их поверхности вследствие небольшой конденсации кремнезёма. Твердость опалового материала при его термообработке увеличивается за счет удаления OH и C₂H₅ групп и образования силоксановых связей. По этой причине нагревание сопровождается усадкой глобуль в размерах – нежелательным изменением параметров дифрагирующей решетки, что приводит к ухудшению иризации и появлению микротрещин. Усадка, обусловленная удалением физически адсорбированной H₂O, составляет 2–4%; обусловленная удалением гидрокси- и этоксигрупп – 7–9%. Сравнение температуры начала объемных изменений 90–100°C и температуры начала потери веса 50–60°C говорит о том, что до 100°C удаляется капиллярная молекулярная H₂O из внутренней части вторичных пор и её удаление не сказывается на линейных параметрах структуры. Начиная со 100° и до 220–260°C удаляется H₂O, находящаяся в виде свободно связанных мультслоёв, которые являются завершающим слоем гидратной оболочки глобуль, что согласуется с представлениями, изложенными в работе [6].

Наиболее существенна усадка в опаловом материале, полученном первым способом, поскольку при термообработке иризация его изменяется от красной до фиолетово-голубой. При обжиге обнаружено, что усадка его главным образом происходит при температуре выше 300°C. Большая величина усадки связана, исходя из данных ИК-спектроскопии, термогравиметрии, ДТА с высокой концентрацией внутриглобулярных этоксигрупп, которые, удаляясь, способствуют

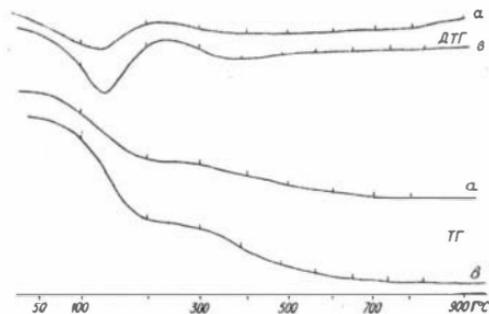


Рис. 1. Кривые ДТГ и ТГ иризирующего опалового материала, приготовленного первым способом (а), вторым способом (б)

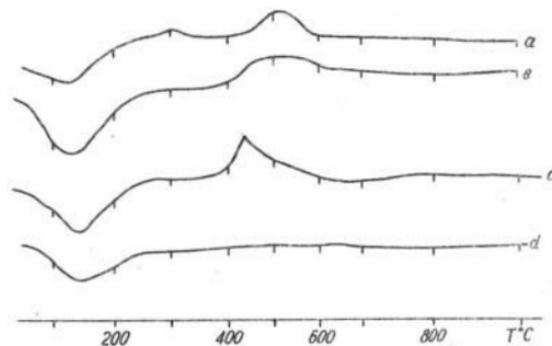


Рис. 2. Кривые ДТА иризирующих опаловых материалов, приготовленных первым способом (а); вторым способом в два этапа (б); вторым способом в три этапа (в); вторым способом в четыре-шесть этапов (г)

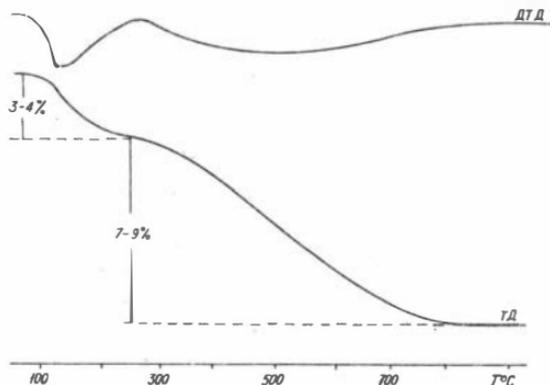


Рис. 4. Кривые ДТД и ТД иризирующего опалового материала, приготовленного вторым способом

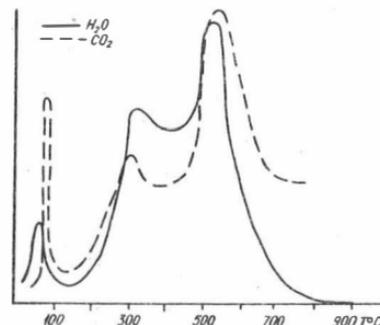


Рис. 3. Термо-масс-спектрометрическая кривая иризирующего опалового материала

уменьшению размера глобулы, снижению твёрдости, появлению крайней хрупкости. Следовательно, для получения качественного ювелирного искусственного благородного опала предпочтительнее второй способ выращивания сферических частиц кремнезёма.

На основе полученного материала можно сделать следующие выводы:

1. Независимо от способа приготовления основная масса H_2O удаляется при нагревании до $200^{\circ}C$, что позволяет её отнести главным образом к молекулярной, физически адсорбированной.

2. Привлечение термомеханического анализа позволяет выделить молекулярную H_2O , физически адсорбированную во вторичных порах, удаление которой происходит до $100^{\circ}C$ и не влияет на усадку структуры. После $100^{\circ}C$ удаляется молекулярная H_2O , находящаяся в иризирующем опаловом материале в виде свободно связанных сложных слоёв, входящих в гидратную оболочку глобулы, и молекулярная H_2O – из порового пространства внутри глобуль, что ведет к началу усадки структуры.

3. В интервале температур $200-320^{\circ}C$ происходят два параллельных процесса – конденсация гидроксильных групп и удаление органики. Доля химически связанной H_2O составляет около трети всей H_2O . Термомеханический анализ показывает, что допустимая усадка при термообработке опалового материала, полученного вторым способом, происходит главным образом за счет конденсации H_2O в виде внутриглобулярных OH -групп. В опаловом материале, приготовленном первым способом, существенная усадка происходит при удалении этоксигрупп, по предположению большей частью внутриглобулярных, вследствие гидролиза $SiO-C_2H_5$ связей.

4. Характер дегидратации контролируется общей пористостью опалового материала.

5. Способы получения опалового материала влияют на его физико-химические свойства.

6. Полученные данные позволяют сделать рекомендации, касающиеся режима термообработки опалового материала.

Литература

1. Айлер Р. Коллоидная химия кремнезёма и силикатов. – М.: Госстройиздат, 1959. – 288 с.

2. Журавлёв Л.Г., Киселёв А.В., Найдина В.Г. Определение поверхностной и внутренней структурной воды силикагеля методом дейтериеобмена с масс-спектрометрическим контролем. - ЖФХ, 1963, т.37, № 10, с.2258-2265.

3. Киселёв А.В., Лыгин В.И., Рябенко Е.А. и др. Исследование деэтоксификация методами ИК и ЭПР-спектроскопии. - Коллоидн. журн., 1976, т.38, вып.2, с.347-350.

4. Оккерсе К. Пористый кремнезём. - В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973, с.233-284.

5. Сысоева Е.И., Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К. ИК-спектроскопия искусственных благородных опалов. - См. статью в настоящем сб., с.65 .

6. Segnit E.R., Stevens T.J., Jones J.B. The role of water in opal. - Journ. Geol. Soc. Austr., 1965, v.12, v.2, p.211-226.

7. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. - Journ. Colloid and Interface Sci., 1968, v.26, p.62-69.

А. М. Доросев, В. М. Логвинов, М. Олеш,
П. Ю. Нехаев

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В $ZnSiO_3$ И Zn_2SiO_4
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Для освещения вопроса минерального состава глубинных зон Земли в последнее время интенсивно исследуются фазовые превращения при сверхвысоких давлениях в большом числе силикатных систем. При этом ценную информацию о возможных превращениях в порообразующих силикатах дают исследования на модельных системах при относительно низких давлениях. На примере таких исследований уже предсказано большое число фаз высокого давления в порообразующих системах, устойчивых однако лишь при значительных давлениях. Таким образом, знание фазовых взаимоотношений в модельных системах позволяет прогнозировать те или иные превращения в порообразующих минералах, что облегчает фазовый анализ и, соответственно, позволяет существенно уменьшить число экспериментов при экстремальных условиях. Кроме того, исследование однотипных соединений помогает понять общие закономерности поведения кристаллических тел при высоких давлениях и температурах и объяснить конкретные различия фазовых взаимоотношений в подобных системах. Поэтому представляет интерес более детальное исследование устойчивости силикатов цинка, которые при высоких давлениях испытывают превращения, аналогичные превращениям у силикатов магния.

Экспериментальная часть работы выполнена на аппарате высокого давления типа "поршень-цилиндр" и двухступенчатом аппарате типа "разрезной куб".

Эксперименты на аппарате "поршень-цилиндр" проведены по стандартной методике. Основной отличительной особенностью нагревательной ячейки, использованной в данной работе, является замена деталей из талька на прессованный $NaCl$, что существенно снижает внутреннее трение в ячейке [4,9].

Принципиальная конструкция аппарата "разрезной куб" приведена в работе [2]. Вторая ступень данного аппарата состояла из 8 кубических пуансонов из твердого сплава ВК-ЗМ с ребром 27 мм. Одна из вершин каждого пуансона второй ступени усечена таким образом, что при их сложении в центре образуется октаэдрическая полость, которая служит рабочим объемом. В диапазоне давлений до 80 кбар использовали пуансоны с ребром усечения 8 мм. Более высокие давления создавали на пуансонах с ребром усечения 3,5 мм. В качестве рабочего тела до 80 кбар применяли октаэдр из талька, прокаленный при 850⁰С в течение часа (рис. I). Длина ребра октаэдра составляла 12 мм. Исследуемое вещество помещалось в цилиндрический графитовый нагреватель, внешний диаметр которого равен 3,5 мм, толщина стенки - 0,2 мм, высота - 4 мм.

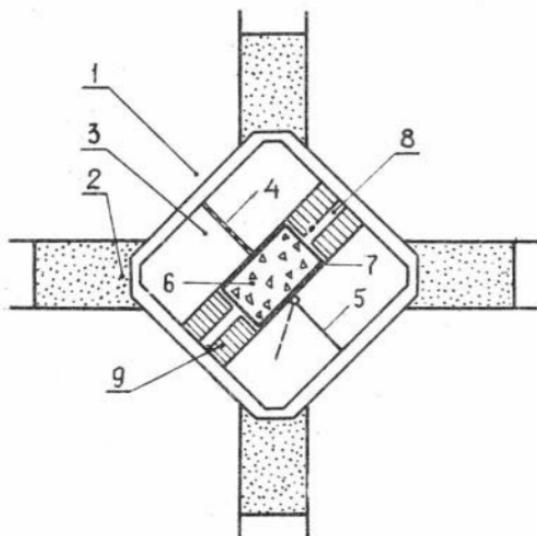


Рис. I. Нагревательная ячейка аппарата "разрезной куб"

Обозначения: 1 - пуансон 2-ой ступени, 2 - прокладка, 3 - рабочее тело (октаэдр из талька или MgO), 4 - датчик давления, 5 - термопара, 6 - образец, 7 - нагреватель, 8 - металлический электровод, 9 - теплоизоляция из обожженного талька

При давлениях выше 80 кбар в качестве рабочего тела применяли октаэдр из полуспеченной окиси магния с ребром 7,6 мм. Нагревателем служили или цилиндр из платины (диаметр 1,7 мм, высота 2,5 мм, толщина стенки 0,03 мм) или механическая смесь платиновой черни и исследуемого вещества. В последнем случае нагреватель отделяли от стенок октаэдра тонкой пленкой графита.

Калибровку по давлению проводили по переходам в следующих

веществах: Bi (25,5 и 77 кбар), Sn (96 кбар) [8], ZnTe (120 кбар) [11], PbSe (40 и 68 кбар) [3]. Для коррекции давления относительно предварительно установленной зависимости в каждом опыте использовали одно или два реперных вещества. Поскольку при давлениях выше 100 кбар нет общепринятой кал'бровочной зависимости для определения поправки на термическое расширение рабочего тела, приведенные нами значения давления соответствуют калибровке в холодном состоянии.

Температуру измеряли Pt-PtRh10 термопарой диаметром 0,2 и 0,1 мм. В опытах в большом рабочем объеме (ребро усечения пуансонов 8 мм) спай термопары находился на внешней поверхности нагревателя, при ребре усечения пуансонов 3,5 мм спай термопары помещали в центр образца. Поправки к показаниям термопары вводили с учетом температуры рабочей поверхности пуансонов второй ступени и соответственно, ЭДС, возникающей на контакте пуансонов и "холодных" концов термопары. Для большой ячейки определена разница температур центральной и наружной частей нагревателя. Величина температурной поправки проконтролирована по плавлению металлов (Au, Ag, Cu) под давлением. С учетом этих поправок точность измерения температуры составляла $\pm 25^{\circ}\text{C}$ для большой и $\pm 50^{\circ}\text{C}$ для малой рабочей ячеек.

В качестве исходных материалов использовали предварительно синтезированные фазы, виллемит ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-I}$) и клинопироксен (ZnSiO_3). Синтез проведен из смеси оксидов, ZnO спектральной чистоты, торговая марка JMC 115 (Johnson Matthey Chemicals Ltd.) и SiO_2 марки ОСЧ-12-4. Виллемит синтезирован при $T = 1400^{\circ}\text{C}$ за 20 часов при атмосферном давлении, клинопироксен при $P = 33$ кбар и $T = 1200^{\circ}\text{C}$ за 4 часа. Мономинеральность фаз подтверждена оптически и рентгенографически. Смесь виллемита с кварцем в отношении 1:1 синтезирована из смеси оксидов при $P = 27$ кбар и $T = 1200^{\circ}\text{C}$ за 4 часа.

Исходные вещества и все детали рабочих ячеек тщательно просушивали непосредственно перед постановкой опытов. Исключения составляют опыты по изучению устойчивости клинопироксена ZnSiO_3 в области давлений 27-45 кбар и температур ниже 1000°C , в которых исходные вещества содержали небольшое количество воды (< 1 вес.%).

Рентгенографическое исследование проведено на дифрактометре

"ДРОН-1,5" с медным антикатодед, при скорости счетчика 1° в минуту для фазового анализа и $0,5^{\circ}$ в минуту для расчета параметров ячейки синтезированных фаз. В последнем случае съемку проводили с внутренним стандартом, кремнем марки ОСЧ 12-5, $a_p = 5,43054 \text{ \AA}$. Параметры рассчитывали методом наименьших квадратов на ЭВМ "МИР-2" по алгоритму, предложенному в работе [1].

Полиморфные модификации $ZnSiO_3$

Клинопироксен. Индексирование дифрактограммы клинопироксена проведено на базе ячейки с пространственной группой C_2/c , при этом отражений, не отвечающих данной пространственной группе, не обнаружено. Параметры элементарной ячейки вычислены по 50-ти рефлексам и составляют $a_0 = 9,7863(16) \text{ \AA}$, $b_0 = 9,1749(20) \text{ \AA}$, $c_0 = 5,2963(12) \text{ \AA}$, $\beta_0 = 111,46^{\circ}(2)$, $v_0 = 442,59(11) \text{ \AA}^3$, теоретическая плотность $\rho = 4,245 \text{ г/см}^3$. Показатели преломления, измеренные с помощью иммерсионных жидкостей, составляют $N_g = 1,760(5)$, $N_p = 1,708(2)$. Показатели преломления и параметры ячейки практически постоянны во всей области устойчивости клинопироксена.

Нижняя по давлению граница поля устойчивости клинопироксена представлена реакцией $Srx = W + Q$, которая изучена нами методом моновариантной ассоциации в диапазоне температур $750^{\circ}\text{C} - 1450^{\circ}\text{C}$. Исходным веществом служила механическая смесь клинопироксена и ассоциации виллемита с кварцем. Во всей области температур в опытах четырехчасовой длительности наблюдали практически полное превращение в ту или иную сторону. Результаты экспериментов отражены на рис.2. Линия реакции $Srx = W + Q$ расположена в области давлений 27-30 кбар и имеет небольшой отрицательный наклон. Вычислено уравнение этой реакции $P(\text{кбар}) = 32,5 - 3,6 \cdot 10^{-3}T(^{\circ}\text{C})$. В целом, величина давления превращения $Srx = W + Q$, установленная нами, на 4-4,5 кбар ниже ранее установленной в работе [13].

Нижняя по температуре граница поля устойчивости клинопироксена, по данным работы [13] расположена в области 850°C , не зависит от температуры и представлена реакцией $Srx = Zn_2SiO_4$ (II, III, IV) + SiO_2 . Поскольку в нашем опыте при $T = 750^{\circ}\text{C}$ и $P = 31 \text{ кбар}$ (рис. 2) вместо виллемита с кварцем образуется клинопироксен, что

противоречит данным работы [13], нами предпринята попытка зафиксировать нижнюю по температуре границу при $P = 45$ кбар. При этом установлено, что при 1000 и 750°C в шести- и восьмичасовом опытах соответственно клинопироксен синтезируется как из смеси, оксидов, так и за счет виллемита с кварцем. Таким образом следует констатировать, что установленная в работе [13] граница является кинетической границей синтеза клинопироксена в опытах небольшой длительности (менее 2-х часов).

При обсуждении фазовых взаимоотношений в исследуемой системе в области давлений выше 100 кбар необходимо подчеркнуть, что все известные из литературы и полученные нами данные характеризуют поля синтеза фаз и ассоциаций, поэтому следует иметь в виду, что при различии методик эксперимента возможны различные результаты.

Верхняя по давлению граница клинопироксена установлена в работе [12] в интервале температур 1030–1600°C и представлена прямым превращением в ильменитоподобную модификацию. При температурах ниже 1100°C данное превращение зафиксировано рентгеновским методом *in situ* [5]. Однако в работе [13] при $T = 1000^\circ\text{C}$, $P = 104$ кбар и $T = 850^\circ\text{C}$, $P = 100$ кбар вместо ильменитоподобной модификации получена ассоциация $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-VI} + \text{стишовит}$. Для проверки характера реакции разложения клинопироксена нами проведена серия опытов в интервале давлений 100–125 кбар. Исходным веществом служил предварительно синтезированный клинопироксен. Во всех опытах использовали нагреватель из платиновой черни. Длительность экспериментов составляла 1–4 часа. Полученные результаты приведены на рис 3. При 1200°C клинопироксен разлагается при $P = 105 \pm 5$ кбар, что находится в хорошем соответствии с данными [12]. Однако характер зафиксированных нами реакций совершенно иной. По нашим данным, прямое превращение клинопироксена в ильменитоподобную модификацию имеет место только в области высоких температур, $T > 1450^\circ\text{C}$. При более низких температурах клинопироксен разлагается на смесь стишовита и неизвестной ранее фазы, обозначенной нами $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-VI}$. Ильменитоподобная модификация синтезируется за счет ассоциации $\text{SiO}_2(\text{St}) + \text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-VI}$ при давлениях выше 120 кбар. Таким образом, между полем клинопироксена и полем ильменитоподобной модификации ZnSiO_3 существует зона в 15–20 кбар распада клинопироксена по реакции $C_{\text{px}} = \text{St} + \text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-VI}$.

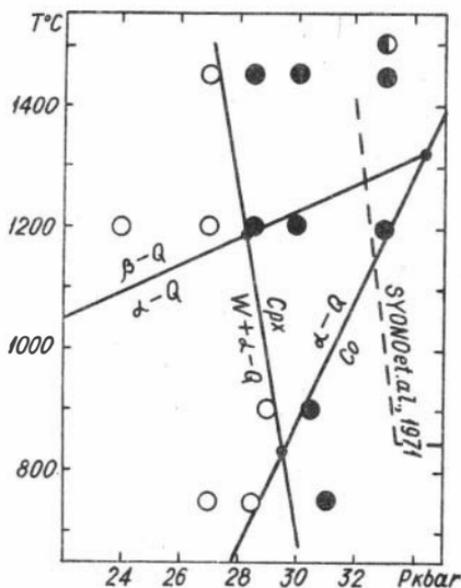


Рис.2. Нижняя по давлению граница поля устойчивости клинопироксена $ZnSiO_3$.

Обозначения: Cpx - клинопироксен, W - виллемит (Zn_2SiO_4-I), α -, β -Q - α , β кварц, Co - коэсит. Залитые кружки - клинопироксен устойчив, пустые кружки - устойчива ассоциация виллемита с кварцем. Кружок, залитый наполовину - клинопироксен синтезирован из смеси оксидов

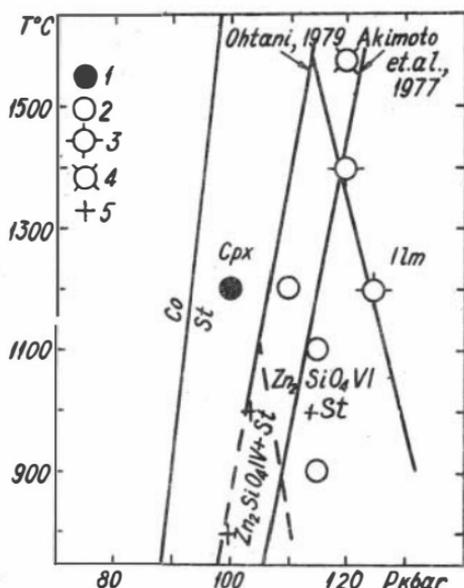


Рис.3. Верхняя по давлению граница поля устойчивости клинопироксена

Обозначения: I - клинопироксен устойчив, 2 - Cpx \rightarrow $Zn_2SiO_4-VI+St$ (стишовит), нагреватель - платиновая чернь, 3 - Cpx \rightarrow $Zn_2SiO_4-VI+St+Ilm$, нагреватель - платиновая чернь, 4 - Cpx \rightarrow Ilm нагреватель - платиновая трубка, 5 - $Zn_2SiO_4-IV+St$ синтезирована из смеси виллемита с кварцем [13]

Вычисленные нами рентгенографические характеристики виллемитоподобной модификации $ZnSiO_3$ ($a_0 = 4,7446(5)\text{\AA}$, $c_0 = 13,7474(24)\text{\AA}$, $V_0 = 268,0(1)\text{\AA}^3$, теоретическая плотность $\rho = 5,258 \text{ г/см}^3$) находятся в хорошем соответствии с известными ранее [6].

Ортопироксен. При $T = 650^\circ\text{C}$ и $P = 45 \text{ кбар}$ исходный клинопироксен за 24 часа частично превратился в другую, предположительную ортопироксеновую модификацию. На дифрактограмме продуктов

данного опыта наряду с клинопироксеном зафиксировано десять дополнительных отражений (табл. I), которые проиндексированы нами на базе орторомбической ячейки.

Таблица I

Рентгенографические характеристики орторомбической модификации $ZnSiO_3$

I/I_0	hkl	$2\theta_{CuK\alpha}$ измер.	$2\theta_{CuK\alpha}$ выч.	I/I_0	hkl	$2\theta_{CuK\alpha}$ измер.	$2\theta_{CuK\alpha}$ выч.
25	32I	29,75	29,740	45	53I	42,45	42,277
10	5II	31,37	31,386	10	72I	43,48	43,523
10	42I	32,54	32,517	15	63I	45,58	45,531
100	13I	34,305	34,329	15	702	49,10	49,142
15	52I	35,81	35,805	10	902	57,36	57,342

$$a_0 = 18,221(18)\text{Å}, \quad b_0 = 9,141(7)\text{Å}, \quad c_0 = 5,282(9)\text{Å}, \quad V_0 = 879,(8)\text{Å}^3, \quad \rho_{\text{теор.}} = 4,271 \text{ г/см}^3$$

Вычисленные параметры элементарной ячейки находятся в хорошем соответствии с данными, полученными при монокристалльной съемке в работе [10]. Отдельные монокристаллы орторомбической модификации $ZnSiO_3$ найдены авторами этой работы в продуктах синтеза Zn_2SiO_4 -III при $P = 84$ кбар, $T = 1400^\circ\text{C}$ из шихты с соответствующей стехиометрией. Следует отметить, что при синтезе из шихты, соответствующей $ZnSiO_3$, проведенном этими исследователями в более ранней работе [13] в широком диапазоне давлений 30–100 кбар и температур 850–1400°C, ортопироксеновая модификация не получена. При этих условиях образуется только клинопироксен. Судя по нашим данным, ортопироксеновая модификация $ZnSiO_3$ является фазой низких температур и высоких давлений. Линия превращения $CPx = OPx$ при $P = 45$ кбар проходит в диапазоне температур 650–750°C и, поскольку теоретическая плотность ортопироксена примерно на 1% выше плотности клинопироксена, она должна иметь небольшой положительный наклон dT/dP .

Полиморфные модификации Zn_2SiO_4

В работе [13] определены поля синтеза четырех модификаций Zn_2SiO_4 (I–IV). Ни одна из этих модификаций не имеет аналогов

среди ортосиликатов магния, кобальта и никеля. Синтез пятой модификации (Zn_2SiO_4-V), изоструктурной модифицированной шпинели $\beta-Mg_2SiO_4$ и $\beta-Ni_2SiO_4$ осуществлен в работах [6,13] при $T = 1000^\circ C$ в интервале давлений 115-120 кбар. При 135 кбар вместо Zn_2SiO_4-V синтези-

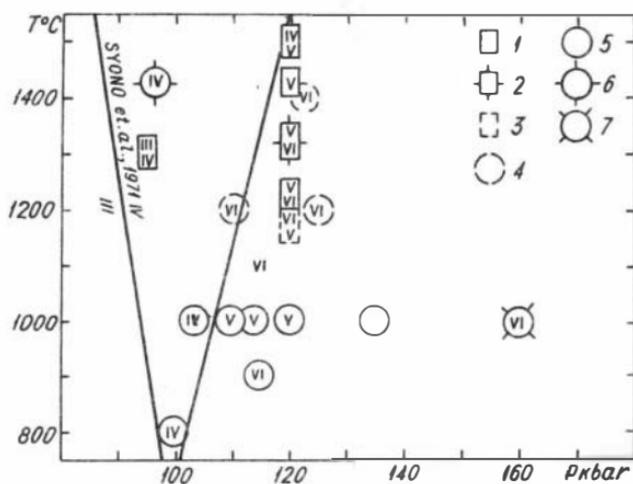


Рис. 4. Поля синтеза модификаций Zn_2SiO_4 . Обозначения: 1 - нагреватель-платиновая трубка, исходный состав - виллемит, 2 - исходный состав - смесь оксидов, 3 - нагреватель-платиновая чернь, исходный состав-виллемит, 4 - нагреватель-платиновая чернь, исходный состав-клинопироксен, 5 - Zn_2SiO_4-V - Ilm+St по данным работы [6], 6 - синтез Zn_2SiO_4-IV по данным работы [13], 7 - синтез Zn_2SiO_4-VI по данным работы [6]

примесей других модификаций Zn_2SiO_4 только при разложении клинопироксена при использовании нагревателя из платиновой черни. В опыте, проведенном на том же нагревателе из виллемита (Zn_2SiO_4-I), получена смесь Zn_2SiO_4-V и Zn_2SiO_4-VI . Продуктами опытов с трубчатым нагревателем из платины ($T = 1500^\circ C$), является смесь Zn_2SiO_4-IV и Zn_2SiO_4-V , при снижении температуры вначале образуется практически мономинеральная фаза Zn_2SiO_4-V и при дальнейшем снижении температуры вместе с Zn_2SiO_4-V синтези-

рована смесь виллемитоподобной $ZnSiO_3$ и ZnO (значения давления, приведенные в работе [6] скорректированы в соответствии с новой шкалой давлений, используемой в нашей работе). Результаты синтеза модификаций Zn_2SiO_4 приведены на рис. 4.

Синтез не известной ранее фазы Zn_2SiO_4-VI осуществлен нами в широком интервале температур и области давлений 110-125 кбар. Прежде всего отметим, что данная фаза получена нами без

Рентгенографические характеристики Zn_2SiO_4 -VI

I/I_0	hkl	$2\theta_{CuK\alpha}$ экспер.	$2\theta_{CuK\alpha}$ внч.	$2\theta_{CuK\alpha}$ [6] [*]
15	200	19,51	19,544	(+11m)
25	210	21,30	21,272	21,3
25	030	25,14	25,126	(+11m)
60	300	25,50	29,499	29,5
15	0,02	30,00	29,998	...
20	012	31,18	31,166	...
15	102	31,56	31,594	...
60	112	32,78	32,726	32,8
60	320	34,05	34,074	(+11m)
15	140	35,14	35,177	...
25	231	35,50	35,481	...
55	122	35,82	35,931	35,8
40	212	37,035	37,055	37,0
	041	...	37,029	...
30	321	37,45	37,358	37,4
10	302	42,59	42,562	...
	401	...	42,601	...
40	411	43,48	43,481	...
100	150	43,75	43,718	43,6
10	440	53,00	53,036	...
15	133	53,85	53,851	...
15	014	63,00	62,986	...

$a_0 = 9,084(5)\text{\AA}$, $b_0 = 10,632(6)\text{\AA}$, $c_0 = 5,960(2)\text{\AA}$, $V_0 = 575,7(4)\text{\AA}^3$

* Данные сняты с дифрактограммы, приведенной на рис. I в работе [6].

руется небольшое количество Zn_2SiO_4 -VI. Отмеченные обстоятельства не позволяют пока сделать вывод о соответствии состава Zn_2SiO_4 -VI стехиометрии оливина. Рентгенографические характеристики Zn_2SiO_4 -VI приведены в табл. 2. Индексирование рентгенограммы и расчет параметров решетки этой фазы проведены нами на базе орторомбической ячейки. Следует отметить, что фазу Zn_2SiO_4 -VI синтезировали, по-видимому, и ранее. На приведенной

в работе [6] дифрактограмме опыта при $P = 160$ кбар (?) по синтезу ильменитоподобной модификации имеется ряд рефлексов небольшой интенсивности, описанных авторами этой работы, которые соответствуют стишовиту и Zn_2SiO_4 -VI (табл.2). Исходя из этих данных можно констатировать, что поле синтеза Zn_2SiO_4 -VI гораздо шире поля синтеза Zn_2SiO_4 -V.

Граница между полями синтеза Zn_2SiO_4 -IV и Zn_2SiO_4 -V имеет положительный наклон dT/dP и может быть описана уравнением P (кбар) = $82 + 0,025 T(^{\circ}C)$.

Обсуждение результатов

Сравним общую последовательность фазовых превращений для орто- и метасиликатов магния и цинка. $P - T$ -диаграммы для этих соединений исследованы еще далеко не полно, поэтому приведенные на рис. 5 схемы фазовых переходов имеют обобщающий характер. Каждую последующую фазу или ассоциацию можно получить из предыдущей при постоянной температуре только при повышении давления.

Соединения типа $ASiO_3$ в области давлений ниже 100 кбар имеют структуру пироксена, при этом магниезиальные пироксены устойчивы уже при 1 атм, тогда как $ZnSiO_3$ устойчив только при давлениях выше 26-27 кбар. Отличается и соотношение плотностей орто- и клинопироксенов магния и цинка, ортопироксен цинка плотнее соответствующего клинопироксена и является в противоположность магниезиальному ортопироксену, фазой низких температур и высоких давлений. Примечательным фактом является обнаруженная нами реакция $2ZnSiO_3 = Zn_2SiO_4$ -VI + SiO_2 , поскольку хорошо известна аналогичная реакция разложения магниезиального пироксена $2MgSiO_3 = Mg_2SiO_4(\beta, \delta) + SiO_2$. С повышением давления из ассоциации типа $A_2SiO_4 + SiO_2$ образуется соединение $ASiO_3$, имеющее структуру ильменита или перовскита для $MgSiO_3$ и ильменита для $ZnSiO_3$. Кроме того, для $ZnSiO_3$ при высоких температурах наблюдается прямое превращение $Crx \Rightarrow Plm$, при более высоких давлениях для $ZnSiO_3$ зафиксировано разложение на смесь оксидов. По-видимому, возможно разложение на смесь оксидов и силикатов магния [7], однако пока неясно соотношение между полями устойчивости перовскитоподобной смеси и смеси оксидов периллаз+стишовит, поскольку плотности их близки. Таким образом, направление и характер фазовых пере-

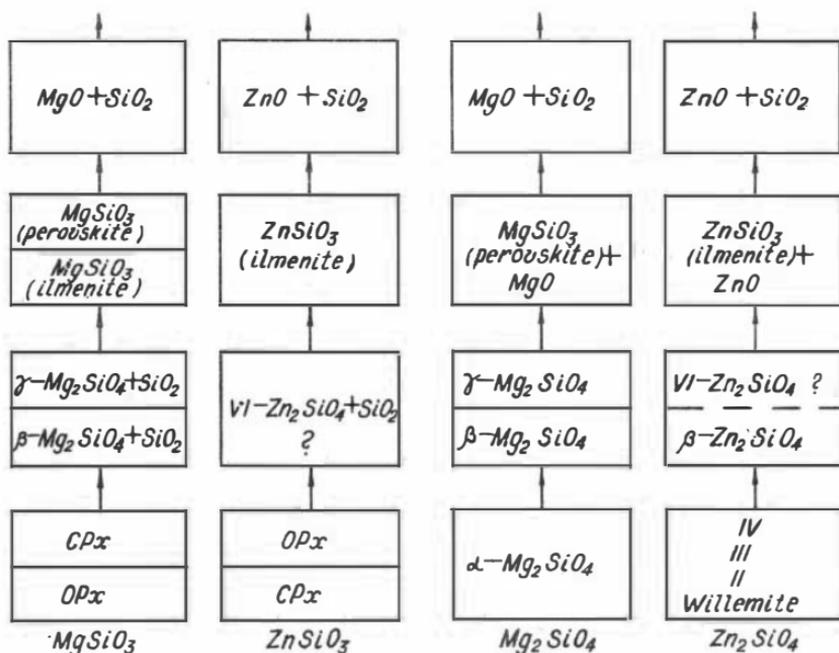


Рис. 5. Схема превращений в орто- и метасиликатах магния и цинка

дов для $ZnSiO_3$ и $MgSiO_3$ в области высоких давлений подобны, поэтому можно ожидать, что новые возможные полиморфные модификации этих соединений будут иметь близкие структуры, при этом появление новых фаз $ZnSiO_3$ должно происходить при более низких давлениях.

Фазовые соотношения для соединений цинка и магния типа A_2SiO_4 при давлениях ниже 100 кбар существенно отличаются. Zn_2SiO_4 в этом диапазоне имеет четыре полиморфные модификации, и ни одна из них не имеет оливиноподобной структуры. Только при давлениях выше 100 кбар становится устойчивой Zn_2SiO_4-V , изоструктурная с $\beta-Mg_2SiO_4$. Аналог синтезированный нами фазы Zn_2SiO_4-VI в системе $MgO-SiO_2$ не известен.

Таким образом, анализ фазовых превращений в системах $ZnO-SiO_2$ и $MgO-SiO_2$ позволяет сделать вывод о том, что мета- и ор-

тосиликаты данных систем в области высоких давлений в целом претерпевают ряд подобных превращений, при этом фазовые переходы для силикатов цинка имеют место при более низких давлениях, поэтому $ZnSiO_3$ и Zn_2SiO_4 могут рассматриваться как модельные системы для $MgSiO_3$ и Mg_2SiO_4 при давлениях выше 100 кбар, соответствующих мантии Земли.

Литература

1. Дорошев А.М., Кузнецов Г.Н. Уточнение параметров элементарной ячейки кристаллов методом наименьших квадратов. - См. статью в настоящем сб., с.131-141.
2. Ран Э.Н., Малиновский И.Ю. Кубический двухступенчатый аппарат с гидростатическим приводом. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1974-1975 гг.). Новосибирск: Изд-ние ИГиГ СО АН СССР, 1975, с.149-154.
3. Шипило В.Б., Пиншевская Е.М., 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.
4. Akella J. Quartz - coesite transition and the comparative friction measurement in piston-cylinder apparatus using talc-alsimag glass (TAG) and NaCl high pressure cells.- N.Jb. Miner. Mn., 1979, N 5, s.217-224.
5. Akimoto S., Yagi T., Inoue K. High temperature-pressure phase boundaries in silicate systems using in situ x-ray diffraction. - In: High - Pressure Research Application. N.Y.: Acad.Press., 1977, p.585-602.
6. Ito E., Matsui Y. High - pressure synthesis of $ZnSiO_3$ ilmenite. - Phys. Earth. Planet. Inter., 1974, v.9, p.344-352.
7. Kumasawa M., Sawamoto H., Ohtani E., Masaki K. Postspinel phase of forsterite and evolution of the Earth's Mantle. - Nature, 1974, v. 247, N 8, p.356-358.
8. Lloyd E.C. (ed) The Accurate Characterisation of the High pressure Environment. - National Bureau of Standards, Spec. Publ., 1971, N 326, p.333.
9. Mirwald P.W., Massonne H. Quartz - coesite transition and the comparative friction measurements in piston-cylinder ap-

paratus using talcalsimag-glass (TAG) and NaCl high pressure cell: A discussion. - N.Jb. Miner. Mn., 1980, N 10, s. 469-477.

10. Morimoto N., Nakajama Y., Syono Y., Akimoto S., Matsui Y. Crystal structures of pyroxene - type $ZnSiO_3$ and $ZnMgSi_2O_6$ - Acta Cryst., 1975, v. B 31, p.1041-1049.

11. Neindre B., Suito K., Kawai N. Fixed points for pressure calibration above 10 GPa. - High Temp. - High Pressures, 1976, v. 8, p.1-20.

12. Ohtani E. Melting Relation of Fe_2SiO_4 upto about 200 kbar. - Journ. Phys. Earth, 1979, v. 27, p.189-208.

13. Syono Y., Akimoto S., Matsui Y. High pressure transformations in zinc silicates. - Solid State Chem., 1971, v.3, p.369-380.

В.Г.Томас, А.С.Лебедев

КИНЕТИКА ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БЕРИЛЛА
ИЗ ОКСИДОВ

Известно, что проведение синтеза берилла из оксидов в кислых хлоридных растворах осложняется параллельно протекающими реакциями образования хризоберилла и фенакита [3,7], которые в дальнейшем практически не участвуют в реакциях. В связи с этим представлялось интересным изучение кинетики реакций, протекающих при синтезе берилла в кислых фторсодержащих растворах, для которых образование хризоберилла не характерно.

Методика экспериментов

Опыты проводились в автоклавах из стали 12Х18Н10Т объемом 14–16 мл при 600°C и 1000 атм по известной методике [2]. В автоклав помещалась смесь оксидов BeO , Al_2O_3 , SiO_2 в стехиометрии берилла из расчета 0,125 г смеси на 1 мл объема и компоненты щелочно-фторидного минерализатора с водой, количество которой определялось коэффициентом заполнения $F = 0,5$. Время выхода автоклавов с опытами в режим составляло 6–7 минут, закалка в холодной воде до нормальной температуры длилась 1–3 минуты. Температурный режим автоклава в процессе опыта поддерживался системой ВРГ-3, с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Исходными материалами для синтеза служили: керамика BeO марки "ч" (фракция 1–2 мм), Al_2O_3 – электрокорунд (фракция 0,02–0,04 мм), кварц из месторождения Волынское (фракция 2–3 мм и 0,5–1,0 мм).

Количественное изучение фаз после опыта проводилось методом внутреннего стандарта [5] на дифрактометре TUR-62M. Количество фазы в смеси определялось по отношению интенсивности в максимуме рефлексов фазы (J_Φ) и эталонного вещества (J_Σ) на дифрактограмме

$$X_\Phi = kX_\Sigma \frac{J_\Phi}{J_\Sigma},$$

где X_Φ и X_Σ – весовые проценты фазы и эталонного вещества в пробе, а k – постоянный коэффициент, который определялся по трем-четырем калибровочным смесям. Состав калибровочных смесей вклю-

чал исследуемое вещество, реактив ZnO марки "хч", выбранный в качестве эталона, и кварц для стандартизации степени истирания пробы. Проба истиралась в агатовой ступке со спиртом в течение 17 минут, при этом небольшие отклонения в степени дисперсности частиц смеси не оказывали существенного влияния на интенсивность получаемых рефлексов. После четырехкратной съемки калибровочной смеси коэффициент K определялся методом наименьших квадратов (табл. I) по измерению интенсивностей соответствующих рефлексов в максимуме*. Рефлексы, по которым проводилась количественная оценка фаз, выбирались в соответствии с общими требованиями, предъявляемыми к данной методике. Их интенсивность снималась по точкам через $0,01^{\circ}$ с помощью цифропечатающего устройства. Экспозиция счета - 10 сек. Значение интенсивности фона усреднялось по десяти замерам. Режим съемки: излучение $\text{Cu K}\alpha$, $U = 30\text{kv}$, $I = 15\text{ ма}$. Высота входной и выходной щели дифрактометра 9 мм, ширина соответственно 0,5 и 1,0 мм. Полученные значения констант K для выбранных фаз приведены в табл. I. В табл. 2 приведены погрешности количественного определения фаз при их малых содержаниях в пробе, близких к порогу чувствительности прибора.

В процессе количественного определения проб, полученных при проведении экспериментов, была отмечена сильная зависимость рефлекса $d_{\alpha} = 3,11$ фенакита от времени его кристаллизации, что, вероятно, обусловлено особенностями зародышеобразования его кристаллов на первых этапах синтеза. При обработке результатов опытов пробы приготавливались так же, как и при нахождении констант K.

* Специальные исследования с кварцем показали, что при измерении интенсивностей в максимуме, вместо собственно интенсивностей характеристических рефлексов, понижается точность его количественного определения с 2 до 2,6 вес.%. Однако, это вполне оправдано значительным сокращением времени обработки получаемых данных.

Таблица I

Значение констант K для различных фаз
и точность их определения

Фазы	d_s	\bar{z}	Точность определения, к %	Интервал измерения фона, (град)	Интервал измерения пика, (град)
AlF_3	3,53	0,820	2,6	12,20-12,30	12,58-12,66
BeO	2,06	0,310	6,0	22,20-22,30	21,90-22,00
LiF	2,01	0,450	2,0	21,70-21,80	22,45-22,55
SiO_2	4,26	0,304	2,5	10,10-10,15	10,38-10,46
Берtrandит	4,44	0,150	8,9	9,50-9,60	9,95-10,05
Берилл	7,26	0,456	6,7	5,20-5,30	5,47-5,57
Топаз	3,19	0,282	5,6	14,15-14,20	13,90-14,00
Al_2O_3	3,48	0,240	7,2	12,88-12,98	12,70-12,80
Криолит	4,11	0,352	2,8	10,87-10,92	10,70-10,80

Таблица 2

Погрешности при определении малых количеств фаз
на пороге чувствительности прибора

Фазы	Среднее измеренное содержание, г	Ошибка измерения содержания, %	Истинное содержание, г	Отклонение среднеизмеренного содержания от истинного, %
Al_2O_3	0,0295	4,2	0,0309	4,5
AlF_3	0,0227	2,17	0,0230	1,2
LiF	0,0264	2,4	0,0244	8,2
BeO	0,0224	4,8	0,0241	7,2
SiO_2	0,0450	4,6	0,0395	13,8
Берилл	0,0293	4,5	0,0297	1,3
Криолит	0,0159	7,6	0,0134	13,7
Топаз	0,0278	4,4	0,0263	5,7
Берtrandит	0,0358	4,4	0,0318	12,6

Результаты экспериментов

Данные по изучению количественных взаимоотношений исходных продуктов и кристаллических фаз, образующихся в изучаемой системе на протяжении 14 суток, представлены на рис. 1. Из этих данных следует, что это сложный многостадийный процесс

образования берилла с участием ряда промежуточных фаз: фтортопаза - $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$, фторберtrandита $\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH},\text{F})_2$, фенакита - Be_2SiO_4 и фазы типа криолита. Отсутствие на приведенном графике Al_2O_3 связано с его переходом в растворенное состояние уже в первые часы эксперимента. Первой кристаллической фазой, появляющейся в системе, является фтортопаз, который к истечению вторых суток связывает уже около 90% алюминия.

Топаз образуется в виде тонкокристаллического порошка на поверхности шихты. Согласно данным, представленным на рис. 2, с уменьшением исходной фракции SiO_2 от 2-3 до 0,5-1,0 мм увеличения скорости образования топаза не происходит. В случае помещения SiO_2 сверху автоклава, основная масса фтортопаза все равно находилась на дне автоклава. Спустя 15 часов после начала эксперимента в составе образовавшихся продуктов появляются берилл и фторберtrandит, который впоследствии сменяется фенакитом.

Скорость выхода берилла и фенакита в интервале от 2 до 10 суток постоянна и равна примерно 6 мг/мл сут. Количество топаза в ин-

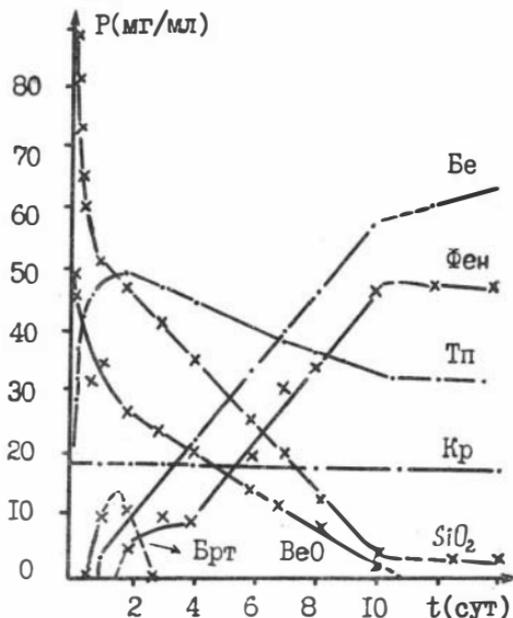


Рис. 1. Выход фаз (P) в зависимости от времени (t)

Be - берилл, Фен - фенакит, Тп - фтортопаз, Брт - берtrandит, Кр - фаза типа криолита

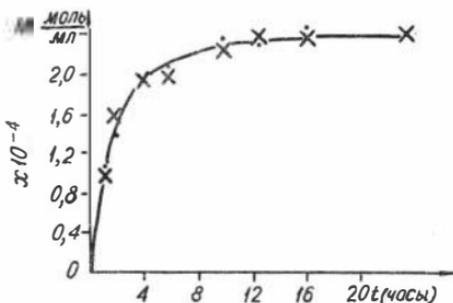
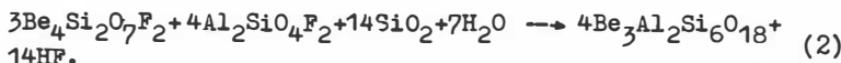


Рис. 2. Зависимость выхода фтортопаза (М) от времени (t)

x - шихта SiO₂ фракции 2-3 мм;
 . - шихта SiO₂ фракции 0,5-1,0 мм

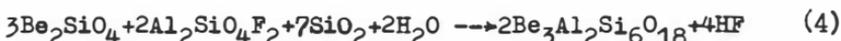
последовательно-параллельных реакций с тремя характерными этапами. В первые двое суток происходит насыщение раствора компонентами шихты и интенсивное образование фтортопаза, фторбертрандита и берилла из оксидов со скоростями, характеризующимися экспоненциальной или степенной зависимостью от времени. К концу этого этапа весь Al₂O₃ связывается в топазе, а фторбертрандит начинает растворяться с образованием фенакита или берилла по реакциям:



Второй этап (3-10 суток) характеризуется постоянными скоростями реакций выхода берилла, фенакита и расхода BeO, SiO₂ и топаза, являющегося источником алюминия, необходимого для роста берилла по реакции:



Наступление третьего этапа (после 10 суток), обусловлено исчезновением из системы исходного BeO. Он характеризуется тем, что единственной кристаллизующейся фазой становится берилл, который образуется со скоростью 1 мг/мл-сут за счет фенакита и топаза:



Линейный характер изменения скорости роста берилла от вре-

тервале от 2 до 10 суток также линейно убывает со скоростью 2 мг/мл сут. К десятым суткам исчезает BeO, что приводит к уменьшению скоростей всех реакций с участием бериллия. Количество фенакита начинает уменьшаться.

Обсуждение результатов

Полученные данные показали, что процесс фазообразования в изученной системе может быть представлен в виде

мени на втором и третьем этапе показывает, что лимитирующими стадиями для реакций (3) и (4) являются реакции растворения соответственно топаза и фенакита. Независимость скорости реакции образования топаза от скорости растворения SiO_2 позволяет предполагать, что она определяется активностью фтора и алюминия.

Таким образом, в изученных кислых фторсодержащих растворах так же, как и в хлоридных, синтез берилла из оксидов происходит с образованием побочных фаз: фтортопаза и фенакита. Однако в отличие от хлоридных систем, где параллельно кристаллизующиеся с бериллом хризоберилл и фенакит практически не вступают во взаимодействие, в изученных растворах образование берилла за счет растворения фтортопаза и фенакита продолжается с достаточно высокой скоростью.

Метастабильная устойчивость хризоберилла с фенакитом и кварцем при $T = 400^\circ\text{C}$ в экспериментах с хлоридными растворами и чистой водой подтверждает возможность совместного нахождения этих минералов в пегматитах [6] при низкой активности углекислоты и фтора, обычно связанного во флюорите. Напротив, неустойчивость топаза по отношению к бериллу в экспериментах, при повышенной активности бериллия и фтора, согласуется с данными о пространственной и временной разобщенности этих минералов в пегматитах и грейзенах [1,4].

Авторы признательны В.С.Павлюченко за консультацию и помощь в отработке методики количественного рентгенографического анализа и В.А.Кляжину за проявленный интерес к данному исследованию.

Литература

1. Беус А.А. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. - М.: Изд-во АН СССР, 1960. - 330 с.
2. Калинин Д.В. Механизм и кинетика гидротермальных реакций силикатообразования. - Новосибирск: Наука, 1973. - 104 с.
3. Кляжин В.А., Лебедев А.С., Рагозина Т.П., Родионов А.Я. Поведение берилла в гидротермальных растворах. - В кн.: Физико-химические условия процессов минералообразования по теоретическим и экспериментальным данным. Новосибирск: Изд-ние ИГиГ СО АН СССР, 1976, с.82-105.

4. Лазаренко Е.К., Павлишин В.И., Латип В.Т., Сорокин Ю.Г. Минералогия и генезис камерных пегматитов Воьлини. - Львов: Вища школа, 1973. - 359 с.

5. Хайкер Д.М., Зевин Л.С. Рентгеновская дифрактометрия. - М.: Физматгиз, 1963. - 380 с.

6. Burt D.M. Multisystems analysis of beryllium minerals stabilitesathe system $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. - Amer. Mineral., 1978, v. 63, p.666-676.

7. Nassau K. Synthetic emerald: the confusing history and the Current technologies. - Journ. of Crystal Growth., 1976, N 35, p.211-222.

УДК 549.07.

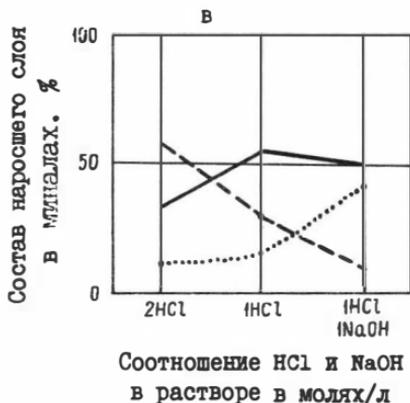
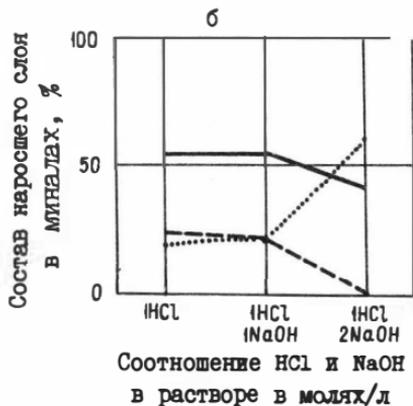
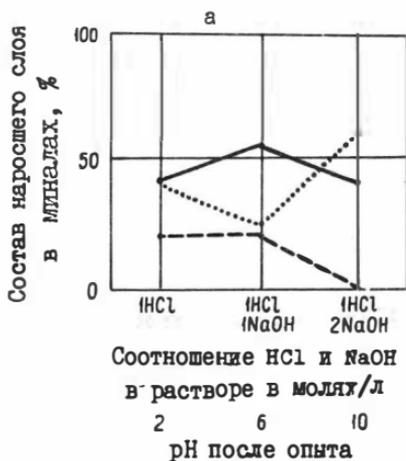
Д. А. Фурсенко

ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА ГЕЛЬВИНОВ ОТ КИСЛОТНОСТИ-ЩЕЛОЧНОСТИ МИНЕРАЛИЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ

Минералы группы гельвина образуют непрерывную серию твердых растворов с общей формулой $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn})_4[\text{BeSiO}_4]_3\text{S}$. Крайние члены: гельвин (Mn), даналит (Fe) и гентгельвин (Zn).

Изучение условий синтеза гельвина, даналита и гентгельвина показало, что они образуются в различных кислотно-щелочных условиях [1,2]. Так, даналит синтезируется только в кислых и слабокислых растворах, а гельвин и гентгельвин - в широком интервале. Максимальный выход даналита наблюдается в кислых, гельвина - в близинейтральных, а гентгельвина в щелочных растворах. Из вышеизложенного было сделано предположение, что из шихты смешанного состава $\text{MnO-FeO-ZnO-SiO}_2\text{-BeO-S}$ в различных кислотно-щелочных условиях будут синтезироваться различные составы серии твердых растворов гельвинов.

Синтез на затравки из природного гельвина осуществлялся по общепринятой гидротермальной методике, непосредственно в автоклавах из стали I2X18H10T и в золотых плавающих вкладышах. Температура в опытах поддерживалась около 600°C . Температурный пе-



— 1 — — — 2 ... 3

Рис.1. Зависимость состава синтезированного гелльвина от кислотности-щелочности минералообразующего раствора
1 - гелльвиновый (Mn) минал, 2 - давалитовый (Fe) минал, 3 - гентгелльвиновый (Zn) минал

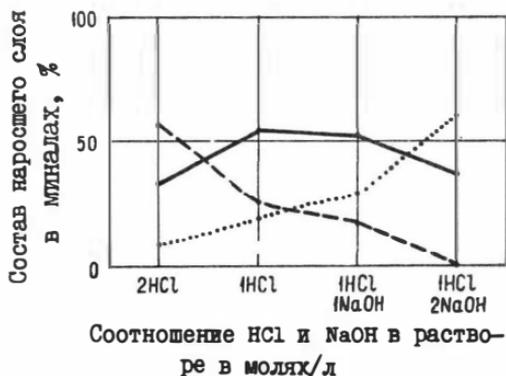


Рис.2. Сводный график зависимости состава синтезированного гелльвина от кислотности-щелочности минералообразующего раствора

репад составлял до 50°C. Автоклавы и вкладыши заполнялись водой на 0,5 свободного объема.

Синтез осуществлялся из смеси оксидов, соответствующей смешанному составу $(Mn_{1,3}Fe_{1,3}Zn_{1,3})S[BeSiO_4]_3$. Кислотность-щелочность растворов задавалась различными соотношениями NaOH и HCl, которые добавлялись к минерализатору, ведущему себя как очень слабая кислота.

Минерализатор сложного состава вводился, чтобы получить прирост на затравку, достаточный для последующего изучения состава выросшего слоя. Состав выросшего слоя определялся полуколичественно электронным микроанализатором KEVEX. pH растворов измерялся только для опытов из золотых вкладышей, после их полного остывания.

Состав выросшего на затравки слоя гельвина в миналах представлен на графиках а, б и в (рис.1).

Опыты, приведенные на графике а, проводились в золотых вкладышах, все остальные - непосредственно в автоклавах из стали І2ХІ8НІ0Т. Состав растворов, которыми задавались кислотность-щелочность, приведены на графиках в молях на литр рабочего объема.

Для большей наглядности результаты всех трех серий объединены в одном сводном графике, рис. 2.

Изучение зависимости состава гельвинов от кислотности-щелочности среды синтеза показало, что доля даналитового минала уменьшается от кислых к нейтральным условиям и в щелочных его совсем нет. Гельвиноватая и гентгельвиновая составляющие присутствуют в кристаллах, выращенных во всех условиях, однако, максимальное содержание гельвинового минала соответствует слабокислым и нейтральным условиям, а гентгельвинового - растет от кислых к щелочным.

Полученные данные позволяют в ряде случаев объяснять зональность природных гельвинов изменением кислотности-щелочности минералообразующих растворов.

Литература

І. Фурсенко Д.А., Кляхян В.А. Синтез минералов группы гельвина. - В кн.: X Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Киев: Наукова думка, 1981, с.ІІ9-І26.

2. Фурсенко Д.А. Гидротермальный синтез гельвина. - В кн.: Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений камне-самоцветного сырья. М.: ВИЭМС, 1978, с.112.

УДК 549.07

С. В. Каргальцев, А. С. Лебедев, В. С. Павличенко

О СИНТЕТИЧЕСКОМ ЕРЕМЕЕВИТЕ

Еремеевит - $Al_6B_5O_{15}(OH)_3$ крайне редкий и относительно малоизученный минерал, имеет уникальное строение кристаллов. Внешняя часть их оптически одноосна, а внутреннее ядро двуосно и названо эйхвальдитом [3]. С практической точки зрения, еремеевит представляет интерес как драгоценный камень [1]. В настоящей работе дана сравнительная характеристика некоторых свойств еремеевита, синтезированного в гидротермальных условиях, с известными свойствами этого минерала.

Методика эксперимента

Синтез еремеевита осуществлялся во фторсодержащем минерализаторе сложного состава, в котором варьировалось мольное соотношение катионов щелочного металла - (К) к суммарному количеству анионов кислот - (А). Пятнадцати- и тридцатисуточные опыты были проведены в автоклавах из стали 12Х18Н10Т объемом 200 см^3 в печи с донным нагревом. Исходными компонентами для синтеза служили реактивы $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$ и B_2O_3 , причем суммарное количество в них оксида бора было взято в два раза больше, чем требуется по стехиометрии еремеевита. Компоненты минерализатора вводились преимущественно в виде солей хрома и железа. Средняя температура, измеряемая сверху и снизу рабочего объема по оси автоклава, составляла 610°C . Коэффициент заполнения (F) автоклава водой брался 0,5. Для визуализации взаимоотношений растущих поверхностей кристаллов на различных стадиях эксперимента в них искусственно создавалась периодическая зональность [7,4]. Процедура

эта сводилась к регулярному отключению питания нагревателя печи на 20–30 минут через каждые 24 часа. Это вызывало кратковременное понижение средней температуры кристаллизации на 20–30⁰С и образование маркирующей зоны в растущих кристаллах. Диагностика синтезированного еремеевита проведена рентгенографически методом порошка на медном фильтрованном излучении. Лауэграммы снимались при параллельной и перпендикулярной ориентации шестерной оси кристаллов по отношению к рентгеновскому пучку. Параметр "а" элементарной ячейки еремеевита определен методом Вайсенберга, а параметр "с" по рентгенограммам вращения. Граничные формы кристаллов изучались на гониометре ZRG-3. Определение содержания фтора в образцах проведено потенциометрическим методом фторселективным электродом. Аналитик О.А.Козьменко.

Результаты исследований

В серии экспериментов с различным соотношением К/А получены короткопризматические и удлиненно-призматические (до игольчатых)

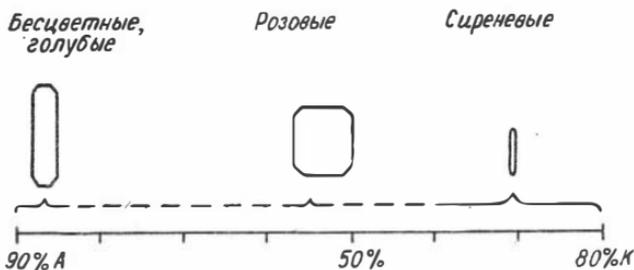


Рис. I. Зависимость размера, облика и преимущественной окраски синтезированных кристаллов еремеевита от мольного соотношения катионов щелочного металла (К) и анионов кислот (А) в исходном минерализаторе

спонтанные кристаллы еремеевита размером до 3–4мм, ограниченные пинакоидом, гексагональными призмами и бипирамидой.

Зависимость их облика, размера и преимущественной окраски от исходного соотношения К/А, схематично изображена на рис. I. В кристаллах отчетливо видна искусственно

созданная ростовая зональность, с помощью которой на различном расстоянии от центра зародыша (рис. 2) были сделаны срезы по (0001).

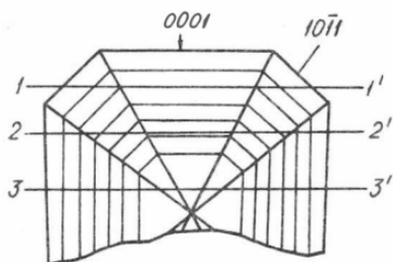


Рис. 2. Искусственная зональность в кристалле еремеевита, видимая в плоскости $\{10\bar{1}0\}$ и уровни изученных срезов по (0001)

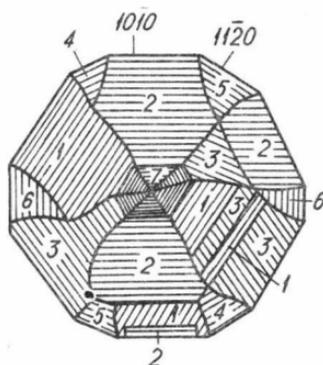


Рис. 3. Оптическая неоднородность в кристалле еремеевита, видимая в плоскости (0001) на уровне 3-3'. Цифрами обозначены одновременно погасящие участки

Оптические исследования таких срезов обнаружили их неоднородность, аналогичную описанной для эйхвальдита. В сечении I-I' (рис. 2) выделяется практически не просветляющаяся в скрещенных николях центральная часть кристалла, совпадающая с пирамидой роста пинакоида, и шесть попарно гаснущих через 30° секторов, совпадающих с пирамидами роста граней $\{10\bar{1}1\}$. В сечениях 2-2' и 3-3', близких к центру зародыша, видны уже двенадцать попарно гаснущих через 15° секторов совпадающих с пирамидами роста призмы $\{10\bar{1}0\}$ и призмы $\{11\bar{2}0\}$. Для пирамиды роста пинакоида, представленного шестигранником 7 в центре кристалла (рис. 3), также характерно секториальное строение. Однако, по сравнению с пирамидами роста призм и бипирамидами, она просветляется значительно слабее и, судя по коноскопическим наблюдениям, имеет меньший угол $2V$. В срезах по $\{10\bar{1}0\}$ подобных оптических аномалий не обнаружено. На лауэграммах, снятых с кристаллов, в которых наблюдалось секториальное погасание в плоскости (0001) не обнаружено признаков двойникования. В таблице приведены некоторые свойства синтезированного и природного еремеевита.

Обсуждение и выводы

Как видно из приведенных выше данных, для огранки искусственного и природного еремеевита характерны такие простые формы, как призма первого рода $\{10\bar{1}0\}$ и гексагональная бипирамида $\{10\bar{1}1\}$. Однако на синтетических кристаллах, кроме этого, часто развита притупляющая призма второго рода $\{11\bar{2}0\}$ и пинакоид $\{0001\}$. Характерна взаимосвязь облика кристаллов с развитием

Некоторые свойства кристаллов синтетического и природного еремеевита

Кристалл	Параметры элементарной ячейки A°	Показатели преломления	Простые формы, облик кристалла	Цвет	Примечания
Синтезированный	$a=8.55$	$N_o^* = 1.646$	$\{10\bar{1}0\}, \{11\bar{2}0\}$	Бесцветный, зеленоватый, голубой, сиреневый, розовый	Содержание фтора не менее 5,8 мас.%
	$c=8.22$	$N_e = 1.633$ $N_o - N_e = 0,013$	$\{10\bar{1}1\}, \{0001\}$ Игольчатый, удлиненно-призматический, коротко-призматический		
Природный	$a=8.59$	$N_o = 1.653$	Гексагональная призма бипирамида [5]	Бесцветный, желтовато-коричневый [2]	-
	$c=8.19$	$N_e = 1.640$			
	[2]	$N_o - N_e = 0,013$			
	$a=8.56$ $c=8.18$ [3]	2			

простых форм. У игольчатых и удлиненно-призматических индивидов главную роль играет бипирамида с призмой первого рода, а у короткопризматических эта же призма с пинакоидом. Синтезированные кристаллы еремеевита, как и природные, обнаруживают специфическую оптическую аномальность, но в отличие от последних не имеют

* Учитывая двусность секторов роста призм $2V-10-30^{\circ}$ [5], можно записать $N_p = 1,633$, $N_{\text{ш}} \approx N_g = 1,646$.

внешней одноосной зоны. Изучение выращенных зональных кристаллов показало, что попарно погасающие в скрещенных николях секторы, связанные с пирамидами роста обеих призм и бипирамиды, имеют угол $2V$ больший, чем центральная часть, связанная с зоной роста пинакоида.

Наблюдаемые, в силу аномальной двуосности кристалла, закономерные срастания не фиксируются на лауэграммах и развертках нулевой и первой слоевых линий в пространственной группе $R\bar{3}m$. Природа аномальной двуосности пока не ясна. Параметры элементарной ячейки у выращенного и природного еремеевита совпадают в пределах ошибки измерения, а показатели преломления у синтетических кристаллов меньше. По всей вероятности, это является следствием вхождения в его структуру фтора [6], который, судя по химанализу, замещает более половины позиций OH^- групп. Следовательно, можно считать экспериментально подтвержденным предположение [3] о возможности такого замещения в еремеевите. Эксперименты показали, что еремеевиту свойственно гораздо большее разнообразие окраски, чем это наблюдалось на естественных кристаллах. На данном этапе природа окраски специально не изучалась. Преимущественное же окрашивание зависит от состава минерализатора и, в частности, от соотношения K/A , которое определяет поведение присутствующих в растворе хромофоров (Fe , Cr и др.), извлекаемых из материала контейнера.

Литература

1. Балицкий В.С., Лисицына Е.Е. Синтетические аналоги и имитация природных драгоценных камней. — М.: Недра, 1981. — 158с.
2. Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. — М.: Мир, 1967. — 526 с.
3. Головастиков Н.И., Белова Е.Н., Белов Н.В. Кристаллическая структура еремеевита. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1955, ч. 84, вып.4, с.405—414.
4. Кляхин В.А. Метод изучения скоростей роста гидротермальных кристаллов. — В кн.: Выращивание кристаллов бериллиевых минералов и исследование их свойств. Новосибирск: Изд-ние ИГиГ СО АН СССР, 1980, с.30—34.
5. Лазаренко Е.К. Курс минералогии. Киев, 1951.— 687 с.

6. Соболев В.С. Введение в минералогию силикатов. - Львов: Изд-во ун-та, 1949. - 332 с.

7. Damen J.P.M., Robertson J.M. Induced Mon-Periodic Growth Strations in Flux-Grown magnetic oxide single crystals. - Journ. Crystal Growth, 1972, v.16, N 1, p.50-53.

УДК 532.13:54-3I+53I.756:54-3I

А.Ф.Мундус-Табакаев

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ $V_2O_5-VO_2-PbO$
ПРИ БОЛЬШИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ V_2O_5

Система $V_2O_5-VO_2-PbO$ изучена мало. Имеются данные об образовании оксидных ванадиевых бронз α - и β -типа с общей формулой $Pb_xV_2O_5$, где $x = 0,01$ для α и $x = 0,15+0,33$ для β [9]. Построены диаграммы состояния двойных систем $V_2O_5-VO_2$, V_2O_5-PbO . Анализ результатов исследований физико-химических свойств расплавов, содержащих эти компоненты, позволил сделать вывод о противоречивости данных. Например, появление экстремумов на изотермах электропроводности [7], значительные отрицательные отклонения молярных объемов от аддитивных значений молярных объемов (рис. 1), особенности изменения растворимости берилла [8] не согласуются с характером диаграммы состояния системы V_2O_5-PbO .

С целью изучения взаимодействия компонентов были проведены подробные исследования физико-химических свойств расплавов, содержащих 0+66 мол.% PbO (в работе указывается исходный состав образцов для системы V_2O_5-PbO , а концентрация VO_2 зависит от термической истории образца), изучены продукты кристаллизации. Измерения свойств проводились в интервале температур от плавления до $1300^\circ C$. Концентрация $2 \cdot VO_2$ в расплавах V_2O_5 достигала 8 мол.% и определялась температурой нагрева, так как зависела от степени диссоциации V_2O_5 по реакции $V_2O_5 \rightleftharpoons 2VO_2 + 1/2 \cdot O_2$. Были измерены плотность и вязкость расплавов. Для изучения продуктов кристаллизации использовались оптическая микроскопия,

рентгеновский и химический анализы, для определения положения ликвидуса в системе $V_2O_5-V_2O_4$ - вибрационный вискозиметр, температуры плавления - ДТА.

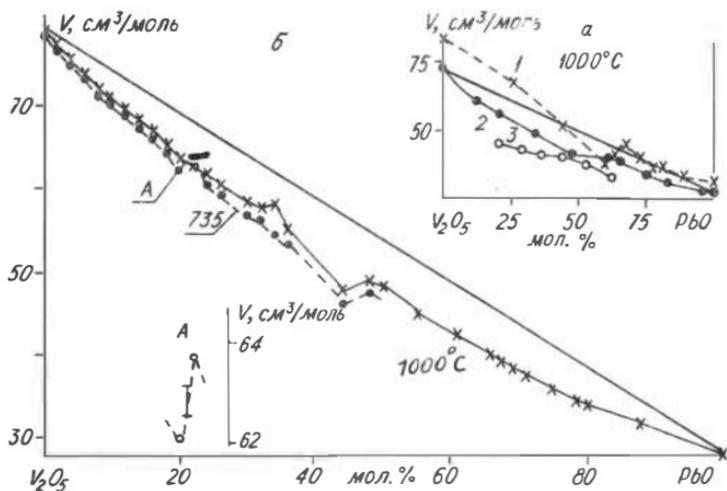


Рис. 1. Изотермы молярного объема расплавов системы V_2O_5-Pb , содержащих до 8 мол.% $2 \cdot VO_2$: а - данные работ [2,4] приведены соответственно на кривых 1 и 2, 3, кривая 3 для расплавов, содержащих 27,6 мол.% SiO_2 ; б - данные автора. Указан исходный состав для системы V_2O_5-PbO

Методика измерений

Методика измерений вязкости и плотности расплавов описана в работах [5,6], методика химического анализа в работе [3], методика определения ликвидуса вибрационным вискозиметром [1] была значительно изменена и оказалась пригодной для изучения диссоциирующих расплавов.

Начало кристаллизации или конец плавления фиксировались сетчатым зондом, установленным в расплаве возле дна тигля. В сетке зонда вискозиметра устанавливалась затравка кристаллизующейся фазы. Затравка вводилась в расплав в процессе охлаждения при температуре, на несколько градусов превышающей температуру

начала кристаллизации. Этот прием позволял устранить переохлаждение расплава, возникавшее до начала кристаллизации, и тем самым с большей точностью определить температуру ликвидуса.

В расплавах V_2O_5-PbO кристаллизация фазы VO_2 всегда происходила возле дна тигля, так как из-за окисления верхних слоев расплава максимальная концентрация VO_2 оказывалась в нижних слоях, и плотность нижних слоев и кристаллов VO_2 превышала плотность верхних слоев расплава. Исследования кинетики окисления VO_2 , содержащегося в расплаве в избыточном по отношению к равновесному количеству, показали, что равновесие в образце устанавливается в течение длительного времени, более 10 ч при температурах 700–800°C и высоте образца 40 мм [6]. Это позволило проводить определение температур кристаллизации расплава в нижних слоях возле дна тигля, не опасаясь изменения состава в области расположения зонда за счет поглощения кислорода из воздуха. Таким образом, верхние слои расплава использовались в качестве защиты от поглощения кислорода нижними слоями, что позволяло проводить измерения в неконтролируемой атмосфере.

Заданная концентрация VO_2 устанавливалась в расплаве нагревом его до определенной температуры. Зависимость содержания VO_2 в расплаве от температуры при постоянных парциальных давлениях кислорода в газовой фазе приведена в работе [3]. Сохранение неизменной концентрации кислорода в расплаве возле зонда вискозиметра контролировалось следующим образом: после выпадения некоторого количества кристаллов VO_2 на сетке зонда вискозиметра и заметного снижения амплитуды колебаний зонда прекращалось снижение температуры, и производилась выдержка при постоянной температуре. Если в течение нескольких часов выпавшие кристаллы не растворялись, то результаты определения температуры начала кристаллизации расплава считались правильными. Погрешность определения ликвидуса оценивается в $\pm 5^\circ C$. Растворение кристаллов на сетке зонда происходит при более высокой температуре, чем их выпадение. Разница между этими температурами уменьшается с понижением скорости нагрева и уменьшением количества выпавших кристаллов. При нагреве со скоростью 10°C/ч разница между температурами не превышала 5°C. Истинная температура начала кристаллизации находится внутри этого интервала, так как для заметного снижения амплитуды колебаний зонда необходимо закристаллизовать некоторое

количество VO_2 , понизив температуру на несколько градусов после начала кристаллизации. Небольшая разница между температурами начала кристаллизации и плавления выпавших кристаллов при нагреве свидетельствует о достаточно высокой чувствительности метода. Об этом же говорит резкое снижение амплитуды колебаний зонда после внесения затравки в расплав при температуре, мало отличающейся от температуры начала кристаллизации. Увеличению чувствительности метода определения момента начала кристаллизации способствует прораствание выпадающих на сетке зонда вискозиметра игольчатых кристаллов VO_2 в направлении дна тигля и блокирование ими зонда.

VO_2 является быстрорастворимым веществом, так как не удается значительно перегреть расплав выше температуры начала кристаллизации — не более $100^\circ C$ и сохранить VO_2 в твердом состоянии.

Образцы приготавливались сплавлением навесок порошков V_2O_5 "ОСЧ" и PbO "ЧДА".

Результаты определения ликвидуса в системе $V_2O_5-VO_2$ вибрационным вискозиметром в области составов 4–8 мол. % $2 \cdot VO_2$ приведены в табл. I. Положение ликвидуса оказалось значительно (концентрации VO_2 более чем в 3 раза меньше) смещенным в область более низких концентраций VO_2 по сравнению с его положением на приведенной в литературе диаграмме состояния [9]. Удовлетворительное согласие получено с экстраполированными данными из работы [10].

Таблица I

Ликвидус в системе $V_2O_5-VO_2$ при концентрациях $2 \cdot VO_2$,
равных 4–8 мол. %

Температура нагрева расплава, $^\circ C$	Температура ликвидуса, $^\circ C$	Концентрация $2 \cdot VO_2$ в расплаве, мол. %
1026	724	4,8
1068	789	5,7
1125	844	6,9
1152	897	7,5

Результаты исследования плотности и вязкости расплавов

Полученные в работе экспериментальные данные по плотности были пересчитаны в молярные объемы (см. рис. I). При исследова-

нии плотности применялись две методики подготовки расплавов: либо производился отжиг расплавов при низких температурах в течение суток без перемешивания, либо отжиг сочетался с перемешиванием. Обычно для восстановления равновесия достаточным являлось проведение отжига. Для расплавов, содержащих 20-22 и 44 мол.% PbO , оказалось необходимым использовать также перемешивание. В этих образцах после плавления сохранялся в течение более 3 суток значительный градиент концентрации PbO в вертикальном направлении, появление которого связано с кристаллизацией β -бронзы при затвердевании образца. При этом равновесное содержание кислорода устанавливалось менее чем за сутки. Например, по результатам измерений плотности одного из расплавов, содержащих 20 мол.% PbO , было установлено, что в верхних слоях расплава концентрация PbO составляла около 14, в нижних слоях - 28 мол.%. О кристаллизации β -бронзы свидетельствовали вспучивание образца в результате выделения кислорода и данные рентгенофазового анализа.

На изотермах молярного объема расплавов, подвергнутых перед началом измерений отжигу и перемешиванию, отсутствуют экстремумы, на политермах не обнаружены аномалии.

Если перед началом измерений производился только отжиг расплавов, то результаты измерений плотности зависели от особенностей кристаллизации расплавов (см. рис. I). На изотермах молярного объема в области составов 20-22 мол.% PbO выявлены минимум и рядом с ним максимум и при 44 мол.% - минимум молярного объема. Минимум и максимум при 20-22 мол.% PbO проявляются только в области низких температур и исчезают на высокотемпературных изотермах. Минимум при 44 мол.% четко проявляется в относительно широком интервале температур. Экстремумы располагаются в узких интервалах составов. Отклонение величин свойств в экстремальных точках не связано с разбросом экспериментальных точек, так как величина отклонений более чем в три раза превышает погрешность измерений плотности. В расплавах, отвечающих по составу минимумам молярного объема, изменялся характер отжига, производимого после охлаждения от высоких температур. В расплавах обычно имеется дефицит кислорода, при отжиге происходит его поглощение из воздуха, и плотность расплава уменьшается. При концентрациях PbO , равных 20 и 44 мол.%, плотность при отжиге изменялась ано-

мально - возрастала.

На политерме плотности, отвечающей по составу 22 мол.% PbO , обнаружен скачок плотности при температурах 900-1000 $^{\circ}C$.

На изотермах вязкости расплавов V_2O_5-PbO имеется минимум при концентрации PbO , равной около 40 мол.%. Наиболее чувствительна к структурным изменениям вязкость расплавов, содержащих 0-20 мол.% PbO (рис. 2). При изменении концентрации PbO от 20 до 40 мол.% вязкость на изотермах уменьшается менее интенсивно. На изотерме вязкости, полученной при 1000 $^{\circ}C$, колебания вязкости являются более значительными при варьировании состава, чем на изотерме при 700 $^{\circ}C$. Обнаружено возрастание энергии активации вязкого течения при концентрациях PbO , равных 24-26 мол.%. Колебания вязкости на изотермах несколько превышают ошибку измерений. Расплавы для измерений вязкости были однородными по составу и равновесными по содержанию кислорода.

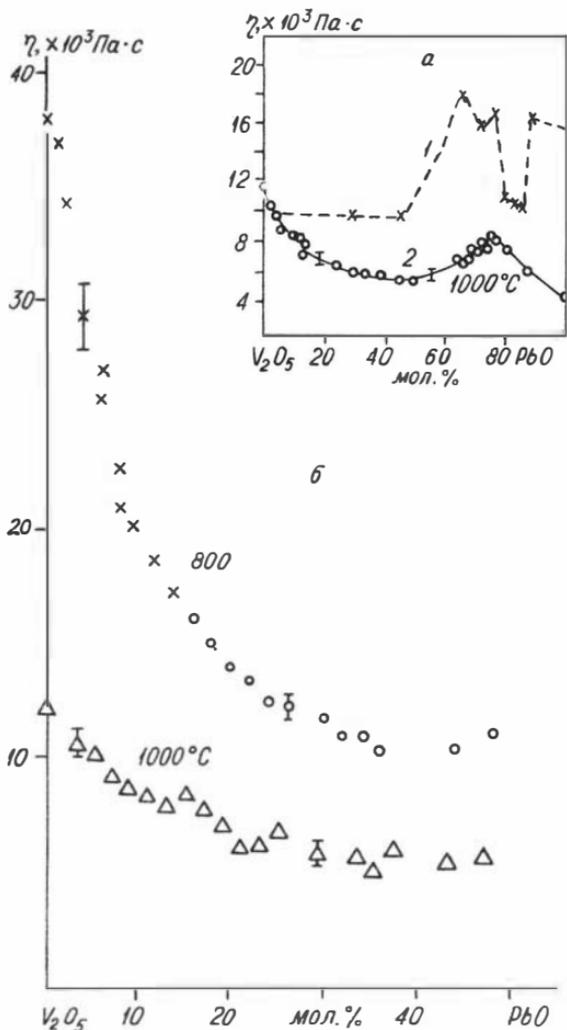


Рис.2. Изотермы вязкости расплавов системы V_2O_5-PbO , содержащих до 8 мол.% $2 \cdot VO_2$: а - данные из работы 2; б - данные автора. Указан исходный состав для системы V_2O_5-PbO

Изучение кристаллизации расплавов

Первыми при кристаллизации расплавов V_2O_5 , содержащих 0+40 мол. % PbO , выделяются красноватые прозрачные кристаллы оксидной ванадиевой бронзы α -типа, плоские, удлиненные по форме. Затем формируется эвтектика. Из расплавов, содержащих 40-44 мол. % PbO , сразу выпадает эвтектика. При изучении продуктов кристаллизации расплавов, содержащих менее 40-44 мол. % PbO , было обнаружено два пути кристаллизации, по которым может проходить образец, вероятно, в зависимости от содержания VO_2 . Каждому пути кристаллизации отвечает присущая ему совокупность фаз в продуктах кристаллизации. В одной совокупности наблюдались под увеличением $7\times$ кристаллы бронзы α -типа, сростки плоских α и игл черного цвета (А) и мелкие игольчатые кристаллы желтого цвета (С). При измельчении кристаллов А в ступке цвет становится темно-желтым. При другом пути кристаллизации выпадают бронза α -типа, темно-красные кристаллы (Б), отличающиеся по внешнему виду от кристаллов А, и мелкие игольчатые кристаллы желтого цвета (С). Для рентгеновского и химического анализов были отобраны кристаллы А, Б и С.

В продуктах кристаллизации расплава состава пированадата свинца видны под увеличением светлые прозрачные кристаллы и кристаллы розового и черного цвета. Смесь этих кристаллов дает рентгенограмму, совпадающую с приведенной в ASTM рентгенограммой пированадата. Рентгенограмма порошка пированадата свинца мало отличается от рентгенограммы порошка ортованадата свинца.

Представляло интерес определить фазовый состав кристаллов А, Б и С. Были получены рентгенограммы порошков этих веществ (табл.2).

При сопоставлении рентгенограмм и сравнении полученных межплоскостных расстояний с приведенными в литературе для бронз и β -типа, метаванадата свинца и пированадата свинца удалось показать, что продукт кристаллизации А является двухфазным, содержит кристаллы бронзы β -типа и кристаллы Б, что продукт кристаллизации С является смесью кристаллов бронзы α -типа и Б. В продуктах кристаллизации расплава, содержащего 50 мол. % PbO , присутствуют α -бронза и Б. При затвердевании расплава, содержащего 52 мол. % PbO , выпадают пированадат свинца и Б. Рентгенограмма

Таблица 2

Межплоскостные расстояния в продуктах кристаллизации
 А(Б+β-бронза), С(Б+α-бронза) и Б,
 получены в CuK_α излучении

А			С			Б	
$d, \text{Å}$	I/I ₀	фаза	$d, \text{Å}$	I/I ₀	фаза	$d, \text{Å}$	I/I ₀
7,69	I7	Б	7,69	I8	Б	7,694	I6
7,2I	54	β	6,34	8	Б	6,308	I7
6,33	I2	Б	5,73	8	α	5,308	29
5,30	27	Б	5,33	36	Б	4,547	68
4,74	64	β	4,55	66	Б	3,5I5	9
4,54	56	Б	4,37	64	α	3,187	69
3,62	23	β	4,09	20	α	3,178	I00
3,52	I3	β+Б	3,52	I3	Б	3,0I8	32
3,47	I7	...	3,40	I4	α	2,927	I8
3,37	40	β	3,187	67	Б	2,897	49
3,19	75	β+Б	3,17	I00	Б	2,854	6
3,17	I00	Б	3,02	53	Б	2,768	I2
3,05	85	β	2,928	30	Б	2,664	3
3,0I5	55	Б	2,894	70	α+Б	2,579	I6
2,927	30	β+Б	2,768	24	α+Б	2,44I	6
2,897	87	β+Б	2,663	7	α+Б	2,388	7
2,768	2I	β+Б	2,607	6	α	2,27I	I2
2,7I	25	β	2,578	I8	Б	2,25I	6
2,6I4	II	...	2,44	5	Б	2,153	23
2,578	II	Б	2,374	I4	Б	2,1I5	2I
2,5I5	7	...	2,27	20	Б	2,067	24
2,445	I4	β+Б	2,25	8	Б	2,040	3
2,4I	I2	β	2,185	II	α	2,003	I4
2,39	I4	β+Б	2,15I	46	α+Б	I,930	30
2,27	2I	Б	2,1I4	I4	α+Б	I,867	20
2,25	I0	Б	2,067	I8	Б	I,832	I4
2,164	6I	β	2,04	3	Б	I,80I	7
2,15I	48	β+Б	2,00	22	α+Б	I,7725	8
2,1I	I7	β+Б	I,929	28	α+Б	I,7567	6
2,067	I9	Б	I,9I7	I0	α	I,7004	I7

А			С			Б	
$d, \text{Å}$	I/I ₀	фаза	$d, \text{Å}$	I/I ₀	фаза	$d, \text{Å}$	I/I ₀
2,003	2I	β +Б	1,899	5	α	1,6639	3
1,973	33	β	1,865	27	α +Б	1,6245	2
1,93	18	β +Б	1,831	21	α +Б	1,6146	4
1,914	8	β	1,799	11	α +Б	1,5866	22
1,864	27	β +Б	1,772	9	α +Б	1,5479	9
						1,5189	3
1,833	21	β +Б	1,756	11	Б	1,4873	3
1,803	44	β +Б	1,701	23	Б	1,4348	3
1,770	6	β +Б	1,586	27	Б	1,4262	6
1,756	6	Б	1,549	13	α +Б	1,3967	5
1,701	18	β +Б					
1,586	29	Б					
1,549	13	Б					
1,531	8	β					
1,520	7	β +Б					
1,487	21	β +Б					

порошка Б в значительной степени совпадает с приведенной в литературе рентгенограммой метаванадата свинца. Прозрачные красноватые участки в продукте кристаллизации Б чередуются с темными участками. Это свидетельствует о том, что Б неоднороден по химическому составу. Однако рентгенограмма не претерпевает значительных изменений при варьировании условий получения Б и соотношения составляющих продукта кристаллизации.

Темные участки отсутствуют в кристаллах метаванадата свинца, выращенных методом Чохральского. Температура плавления этих кристаллов на -2°C превышает температуру плавления кристаллов Б и составляет 487°C . Погрешность определения температуры $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Температура и состав эвтектики α - бронза - метаванадат свинца равны 483°C и 45 мол. % PbO. Наиболее интенсивные отражения в рентгеновском спектре отвечают межплоскостным расстояниям $3,17_{\text{х}}$, $3,01_7$, $2,9_5$. Между рентгенограммами порошков метаванадата свинца, полученного различными методами, имеются различия в количестве отражений и интенсивности их.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа подтверждают образование метаванадата свинца и указывают на идентичность химического состава образцов метаванадата свинца с различной окраской в пределах погрешности определения состава.

При нагреве стекол, содержащих 34–50 мол.% PbO, наблюдалась кристаллизация метастабильной фазы, переходящей при более высоких температурах в метаванадат свинца. Например, в образце, содержащем 50 мол.% PbO, метастабильная фаза выделялась при 340°C и затем при 412°C превращалась в метаванадат свинца. Наиболее интенсивные отражения в рентгеновском спектре порошка метастабильной фазы – $3,34_{\text{x}}$, $3,13_7$, $4,41_4$.

По данным химического анализа, продукт кристаллизации А содержит 17,4 мол.% VO_2 , 23,5 мол.% PbO и 59,1 мол.% V_2O_5 . Результаты химического анализа подтверждают данные рентгенофазового анализа, свидетельствующие о том, что продукт кристаллизации А состоит не только из кристаллов β -бронзы. Соотношение оксидов ванадия и свинца в А значительно отличается от соотношения оксидов в β -бронзе.

В пробах С с увеличением количества Б концентрация PbO возрастала от 34 до 40 мол.%, концентрация VO_2 оказалась равной около 5–6 мол.%.

Обсуждение результатов экспериментов

Сопоставление результатов измерений плотности и вязкости расплавов с данными рентгенофазового анализа позволило сделать заключение об отсутствии связи экстремумов на изотермах свойств с образованием новых химических соединений в системе. Одной из причин появления экстремумов на изотермах молярного объема может являться ликвация расплава при кристаллизации химических соединений. Возникающий при ликвации вертикальный градиент концентрации PbO не исчезает во время диффузионного отжига расплава в течение менее 4–5 дней и служит причиной искажения результатов измерений. Поэтому обнаруженные в работе [4] значительные отрицательные отклонения молярных объемов от аддитивных значений молярных объемов не следует связывать с существованием метаванадата свинца. К этому же выводу можно прийти, если принять во внимание, что метаванадат свинца имеет самую низкую температуру

плавления среди химических соединений системы.

Ни в одном из экспериментов, связанных с изучением кристаллизации расплавов, в области концентраций около 50 мол.% PbO не была получена эвтектическая смесь α -бронзы с пированадатом свинца. Такая эвтектика должна образовываться согласно имеющейся в литературе диаграмме состояния V_2O_5-PbO . Все результаты исследования физико-химических свойств расплавов, полученные в данной работе, доказывают, что метаванадат свинца кристаллизуется при охлаждении расплавов как стабильное химическое соединение. Диаграмма состояния V_2O_5-PbO должна включать область составов, отвечающую образованию этого соединения и эвтектик с его участием.

Выводы

По данным исследований физико-химических свойств расплавов системы $V_2O_5-VO_2-PbO$ показано, что метаванадат свинца кристаллизуется из расплавов как стабильное химическое соединение, не содержит включений темно-коричневого цвета, имеет температуру плавления $487^\circ C$.

Образование ярко выраженных экстремумов на изотермах свойств в области составов 0-60 мол.% PbO не связано с взаимодействием компонентов, а объясняется влиянием вертикального градиента концентрации PbO , возникшего в результате ликвации и сохранившегося при недостаточно длительном диффузионном отжиге расплава.

Ликвидус, отвечающий кристаллизации VO_2 в системе $V_2O_5-VO_2$, располагается при относительно низких концентрациях VO_2 в области температур $700-900^\circ C$. Эти данные необходимо использовать при проведении измерений физико-химических свойств расплавов, чтобы устранить искажение результатов измерений.

Литература

1. Генрих В.Н., Каплун А.Б. Способ фазового анализа растворов и расплавов. А.С. 326489 (СССР) - Б.И., 1972, № 4, с.156-157.
2. Зязев В.Л., Есин О.А. Вязкость и плотность системы V_2O_5-PbO . - ЖНХ, 1958, т.3, вып.6, с.1381-1385.

3. Кузнецов П.Н., Букин Г.В., Сурикова А.П., Любушкина В.С. Термическая диссоциация V_2O_5 в присутствии берилла, Al_2O_3 , BeO и SiO_2 в области температур 700–1100°C. – В кн.: Выращивание кристаллов бериллиевых минералов и исследование их свойств. Новосибирск: Изд-ние ИГиГ СО АН СССР, 1980, с.59–62.

4. Лепинских Б.М., Есин О.А., Тетерин Г.А. Поверхностное натяжение и плотность расплавов, содержащих окислы свинца, ванадия и кремния. – ЛНХ, 1960, т.5, вып. 3, с.642–648.

5. Мундус-Табакбаев А.Ф. Автоматизация измерений вязкости и плотности оксидных расплавов вибрационным методом и гидростатическим взвешиванием. – В кн.: Исследования по экспериментальной минералогии. Новосибирск: Изд-ние ИГиГ СО АН СССР, 1978, с.141–147.

6. Мундус-Табакбаев А.Ф. Особенности методики исследования вязкости и плотности ванадийсодержащих оксидных расплавов. – Там же, с.148–153.

7. Пастухов Э.А., Есин О.А., Ватолин Н.А. Нестехиометричность и смешанная проводимость расплавов, содержащих V_2O_5 . – Электрохимия, 1970, т.6, вып.4, с.453–459.

8. Ткаченко А.А., Букин Г.В. Растворение и рост кристаллов берилла в расплавах на основе V_2O_5 . – В кн.: Исследования по экспериментальной минералогии. Новосибирск: Изд-ние ИГиГ СО АН СССР, 1978, с.54–58.

9. Фотиев А.А., Волков В.Л., Капусткин В.К. Оксидные ванадиевые бронзы. – М.: Наука, 1978. – 176 с.

10. Suito H., Gaskell D.R. The thermodynamics of Melts in the Sistem VO_2 - V_2O_5 . – Metallurgical Transactions, 1971, v.2, N 12, p.3299–3303.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

УДК 543.422.5:546.19

В.И.Богданова

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В ЕГО СУЛЬФИДАХ

Для анализа различных мышьяковых соединений нами испытывались и отработывались различные методики. При определении мышьяка из сравнительно больших навесок > 10 мг удовлетворительные результаты дают объемные методы — броматометрический, метод Фольгарда, иодометрический [3]. Последний более прост в исполнении, но требует, чтобы анализ неизвестного и эталонного образцов проводился при одинаковой освещенности (при отсутствии прямых солнечных лучей). Недостатком указанных методов является малая специфичность. Поэтому для устранения влияния сопутствующих компонентов приходится проводить предварительное отделение мышьяка отгонкой, экстракцией или каким-нибудь другим приёмом. С уменьшением величины навески ошибка объемного определения увеличивается из-за малой чувствительности метода.

Высокочувствительным является метод атомно-абсорбционного определения мышьяка. Мы использовали его для ориентировочной оценки мышьяка в растворе. Без сложной аппаратуры быстро и просто можно определить содержание мышьяка (0,5–3 мкг) в растворе и газовой фазе методом Гутцейта [3]. Но ни атомная абсорбция, ни

метод Гундейта не могут быть использованы для точных определений малых содержаний мышьяка.

Наиболее подходящим способом, позволяющим проводить определение из микронавесок и с достаточной точностью, с нашей точки зрения, является спектрофотометрический метод по определению оптической плотности мышьяково-молибденовой сини. Этому методу было уделено основное внимание. Недостатком его является сравнительно малая специфичность. Поэтому в сложных объектах проводят предварительное отделение основы отгонкой, экстракцией и т.д. Ранее [1,2] нам удалось отработать методики спектрофотометрического определения мышьяка (из навесок > 5 мг) в присутствии соизмеримых количеств серебра, ртути, железа без отделения этих элементов путем использования тех или иных приемов по ходу анализа.

Для перехода к определению мышьяка в сложных объектах из малых навесок (< 5 мг) необходимо было прежде всего отработать методику определения (с высокой точностью) мышьяка при минимальном количестве мешающих компонентов, а именно в As_xS_y . Основное содержание работы касается именно этого случая. За основу была взята методика [1]*. Оказалось, что при малых навесках воспроизводимость стала хуже. Специальными исследованиями было установлено, что ряд факторов, мало сказывавшихся при больших навесках, стал весьма существенным в данном случае. К ним можно отнести: 1) температуру и время нагревания при образовании мышьяково-молибденовой сини; 2) степень удаления нитратов; 3) степень разрушения перманганата; 4) чистоту реактивов, в частности чистоту серной кислоты.

Для уменьшения влияния этих факторов было предпринято следующее:

1) сконструирована баня. Она состояла из собственно бани и специально изготовленной крышки. В крышке было сделано 10 отверстий по размеру используемых колб. Вблизи каждого отверстия на металлической стойке укреплен деревянный держатель (в простейшем случае бельевые прищепки), который позволяет зажать реакционную колбу за её горлышко на фиксированной высоте. Для того, чтобы установить все колбы на одном уровне, используется специальный

* Следует иметь в виду, что в методике [1] допущена опечатка: написано 0,015%-ный гидразин, следует читать 0,15%-ный.

поддон выбранной высоты. Крышка с прикрепленными реакционными колбочками переносится на кипящую баню (уровень воды в бане поддерживается постоянным). Через 15 мин. крышка со всеми колбочками снимается и ставится на баню с водой для охлаждения. Таким образом, все реакционные колбочки нагреваются строго определенное время и при строго одинаковой температуре, так как находятся на одинаковой высоте и не касаются ни дна, ни стенок бани, температура которых отличается от температуры воды. Зажимы позволяют опускать колбы в жидкость (как при нагревании, так и при охлаждении) на любую высоту, не допуская их опрокидывания. Кроме того одновременное погружение всех колб в охлаждаемую и нагреваемую баню экономит время;

2) для лучшего удаления нитратов продолжительность нагрева после появления паров SO_3 увеличили до 1,5 мин. (операция повторяется трижды);

3) для гарантированного разрушения всего перманганата добавляли гидразин до обесцвечивания раствора и плюс ещё 2-3 капли избытка;

4) использовали серную кислоту марки ОСЧ и парамолибдат аммония марки ХЧ.

При переходе к меньшим навескам увеличивается ошибка взвешивания. В связи с этим взвешивание проводили на весах, обеспечивающих шестой знак (весы Mettler) и отремились выполнять анализ мышьяка и серы из одной навески.

Ход анализа

На весах, обеспечивающих шестой знак, берут навеску As_xS_y , равную 1-5 мг. Помещают в стакан на 50 мл, добавляют 3 мл концентрированной HNO_3 и три капли брома. Оставляют стоять на холоде 10 мин., затем нагревают до полного разложения и полного обесцвечивания раствора. Полученный раствор переносят* в колбу на 25 мл и доводят объем водой до метки. Для определения мышьяка берут аликвоту 10 мл (остальное используют для определения серы), добавляют 1 мл концентрированной H_2SO_4 и нагревают до появле-

* Если определяют только мышьяк, то деление раствора на части не проводят.

ния паров SO_2 и еще 1,5 мин.; охлаждают, обмывают небольшим количеством воды и операцию отщелачивания повторяют еще дважды. Раствор переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют воды до 50 мл, 1 каплю 0,05% -ного фенолфталеина и аммиака (1:1), до появления розовой окраски. Доводят водой до метки. В этом "промежуточном" растворе должно быть 200-900 мкг As (из расчета, чтобы в аликвоту для фотометрирования 5-25 мл попадало 30-45 мкг As)^{*}.

Из полученного раствора в колбы (с длинным и узким горлышком) на 50 мл берут по 2 аликвоты (объемом не менее 5 мл) и добавляют воды до 25 мл. Затем добавляют 1 каплю KMnO_4 (0,05N). Колбы тщательно обмывают небольшим количеством воды (чтобы не осталось на стенках остатков раствора KMnO_4). Затем добавляют по каплям 0,15%-ный раствор гидразина до обесцвечивания раствора и еще дополнительно 2-3 капли; затем 6 мл (пипеткой) заранее (в этот же день) приготовленной смеси 2:4 гидразина (0,15%) и молибдата аммония (12,5 г парамолибдата аммония марки Х.Ч на литр 6,5 N H_2SO_4). Прикрепляют все колбочки с подготовленными растворами к крышке водяной бани и ставят на кипящую баню на 15 мин. Охлаждают, доводят водой до метки и фотометрируют на VSU-2P при $\lambda = 840$ нм в кювете с $l = 50$ мм. Одновременно в тех же условиях проводят анализ эталонного образца, по которому ведут расчет в анализируемой пробе.

В качестве примера определения мышьяка по отработанной методике приводится таблица, в которой представлены данные, полученные путем сравнения с эталонным образцом, проведенным через весь ход анализа (вариант I).

Ранее отмечалось [1], что при использовании калибровочных кривых (вариант 2) получались большие ошибки, чем в случае расчета по эталонам, проведенным в тех же условиях, что и анализируемая проба. Однако в последнем случае труднее заметить систематические ошибки, которые, несмотря на применение эталона, могут вносить погрешности более высокие, чем ожидается. В связи с этим для контроля хода анализа использовали следующий прием: для каждой пробы рассчитывали коэффициенты молярного поглощения ϵ

^{*} Если мышьяка больше, то необходимо либо увеличить объем "промежуточного" раствора, либо сделать дополнительное разведение раствора перед приготовлением "промежуточного" раствора.

Результаты определения мышьяка в различных As_xS_y
из навесок 3–5 мг (доверительная вероятность, 0,95)

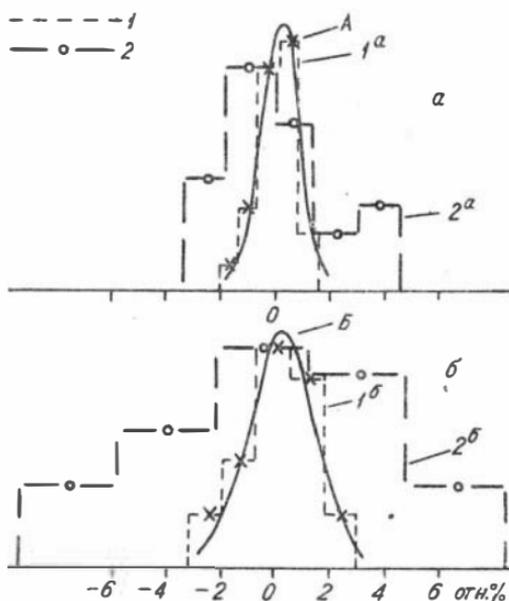
Номер образ-ца	Число опре-делений	Найдено, абс. %	Отклонение	
			абс. %	отн. %
202	2	43,06	$\pm 0,36$	0,84
201	4	43,15	$\pm 0,25$	0,58
204	4	43,25	$\pm 0,25$	0,58
205	2	43,65	$\pm 0,36$	0,82
206	5	44,07	$\pm 0,23$	0,52
203	6	44,14	$\pm 0,20$	0,45

(равного оптической плотности, соответствующей концентрации мышьяка, равной 1 молл/л, измеренной в кювете длиной 10 мм) мышьяково-молибденовой сини и сравнивали их между собой. Коэффициент молярного поглощения является универсальной величиной, зависящей лишь от количества образующейся мышьяково-молибденовой сини и длины волны (λ) [4], т.е. величиной, колебания которой в конечном счете обусловлены любыми отклонениями в ходе анализа. Целесообразность этого приема можно проиллюстрировать следующим примером, наблюдавшимся в нашей практике: методика определения мышьяка в виде сини давала в течение долгого времени отклонение отдельного определения от среднего ~ 2 отн.%. Тем не менее, при анализах, проведенных с 25 августа по 13 сентября, погрешность увеличилась до 3 отн. % (хотя и оставалась в пределах допустимых). Сравнивая коэффициенты ϵ для анализов, выполненных в разное время, установили, что обычно он находился в пределах $248-270 \cdot 10^2$, а в упомянутый стрезок времени — $160-193 \cdot 10^2$. Поскольку условия опытов не изменялись, то было предположено, что изменение ϵ связано со случайным изменением λ при фотометрировании. А это должно было автоматически увеличить разброс данных (так как обычно используемая для измерения длина волны = 840 нм (соответствует максимуму на кривой зависимости оптической плотности от длины волны). Действительно, при установлении λ на спектрофотометре легко ошибиться и установить 880 вместо 840 нм. Это предположение было проверено на стандартах, и действительно, при $\lambda = 880$ нм коэффициент молярного поглощения упал до $173 \cdot 10^2$ вмес-

то $261 \cdot 10^2$. При этом ошибка измерения оптической плотности при 880 нм оказалась заметно выше, чем при 840 нм.

Была проведена сравнительная оценка точности двух вариантов: 1-го варианта, когда расчет содержания мышьяка проводили по эталону, проведенному через весь ход анализа, и 2-го варианта, когда мышьяк рассчитывали по калибровочной кривой, снятой однажды. Для этого были рассчитаны средние: для варианта 1 путем деления всех найденных процентов на число навесок, а для варианта 2 — путем деления всех найденных коэффициентов молярного поглощения на то же число навесок. Затем определяли отклонения от среднего и по ним строили гистограммы (рис.).

Причем на гистограмме (а) приведены результаты, полученные одним и тем же химиком, а на гистограмме (б) несколькими. Из рисунка видно, что в случае варианта 2 отклонения заметно выше по сравнению с вариантом 1; на гистограмме 2а в области высоких значений оптических плотностей имеется сравнительно узкая область, отделенная от остальной части провалом^{*}. Можно предположить, что подоб-



Распределение частот при варианте 1 (гистограммы 1^а и 1^б) и при варианте 2 (гистограммы 2^а и 2^б) при определении мышьяка в виде сини одним химиком (а) и несколькими (б). Сплошные кривые А и Б (соответственно с $\sigma = 0,7$ и $1,2\%$ отн.) — теоретические

^{*} Следует отметить, что использование коэффициента молярного поглощения позволяет построить подобную гистограмму для образцов с различным содержанием мышьяка. На такой гистограмме упомянутый провал выражен более резко.

ный ход гистограммы связан с систематической ошибкой, обусловленной некоторым фактором, приводящим к занижению результатов. Таким фактором могут быть нитрат-ионы, незначительное количество которых не влияет на результаты анализа, что приводит к своему собственному узкому распределению и наличию провала. Дальнейшее увеличение количеств нитрат-ионов ведет к заметному занижению оптической плотности.

При увеличении случайной ошибки указанная выше систематическая ошибка уже не выявляется (гистограмма, 2б).

Определение мышьяка по варианту I, т.е. по эталону, прошедшему через такой же ход анализа, что и анализируемая проба, должно устранить в существенной мере систематическую ошибку. Это должно привести к снижению погрешности определения мышьяка и к лучшему подчинению результатов нормальному распределению (см. рисунок). Последнее позволяет применить статистическую обработку результатов, полученных по предлагаемой методике и дать с достаточной степенью точности результаты для определения незначительных различий по содержанию мышьяка в серии однотипных образцов (см. таблицу).

Выводы

Для характеристики хода анализа предлагается использование коэффициента молярного поглощения.

Установлены параметры, влияние которых резко увеличивается при переходе к определению мышьяка в виде мышьяково-молибденовой гетерополикислоты из малых навесок. Даны способы устранения этого влияния.

Показано, что при определении мышьяка по эталону, проведенному одновременно с анализируемой пробой, получаются более точные, лучше подчиняющиеся нормальному закону распределения результаты, чем при расчете содержаний мышьяка по калибровочной кривой, снятой однажды.

Литература

Г. Богданова В.И., Грешнева Л.Л., Сердобинцева Т.И. Спектрофотометрическое определение мышьяка в виде мышьяково-молибде-

новой сини в присутствии серебра. - В кн.: Исследования по экспериментальной минералогии. Новосибирск: Изд-ние ИГиГ СО АН СССР, 1978, с. IIO-II6.

2. Богданова В.И., Предеина Л.Л., Галай Т.И. К вопросу анализа соединений, содержащих серу. - Там же, с.28-36.

3. Гилленбранд В.Ф. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу.-М.: Госхимиздат, 1967. - IOI6 с.

4. Пешкова В.И., Громова М.И. Практическое руководство по спектрометрии и калориметрии. - М.: Изд-во МГУ, 1961. - 228 с.

УДК 548.3

А.М.Дорошев, Г.Н.Кузнецов

УТОЧНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ

В минералогических и петрологических исследованиях все шире применяются расчеты параметров элементарной ячейки кристаллов. Помимо диагностических целей это дает основную информацию о характере и величине изоморфных замещений в кристаллических веществах, степени упорядоченности и пр.

При определении размеров элементарной ячейки по рентгенограммам от поликристаллических образцов используется два подхода.

В первом случае измеряется количество рефлексов, равное числу определяемых параметров. Оценка погрешностей выполняется на основе погрешностей определения углов, которые в свою очередь оцениваются по их воспроизводимости. Точность определения параметров при этом невысока, однако метод отличается экспрессностью и с успехом применяется при диагностике фаз.

Другой подход заключается в измерении как можно большего числа рефлексов и последующем вычислении параметров методом наименьших квадратов. Помимо очевидного повышения точности такой подход позволяет получить объективные оценки погрешностей.

Процедура расчета параметров путем минимизации среднеквад-

ратичных отклонений величин $1/d^2$ или $\sin^2\theta$ подробно описана в ряде работ [2-4]. В последнее время появился ряд отечественных публикаций о реализации машинных программ по вычислению параметров этим методом. Однако из-за того, что минимизируются, как правило, суммы квадратов отклонений не измеряемых величин - 2θ при дифрактометрической съемке или L при съемке дебаеграмм, а их функции, получаемые значения не являются наилучшей в статистическом смысле оценкой параметров. Поэтому представляется полезным рассмотреть алгоритм вычисления параметров путем минимизации квадратов отклонений непосредственно измеряемых величин (2θ или L).

Расчет параметров

Минимизируемая сумма квадратов в данном случае выразится в виде

$$\sum_1^n (2\theta_{i \text{ экс}} - 2\theta_{i \text{ теор}})^2 = \min$$

при дифрактометрической съемке и

$$\sum_1^n (L_{i \text{ экс}} - L_{i \text{ теор}})^2 = \min$$

при съемке дебаеграмм.

Таблица I

Коэффициент N_{ik} в уравнениях (I) и (2)

Сингония	N_{11}	N_{12}	N_{13}	N_{14}	N_{15}	N_{16}
Триклинная	h_i^2	k_i^2	l_i^2	$2h_i k_i$	$2h_i l_i$	$2k_i l_i$
Моноклинная	h_i^2	k_i^2	l_i^2	$2h_i l_i$		
Ромбическая	h_i^2	k_i^2	l_i^2			
Гексагональная и тригональная	$h_i^2 + h_i k_i + k_i^2$	l_i^2				
Тетрагональная	$h_i^2 + k_i^2$	l_i^2				
Кубическая	$h_i^2 + k_i^2 + l_i^2$					

В общем случае связь между величинами 2θ или L и парамет-

рамм решетки для i -того рефлекса выражается в форме

$$2\theta_i = \frac{360}{\pi} \arcsin \frac{\lambda}{2} \sqrt{\sum_k A_k N_{ik}} \quad (1),$$

$$L_i = 2R \arcsin \frac{\lambda}{2} \sqrt{\sum_k A_k N_{ik}} \quad (2),$$

где R - радиус камеры при съемке дебаеграмм, величины N_{ik} и A_k определены в таблицах 1 и 2.

Поскольку уравнения (1) и (2) нелинейны по отношению к параметрам решетки, для расчета величин A_k методом наименьших квадратов необходима процедура линеаризации. Из возможных способов линеаризации следует две схемы расчета параметров методом наименьших квадратов. Линеаризация может осуществляться разложением в ряд Тейлора правых частей уравнений (1) и (2) либо в точке A (a, \dots, γ) - (схема I), либо в точке A^* (A, \dots, F) - (схема II), где a, \dots, γ - приближенные значения прямых и A, \dots, F - приближенные значения обратных параметров решетки. Соответственно, при применении процедуры обработки данных методом наименьших квадратов вычисляются поправки $\Delta a, \dots, \Delta \gamma$ или $\Delta A, \dots, \Delta F$.

Обозначая через φ правую часть уравнений (1) и (2) и исключая при разложении члены с производными высших порядков, получим для i -того измерения (для триклинной сингонии)

$$\varphi_{i \text{ экс}} = \varphi_i |_{(A; A^*)} + \frac{\partial \varphi}{\partial t_1} |_{(A; A^*)} \Delta t_1 + \dots + \frac{\partial \varphi}{\partial t_6} |_{(A; A^*)} \Delta t_6 \quad (3)$$

где t_1, \dots, t_6 - a, \dots, γ - прямые (схема I) или A, B, \dots, F - обратные (схема II) параметры решетки; значения производных и $\varphi_i |_{(A; A^*)}$ рассчитываются в точке A (схема I) или в точке A^* (схема II).

Переносим $\varphi_i |_{(A; A^*)}$ в левую часть и обозначая

$$\Delta \varphi_i = \varphi_{i \text{ экс}} - \varphi_i |_{(A; A^*)}$$

получим систему линейных относительно Δt уравнений

$$\Delta \varphi_1 = \frac{\partial \varphi_1}{\partial t_1} |_{(A; A^*)} \Delta t_1 + \dots + \frac{\partial \varphi_1}{\partial t_6} |_{(A; A^*)} \Delta t_6 \quad (4)$$

⋮

$$\Delta \varphi_n = \frac{\partial \varphi_n}{\partial t_1} |_{(A; A^*)} \Delta t_1 + \dots + \frac{\partial \varphi_n}{\partial t_6} |_{(A; A^*)} \Delta t_6$$

Таблица 2

Коэффициент A_k в уравнениях (1) и (2)

Сингония	A_k	A	B	C	D	E	F
Триклинная*		$\frac{\sin^2 \alpha}{N a^2}$	$\frac{\sin^2 \beta}{N b^2}$	$\frac{\sin^2 \gamma}{N c^2}$	$\frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \alpha}{N bc}$	$\frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{N ac}$	$\frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{N ab}$
Моноклинная		$\frac{1}{a^2 \sin^2 \beta}$	$\frac{1}{b^2}$	$\frac{1}{c^2 \sin^2 \beta}$		$\frac{-\cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$	
Ромбическая		$\frac{1}{a^2}$	$\frac{1}{b^2}$	$\frac{1}{c^2}$			
Гексагональная и тригональная		$\frac{4}{3 a^2}$		$\frac{1}{c^2}$			
Тетрагональная		$\frac{1}{a^2}$		$\frac{1}{c^2}$			
Кубическая		$\frac{1}{a^2}$					

* В таблицах 2-6 приняты следующие обозначения [5].

$$N = 1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma ; W = ABC + 2DEF - AD^2 - BE^2 - CF^2 ;$$

$$X = BC - D^2 ; Y = AC - E^2 ; Z = AB - F^2 ; H = EF - AD ; K = DF - BE ; L = DE - CF .$$

Вычисление параметров решетки через Ак

Сингония	Параметр	a_0^2	b_0^2	c_0^2	$\cos^2\alpha$	$\cos^2\beta$	$\cos^2\gamma$	V^2
Триклинная	$\frac{X}{W}$	$\frac{Y}{W}$	$\frac{Z}{W}$	$\frac{H^2}{YZ}$	$\frac{K^2}{XZ}$	$\frac{L^2}{XY}$	$\frac{1}{W}$	
Моноклинная	$\frac{C}{AC-E^2}$	$\frac{1}{B}$	$\frac{A}{AC-E^2}$		$\frac{E^2}{AC}$		$\frac{1}{B(AC-E^2)}$	
Ромбическая	$\frac{1}{A}$	$\frac{1}{B}$	$\frac{1}{C}$				$\frac{1}{ABC}$	
Гексагональная и тригональная	$\frac{4}{3A}$		$\frac{1}{C}$				$\frac{4}{3A^2C}$	
Тетрагональная	$\frac{1}{A}$		$\frac{1}{C}$				$\frac{1}{A^2C}$	
Кубическая	$\frac{1}{A}$						$\frac{1}{A^3}$	

В матричной форме эта система запишется в виде

$$\Phi = UT$$

(4a)

где Φ и T - векторы-столбцы

$$\Phi = \begin{bmatrix} \Delta \Phi_1 \\ \vdots \\ \Delta \Phi_n \end{bmatrix} \quad \text{и} \quad T = \begin{bmatrix} \Delta t_1 \\ \vdots \\ \Delta t_6 \end{bmatrix}$$

U - матрица порядка $(n, 6)$

$$U = \begin{bmatrix} \frac{\partial \Phi_1}{\partial t_1} & \dots & \frac{\partial \Phi_1}{\partial t_6} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial \Phi_n}{\partial t_1} & \dots & \frac{\partial \Phi_n}{\partial t_6} \end{bmatrix}$$

элементами матрицы U в схеме I будут частные производные

$$U_{ik} = \left. \frac{\partial \Phi_i}{\partial \alpha_k} \right|_A$$

Значения U_{ik} для кристаллов всех сингоний приведены в таблице 4.

Гораздо проще выражения для U_{ik} при расчете параметров по схеме II:

Элементы матриц U и U* при расчете параметров по схеме I

При дифрактометрической съемке

$$u_{ik} = \frac{\partial \Phi_i}{\partial a_k} = \frac{180\lambda^2}{\pi} \frac{V_i Z_i}{\sin 2\theta_i}; \quad u_{ik}^* = \frac{V_i Z_i}{\sin 2\theta_i}$$

При съемке дебаеграмм

$$u_{ik} = \frac{\partial \Phi_i}{\partial a_k} = R\lambda^2 \frac{V_i Z_i}{\sin 2\theta_i}; \quad u_{ik}^* = \frac{V_i Z_i}{\sin 2\theta_i}$$

Тригональная сингония

$\partial \Phi_i / \partial a_k$	V_i	Z_i
$\partial \Phi_i / \partial a$	$-\frac{h_i}{a}$	$h_i A + l_i E + k_i F$
$\partial \Phi_i / \partial b$	$-\frac{k_i}{b}$	$k_i B + l_i D + h_i F$
$\partial \Phi_i / \partial c$	$-\frac{l_i}{c}$	$l_i C + k_i D + h_i E$
$\partial \Phi_i / \partial \alpha$	$\frac{\sin \alpha}{N}$	$\frac{h_i^2 \cos \alpha}{a^2} + \frac{k_i l_i}{bc} - \frac{h_i l_i \cos \gamma}{ac} - \frac{h_i k_i \cos \beta}{ab} + \frac{4NbcD \sin^2 \theta_i}{2}$
$\partial \Phi_i / \partial \beta$	$\frac{\sin \beta}{N}$	$\frac{k_i^2 \cos \beta}{b^2} - \frac{k_i l_i \cos \gamma}{bc} + \frac{h_i l_i}{ac} - \frac{h_i k_i \cos \alpha}{ab} + \frac{4NacE \sin^2 \theta_i}{2}$
$\partial \Phi_i / \partial \gamma$	$\frac{\sin \gamma}{N}$	$\frac{l_i^2 \cos \gamma}{c^2} - \frac{k_i l_i \cos \beta}{bc} - \frac{h_i l_i \cos \alpha}{ac} + \frac{h_i k_i}{ab} + \frac{4NabF \sin^2 \theta_i}{2}$

Моноклиническая сингония

$\partial \Phi_i / \partial a_k$	V_i	Z_i
$\partial \Phi_i / \partial a$	$-\frac{h_i}{a}$	$h_i A + l_i E$
$\partial \Phi_i / \partial b$	$-\frac{k_i}{b}$	B
$\partial \Phi_i / \partial c$	$-\frac{l_i}{c}$	$l_i C + h_i E$
$\partial \Phi_i / \partial \beta$	$-\frac{1}{\sin \beta}$	$\cos \beta (h_i^2 A + l_i^2 C + h_i l_i E) + \frac{h_i l_i E}{\cos \beta}$

Ромбическая сингония

$\partial \Phi_i / \partial a_k$	V_i	Z_i
$\partial \Phi_i / \partial a$	$-\frac{h_i^2}{a^3}$	
$\partial \Phi_i / \partial b$	$-\frac{k_i^2}{b^3}$	
$\partial \Phi_i / \partial c$	$-\frac{l_i^2}{c^3}$	

Гексагональная сингония

$\partial \Phi_i / \partial a_k$	V_i	Z_i
$\partial \Phi_i / \partial a$	$-\frac{4(h_i^2 + k_i^2 + h_i k_i)}{3a^3}$	
$\partial \Phi_i / \partial c$	$-\frac{l_i^2}{c^3}$	

Тетрагональная сингония

$\partial \Phi_i / \partial a_k$	V_i	Z_i
$\partial \Phi_i / \partial a$	$-\frac{(h_i^2 + k_i^2)}{a^3}$	
$\partial \Phi_i / \partial c$	$-\frac{l_i^2}{c^3}$	

Кубическая сингония:

$$V_i Z_i = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{a^3}$$

$$u_{ik} = \left. \frac{\partial \varphi}{\partial A_k} \right|_{A^*}$$

Соответственно, при дифрактометрической съемке

$$u_{ik} = \frac{90\lambda^2}{\pi} \frac{N_{ik}}{\sin 2\theta_i}$$

и при съемке дебаеграмм

$$u_{ik} = \frac{R\lambda^2}{2} \frac{N_{ik}}{\sin 2\theta_i}$$

При числе измерений больше числа определяемых параметров система уравнений (4, 4а) будет переопределенной, что позволяет применить к ней процедуру метода наименьших квадратов. Система "нормальных" уравнений получается обычным для этого метода способом:

$$(U^T U) T = U^T \varphi. \quad (5)$$

Решение системы уравнений (5) запишется в виде:

$$T = (U^T U)^{-1} U^T \varphi \quad (6)$$

Естественно, получение решения системы уравнений (5) с наперед заданной точностью требует процесса итерации.

Если удастся оценить индивидуальные веса измерений, например, из их воспроизводимости, можно ввести матрицу весов G_{φ} . Решением тогда будет

$$T = (U^T G_{\varphi} U)^{-1} U^T G_{\varphi} \varphi. \quad (6a)$$

Вычисление существенно упрощается, если из матриц U и G_{φ} вывести общий множитель $K = \frac{180\lambda^2}{\pi}$ или $K = R\lambda^2$ при расчете параметров по схеме I и множитель $K = \frac{90\lambda^2}{\pi}$ или $K = \frac{R\lambda^2}{2}$ при расчете параметров по схеме II. Тогда решение системы (5) запишется следующим образом:

$$T = \frac{1}{K} (U^{*T} G_{\varphi} U^*)^{-1} U^{*T} G_{\varphi} \varphi. \quad (7)$$

Элементы матрицы U^* для схемы I приведены в таблице 4. Для схемы II элементы матрицы U^* просты:

$$u_{ik} = \frac{N_{ik}}{\sin 2\theta_i}.$$

Оценка погрешностей

Ковариационная матрица прямых параметров при вычислениях по схеме I имеет следующий вид:

$$C = \sigma_{(2\theta; \lambda)}^2 (U^T G_{\varphi} U)^{-1} \quad (8)$$

или, при вынесении из матриц U и U^T общего множителя K ,

$$C = \sigma_{(2\theta; L)}^2 \frac{1}{K^2} (U^{*T} G_{\varphi} U^*)^{-1} \quad (8a)$$

где $\sigma_{(2\theta; L)}^2$ для $(n+1)$ -ой итерации равно

$$\sigma_{(2\theta; L)}^2 = \frac{\varphi_{(n+1)}^T \varphi_{(n+1)}}{N-r} = \frac{\varphi_n^T \varphi_n - K T_{(n+1)}^T U^{*T} \varphi_n}{N-r}$$

где N - число используемых для расчета рефлексов, r - число определяемых параметров.

Диагональные элементы матрицы C суть дисперсии $s_{kk} = \sigma^2(a_k)$. Параметры решетки, вычисляемые по схеме II, заданы в неявном виде и для кристаллов триклинной и моноклинной сингоний взаимозависимы. Поэтому для получения ковариационной матрицы прямых параметров решетки в этом случае требуется операция линейного преобразования переменных [I]. Ковариационная матрица прямых параметров в схеме II запишется следующим образом:

$$S = \sigma_{(2\theta; L)}^2 P (U^T G_{\varphi} U)^{-1} P^T \quad (9)$$

или

$$S = \sigma_{(2\theta; L)}^2 \frac{1}{K^2} P (U^{*T} G_{\varphi} U^*)^{-1} P^T, \quad (9a)$$

где - якобиан линейного преобразования

$$P = \begin{vmatrix} \frac{\partial a}{\partial A} & \frac{\partial a}{\partial B} & \dots & \frac{\partial a}{\partial F} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial \gamma}{\partial A} & \dots & \dots & \frac{\partial \gamma}{\partial F} \end{vmatrix}.$$

Значения частных производных, входящих в якобиан P , для кристаллов триклинной и моноклинной сингоний приведены в таблице 5.

Диагональные элементы матрицы S есть дисперсии $s_{kk} = \sigma^2(a_k)$. Дисперсия объема определяется следующим образом:

$$\sigma^2(V) = \sigma_{(2\theta; L)}^2 R (U^T G_{\varphi} U)^{-1} R^T \quad (10)$$

или

$$\sigma^2(V) = \sigma_{(2\theta; L)}^2 \frac{1}{K^2} R (U^{*T} G_{\varphi} U^*)^{-1} R^T, \quad (10a)$$

где R - вектор-строка частных производных $\frac{\partial V}{\partial a_k}$ в схеме I и $\frac{\partial V}{\partial A_k}$ в схеме II. Значения $\frac{\partial V}{\partial a_k}$ и $\frac{\partial V}{\partial A_k}$ приведены в таблице 6.

По предложенному алгоритму нами реализована программа уточнения параметров ячейки для кристаллов всех сингоний. Программа написана на языке "Аналитик" для ЭВМ "МИР-2". По программе вычисляются уточненные параметры и объем элементарной ячейки, а также их среднеквадратичные отклонения. Алгоритм характеризуется

Частные производные $\partial a_i / \partial A_k$
Триклинная сингония

$\partial a_i / \partial A_k$ \ A_k		A	B	C	D	E	F
$\frac{\partial a}{\partial A_k}$	$-\frac{a^3}{2} x$	1	$\frac{L^2}{X^2}$	$\frac{K^2}{X^2}$	$\frac{2KL}{X^2}$	$\frac{2K}{X}$	$\frac{2L}{X}$
$\frac{\partial b}{\partial A_k}$	$-\frac{b^3}{2} x$	$\frac{L^2}{Y^2}$	1	$\frac{H^2}{Y^2}$	$\frac{2H}{Y}$	$\frac{2HL}{Y^2}$	$\frac{2L}{Y}$
$\frac{\partial c}{\partial A_k}$	$-\frac{c^3}{2} x$	$\frac{K^2}{Z^2}$	$\frac{H^2}{Z^2}$	1	$\frac{2H}{Z}$	$\frac{2K}{Z}$	$\frac{2HK}{Z^2}$
$\frac{\partial \alpha}{\partial A_k}$	$\frac{A}{\sin \alpha \sqrt{YZ}} x$	$\frac{AKL+EFW}{2AYZ}$	$\frac{H}{2Z}$	$\frac{H}{2Y}$	1	$\frac{L}{Y}$	$\frac{K}{Z}$
$\frac{\partial \beta}{\partial A_k}$	$\frac{B}{\sin \beta \sqrt{XZ}} x$	$\frac{K}{2Z}$	$\frac{BHL+DFW}{2BXZ}$	$\frac{K}{2X}$	$\frac{L}{X}$	1	$\frac{H}{X}$
$\frac{\partial \gamma}{\partial A_k}$	$\frac{C}{\sin \gamma \sqrt{XY}} x$	$\frac{L}{2Y}$	$\frac{L}{2X}$	$\frac{CHK+DEW}{2CXY}$	$\frac{K}{X}$	$\frac{H}{Y}$	1

Моноклиная сингония

$\partial a_i / \partial A_k$ \ A_k		A	B	C	E
$\frac{\partial a}{\partial A_k}$	$-\frac{a^3}{2} x$	1	0	$\frac{E^2}{C^2}$	$\frac{2E}{C}$
$\frac{\partial b}{\partial A_k}$	$-\frac{b^3}{2} x$	0	1	0	0
$\frac{\partial c}{\partial A_k}$	$-\frac{c^3}{2} x$	$\frac{E^2}{A^2}$	0	1	$\frac{2E}{A}$
$\frac{\partial \beta}{\partial A_k}$	$-\frac{1}{AC-E^2} x$	$-\frac{E}{2A}$	0	$-\frac{E}{2C}$	1

хорошей сходимостью. При достаточно произвольном выборе начальных условий требуется не более трех-пяти итераций для получения значений параметров с любой наперед заданной точностью вычислений.

Элементы матрицы R
(частные производные $\frac{\partial V}{\partial a_k}$ в схеме I)

Сингония	$\frac{\partial V}{\partial a_k}$	$\frac{\partial V}{\partial a}$	$\frac{\partial V}{\partial b}$	$\frac{\partial V}{\partial c}$	$\frac{\partial V}{\partial \alpha}$	$\frac{\partial V}{\partial \beta}$	$\frac{\partial V}{\partial \gamma}$
Триклинная	$v \times$	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{b}$	$\frac{1}{c}$	$bcD\sin\alpha$	$acE\sin\beta$	$abF\sin\gamma$
Моноклинная	$v \times$	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{b}$	$\frac{1}{c}$		$\frac{1}{\operatorname{tg}\beta}$	
Ромбическая	$v \times$	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{b}$	$\frac{1}{c}$			
Гексагональная и тригональная	$v \times$	$\frac{2}{a}$		$\frac{1}{c}$			
Тетрагональная	$v \times$	$\frac{2}{a}$		$\frac{1}{c}$			
Кубическая	$v \times$	$\frac{3}{a}$					

Частные производные $\frac{\partial V}{\partial A_k}$ (схема II)

Сингония	$\frac{\partial V}{\partial a_k}$	$\frac{\partial V}{\partial A}$	$\frac{\partial V}{\partial B}$	$\frac{\partial V}{\partial C}$	$\frac{\partial V}{\partial D}$	$\frac{\partial V}{\partial E}$	$\frac{\partial V}{\partial F}$
Триклинная	$-\frac{v^3}{2} x$	X	Y	Z	2H	2K	2L
Моноклинная	$-\frac{v^3}{2} x$	BC	$\Delta C - B^2$	AB		-2BE	
Ромбическая	$-\frac{v^3}{2} x$	BC	AC	AB			
Гексагональная и триклинная	$-\frac{3}{8} v^3 x$	2AC		A^2			
Тетрагональная	$-\frac{v^3}{2} x$	2AC		A^2			
Кубическая	$-\frac{3}{2} v^3 x$	A^2					

Литература

1. Брант Э. Статистические методы анализа наблюдений. - М.: Мир, 1975. - 375 с.
2. Burnham C.W. Lattice constant refinement. - Carnegie

In.t. Wash. Year. Book, 1962, v.61, p.132-134.

3. Farinato R., Loreto L. A least-squares refinement of the crystal lattice constants and evaluation of their errors, using the direct unit cell. - Rend. Soc. Ital. miner. e petrol., 1975, v.31, N 2, p.487-500.

4. Langford J.I. The accuracy of cell dimensions determined by Cohen's method of least squares and the systematic indexing of powder data. - Journ. Appl. Cryst., 1973, v.6, N 1, pp.190-196

5. Visser J.W. Some calculation for powder patterns. - Journ. Appl. Cryst., 1969, v.2, N 1, p.142-143.

УДК 539.893+536.45

Г.Н.Кузнецов

ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА В ОБЛАСТЬ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Для изучения процессов, происходящих в недрах Земли, необходимы знания о поведении вещества в условиях высоких давлений и температур. В первую очередь интересны данные о плотности и сжимаемости твердых тел, из которых можно вычислить скорости звука в твердом теле и сопоставить эти скорости со скоростями сейсмических волн на различных глубинах в коре, мантии и ядре Земли, и таким образом получить сведения о состоянии и составе вещества Земли в этих условиях. Зависимость плотности (или объема) от давления и температуры называется обычно уравнением состояния. Дифференцируя уравнение состояния по объему, можно вычислить сжимаемость, а интегрированием - свободную энергию, из которой можно вычислить все термодинамические величины для данного вещества. Отсюда видна важность исследования уравнения состояния для физики высоких давлений и всех связанных с этой областью знаний наук. Эксперименты по изучению уравнения состояния, в которых измерены непосредственно объем и давление, известны для ограниченного количества веществ и для давлений, не превышающих

обычно 30–40 кбар (3–4 ГПа). Развитие экспериментальной техники позволило проводить рентгеноструктурные исследования и вычислить по их результатам объем элементарной ячейки до давлений в несколько сот кбар, но давление при этом приходится оценивать по экстраполяции какого-либо свойства некоторого эталонного тела – сопротивление манганита, положение линий флуоресценции рубина. Эксперименты по ударному сжатию позволяют вычислить одновременно и объем, и давление. Из таких экспериментальных данных можно получить зависимость объема от давления на нулевой изотерме (при $T = 0^\circ\text{K}$). Однако техника ударных экспериментов доступна далеко не всем, и многие вещества, интересные с точки зрения наук о Земле, не исследованы.

Теоретические исследования в области физики высоких давлений позволяют получить уравнение состояния вещества только в области предельно сверхвысоких давлений порядка 1000 Мбар. Для относительно невысоких давлений существуют несколько полумпирических уравнений состояния. Постоянные, входящие в эти уравнения, обычно подбирают методом наименьших квадратов по экспериментальным данным во всем доступном диапазоне. Однако число этих постоянных невелико, и их можно было бы получить из данных при нулевом давлении. Если подбирать их таким способом и сравнивать расчеты с опытом, то из уравнений с наименьшим количеством эмпирических констант следует признать наилучшим уравнение Мурнагана–Бэрча (М.Б.)

$$p = \frac{3}{2} K_0 \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{2/3} - \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{5/3} \right].$$

Для наук о Земле наиболее интересна промежуточная область давлений 0,1–10 Мбар. Поэтому если для какой-либо кристаллической фазы известно уравнение состояния при небольших давлениях, а при сверхвысоких можно построить теоретическое уравнение, то было бы заманчивым построить интерполяционное уравнение для этой промежуточной области. Будем считать, что любое описание поведения вещества должно удовлетворять следующим требованиям:

- 1) соответствовать возможным теоретическим моделям в области их применимости;
- 2) совпадать с имеющимися экспериментальными данными.

Будем рассматривать уравнение для нулевой изотермы. Поскольку теоретическое уравнение строится для сжатий порядка десятикратных, т.е. достаточно далеко от интересующей нас области, а

нас интересуют самые разнообразные, в том числе достаточно сложные вещества, целесообразно выбрать простую для вычисления модель. Наиболее подходящей является квантово-статистическая модель атома (КСМ) в виде, представленном в работах Калиткина и др. [1,2]. Уравнение состояния КСМ может быть аппроксимировано уравнением:

$$P = 0.30412 \cdot 10^8 \cdot Z^{10/3} \exp[-27.3233 (\sum_{l=1}^Z a_l x^{l-1} + 1)] - 0.5530 \cdot 10^6 Z^{8/3} \cdot \exp[-21.472 (\sum_{l=1}^{12} b_l x^{l-1} + 1)]$$

где $x = 0.0841535 \ln(Z \cdot V) - 0.2449865$; V - объем (см³/мол.)

Z - атомный номер.

$$\begin{aligned} a_1 &= -0.21756; & a_2 &= 0.936749; & a_3 &= 0.305432; & a_4 &= 0.127357; \\ a_5 &= -0.158219; & a_6 &= -0.122531; & a_7 &= 0.119936; & a_8 &= 0.093737; \\ a_9 &= -0.0658431; & a_{10} &= -0.0446806; & a_{11} &= 0.0162783; & a_{12} &= 0.00936745; \\ b_1 &= -0.227642; & b_2 &= 0.916334; & b_3 &= 0.339022; & b_4 &= 0.175607; \\ b_5 &= -0.226492; & b_6 &= -0.179851; & b_7 &= 0.209685; & b_8 &= 0.141431; \\ b_9 &= -0.127728; & b_{10} &= -0.0675999; & b_{11} &= 0.0331977; & b_{12} &= 0.014044. \end{aligned}$$

Для сложных веществ в этом приближении объем соединения является суммой объемов компонентов (при таких сжатиях эффекты, обусловленные химической связью, пренебрежимо малы).

Ниже излагается методика построения интерполяционного уравнения. Строится уравнение Мурнагана-Бэрча. Постоянные, входящие в это уравнение, вычисляются из данных опытов по измерению скорости ультразвука в монокристаллах, а также из опытов, где непосредственно измерялись объем и давление. Поскольку нас интересует нулевая изотерма, то необходим пересчет к $T = 0^\circ\text{K}$. Этот пересчет можно осуществить, используя модель твердого тела Дебая [3]. Затем вычисляем по уравнению М.Б. объем (V_B) на нулевой изотерме как функцию давления. При больших давлениях объем (V_T) как функцию давления вычисляем по КСМ. Объем по интерполяционному уравнению состояния будет представляться тогда со стороны малых давлений как разложение в ряд по степеням $V_0 - V_B$, где V_0 - объем при нулевом давлении, а со стороны больших давлений - как разложение в ряд по степеням V_T . В крайних точках должно быть полное совпадение с соответствующими уравнениями (вплоть до второй производной по давлению), а в точке стыковки должны быть непрерывными и гладкими функции, отвечающие объему, модулю упругости и коэффициенту Грюнайзена, что приводит к требованию равенства в этой точке объема и первых трех производных его по давлению с обеих сторон.

Экспериментальные данные часто не позволяют вычислить вторую производную от объема по давлению при $P = 0$ достаточно точно. В этом случае рекомендуется использовать уравнение Слэтера:

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

и термодинамическое значение постоянной Грюнрайзена:

$$\gamma = \frac{\alpha V}{\beta c_V},$$

где α - коэффициент термического объемного расширения, β - изотермический коэффициент объемной сжимаемости, c_V - удельная теплоемкость при постоянном объеме.

В некоторых работах [4,5] вместо указанного уравнения предлагается другое, так называемое уравнение Дугдала-Мак-Дональда, однако вывод его как в работе [4], так и в работе [5] не свободен от ошибок. Последовательное проведение расчетов по схеме, предложенной в работе [4], приводит также к формуле Слэтера.

Единственным существенным предположением при выводе этого уравнения является предположение об одинаковой зависимости всех мод колебаний кристаллической решетки от объема. Это то же самое предположение, которое мы принимаем, когда используем уравнение Ми-Грюнрайзена

$$P = P_0(V) + \gamma \frac{E_T}{V}$$

с одной постоянной Грюнрайзена. Здесь $P_0(V)$ - давление на нулевой изотерме, обусловленное изменением потенциальной энергии и нулевыми колебаниями решетки, E_T - часть внутренней энергии, обусловленная тепловыми колебаниями, зависящая от температуры и объема.

Это довольно смелое предположение, и оно не всегда может выполняться, но тогда и уравнение Ми-Грюнрайзена не должно выполняться. Однако обычно уравнение Ми-Грюнрайзена достаточно точно описывает данные. Кажущееся несоответствие коэффициента Грюнрайзена, вычисленного по формуле Слэтера, и его термодинамического значения может объясняться неточным определением экспериментальных термодинамических величин. Сопоставление входящих в этот коэффициент величин, взятых из разных источников, показывает, что вычисленная величина коэффициента Грюнрайзена может варьировать в пределах 30%. Таким образом, лучше иметь непосредственные данные по второй производной от объема по давлению, а используя данные по коэффициенту Грюнрайзена, нужно помнить об их ограниченной точности. Обсуждаемая методика была реализована в виде комплекса программ для ЭВМ "Мир-2", а затем опробована на нескольких ве-

ществах. Были построены кривые холодного сжатия, а для серебра и меди для сравнения с экспериментом были построены теоретические ударные адиабаты. Анализ этих кривых показал, что отклонения от опытных данных не превышают границы в данных различных авторов.

Литература

1. Калиткин Н.Н. Модель атома Томаса-Ферми с квантовыми и обменными поправками. - ЖЭТФ, 1960, т.38, вып.5, с.1534-1540.
2. Калиткин Н.Н., Говорухина И.А. Интерполяционные формулы холодного сжатия веществ. - ФТТ, 1965, т.7, вып.2, с.355-362.
3. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. - М.: Наука, 1978. - 791 с.
4. Райс М., Мак-Куин Р., Уолш Дж. Сжатие твердых тел сильными ударными волнами. - В кн.: Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях. М.: Мир, 1965, с.9-92.
5. Dugdale J.S., McDonald D. The thermal expansion of solids. - Phys. Rev., 1953, v.89, N 4, p.832-838.

УДК 620.179.13+620.22+531.71+549.672.1

И.А.Белицкий, Е.И.Ханженков

К МЕТОДИКЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ (20-1000°C) ДИЛАТОГРАФИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ МИНЕРАЛОВ НА ДЕРИВАТОГРАФЕ ОД-102 С

Изучение линейных (объемных) размеров образца при нагревании дает информацию о происходящих в нем структурных изменениях. Особенности теплового расширения-сжатия, кинетика и механизм твердофазных превращений типа $A_{ТВ} \rightleftharpoons B_{ТВ}$, $A_{ТВ} \rightarrow B_{ТВ} + C_{газ}$ в минералах представляет большой интерес для современной генетической минералогии. Так как форма дилатографических кривых (ТД, ДТД) определяется структурной индивидуальностью веществ, такие кривые могут использоваться в качестве необходимого дополнения к кривым ДТА при диагностике минералов. В некоторых случаях это особенно

важно в связи с тем, что теплоты твердофазных превращений малы, и стандартные методы термографии не эффективны.

Однако, несмотря на большие возможности и относительную простоту дилатографии, а также широкое распространение в минералогических лабораториях термоаналитических приборов типа венгерских дериватографов (ОД-102, ОД-103 и ОД-102 С), имеющих стандартную приставку для дилатографии, публикаций по высокотемпературной дилатографии минералов мало. Объясняется это главным образом двумя причинами: трудностью приготовления однородных образцов из твердых порошков и низкой чувствительностью стандартного дилатометра дериватографа.

Ранее [1], при исследовании структурных превращений в природных цеолитах в процессе нагревания, нами была разработана методика прессования образцов в стандартной пресс-форме с использованием фторопластовой пленки и прокладок. Методика исключала выход из строя пресс-формы при прессовании твердых порошков без добавления связующего и позволяла приготавливать однородные, прочные коаксиальные цилиндры для дилатации. Это существенно расширило круг изученных цеолитов [4], но требовало больших количеств вещества. В связи с тем, что при исследовании природных объектов количество минерала обычно ограничено, к тому же при дилатографическом изучении анизотропии расширения-сжатия в минералах требуются уже монокристаллы, необходимо было значительно повысить чувствительность дилатометра.

В дериватографах типа ОД-101 и ОД-103 [2] перемещение коромысла весов при изменении длины образца (в случае использования стандартной дилатографической приставки, входящей в комплект прибора) передается на фоторегистрирующее устройство световым лучом, проходящим через систему линз и зеркал. Поскольку ход коромысла весов остается неизменным и ограничен 2,5 мм, то максимальная чувствительность дилатометра такого типа к изменению длины образца — 2,5 мм на всю шкалу (25 мкм/деление шкалы или 12,5 мкм/мм шкалы). При такой чувствительности дилатометра исследование веществ с малым коэффициентом линейного расширения требует образцов большого линейного размера. Например, для отклонения линии ТД на 2 деления шкалы при нагревании до 1000°C вещества с коэффициентом линейного расширения $1 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ необходим образец с линейным размером 50 мм. Причем, если погреш-

ность отсчета по шкале принять равной $1/3$ деления, то погрешность измерения будет более $\pm 15\%$. Такие величины во многих случаях неприемлемы.

У дилатометра более поздней модели дериватографа ОД-102С чувствительность к изменению длины образца осталась прежней, но фоторегистрирующее устройство заменено на универсальный четырехканальный самописец. Механическое перемещение коромысла весов передается не световым лучом, а преобразуется в электрический сигнал. Для детектирования изменения длины образца используется дифференциальный трансформатор, который преобразует перемещение коромысла весов в электрический сигнал. Величина сигнала пропорциональна изменению длины образца. Такая схема позволяет существенно повысить чувствительность дериватографа с помощью внешних устройств, не изменяя конструкции прибора.

В качестве одного из простых, успешно использованных нами вариантов повышения чувствительности дериватографа было включение в его схему стандартного фотокомпенсационного усилителя типа ФП6/2, работающего в режиме усиления напряжения. Фотоусилитель подключался к выходу дифференциального трансформатора. Параллельно входу регистрирующего устройства включался магазин сопротивлений РЗЗ, изменяя сопротивление которого в пределах 900–30 Ом, можно было получить чувствительность 0,5–5,0 мкм/деление (0,25–2,5 мкм/мм шкалы), что превышает обычную чувствительность дериватографа в 5–50 раз.

Для проведения количественных дилатометрических исследований проводится калибровка прибора, включающая ряд этапов. Предварительно, без образца, измеряются отклонения, связанные с тепловой деформацией держателя и прижима образца (в интервале температур предполагаемого исследования). Затем производится калибровка дилатометра по чистым металлам (Ag, Cu) или кварцу, коэффициенты термического расширения которых детально изучены [3].

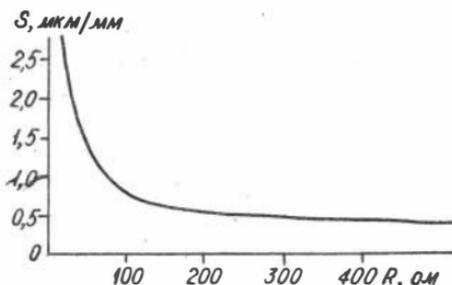


Рис. 1. Зависимость чувствительности дилатометра S (мкм/мм) от выходного сопротивления фотоусилителя R (Ом)

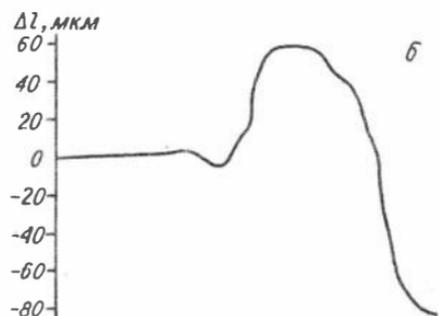
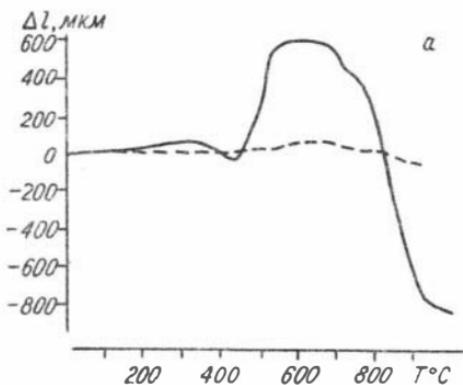


Рис. 2. Дилатогаммы природного натролита, полученные при различной чувствительности дилатометра

а - кривая 1 снята с помощью стандартного дилатометра на кристалле размером 10 мм. Кривая 2 получена в тех же условиях на кристалле 1 мм; б - кривая получена на дилатометре с внешним усилением, размер кристалла 1 мм

Необходимая чувствительность дилатометра S (мкм/мм) подбирается изменением выходного сопротивления фотоусилителя R (Ом). В нашем случае зависимость $S = f(R)$ имела вид кривой, показанной на рис. 1.

Примером, иллюстрирующим различие размеров кристаллов, необходимых для получения одинакового отклонения (Δl) на стандартном дилатометре и дилатометре с использованием внешнего усиления сигнала служат дилатогаммы природного натролита (рис. 2).

Для проведения дилатографических исследований монокристаллов и таблеток небольших размеров необходимо изменить форму держателя образца. В стандартном держателе в центре кварцевой пластинки, на которую устанавливается образец, имеется отверстие, затрудняющее установку небольших объектов. В этом случае мы использовали такую же пластину, но без отверстия. Пластина была изготовлена заодно с кварцевой трубкой, в которую вводилась термopара.

Использованный вариант повышения чувствительности дилатометра в одинаковой мере относится и к увеличению чувствительности термогравиметрических измерений на дериватографе ОД-102С.

Описанный метод работы на дериватографе существенно расши-

рил возможности термоаналитического изучения минералов, включая редкие, мелкие (доли мм) природные кристаллы. Он очень прост и доступен всем минералогическим лабораториям.

Литература

1. Белицкий И.А., Никуличева О.Н. Подготовка образцов из твердых порошков для высокотемпературной дилатометрии на дериватографе. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. 1972-1973 год. Новосибирск: Изд-ние ИГиГ СО АН СССР, 1974, с.176-182.
2. Инструкция к дериватографу системы Ф.Паулик, И.Паулик и Л.Эрдеи, MOM. Будапешт, 1976, с.217.
3. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974, с.104.
4. Belitsky J.A., Nikulicheva O.N. Dilatometric study of zeolites using derivatograph. - In.: Fourth International conference on thermal analysis (ICTA). Abstracts of papers, Budapest, Hungary, 1974, с.37.

УДК 536.62

Е.И.Ханженков

ПРОСТОЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ИНТЕГРАТОР С ЦИФРОВОЙ ИНДИКАЦИЕЙ ДЛЯ МИКРОКАЛОРИМЕТРА ТИПА КАЛЬВЕ

Для проведения экспериментальных работ на высокотемпературном микрокалориметре Кальве НТ-800 (фирма Сетарам, Франция) в Секторе экспериментальной минералогии ИГиГ СО АН СССР разработан и изготовлен линейный электронный преобразователь "напряжение-частота" (ПНЧ).

Предлагаемая схема ПНЧ отличается простотой исполнения, необходимой линейной зависимостью выходной частоты следования импульсов от входного напряжения и почти не требует дополнительной подгонки элементов схемы. Кроме того, применение интегральных

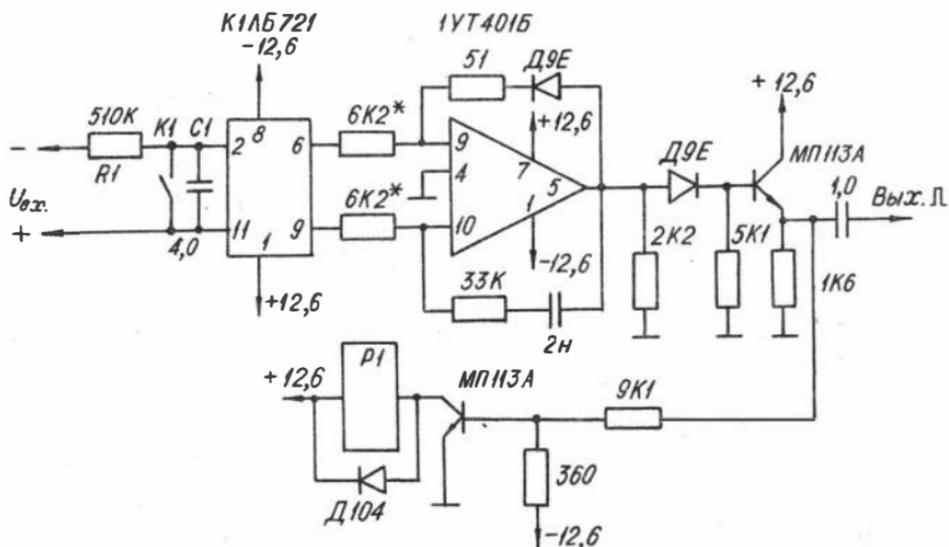


Рис. 1. Принципиальная схема преобразователя "напряжение-частота"

микросхем обеспечивает высокую температурную стабильность преобразователя.

Принципиальная схема преобразователя приведена на рис. 1. Преобразователь работает следующим образом. Напряжение $U_{вх}$ подается на вход управляемого зарядного устройства, состоящего из цепочки $R1C1$. Напряжение U_{c1} , накапливаемое на интегрирующем конденсаторе $C1$, равно:

$$U_{c1} = \frac{1}{C1} \int_0^{t_u} I_3 dt,$$

где t_u - время интегрирования; I_3 - ток заряда конденсатора.

Напряжение U_{c1} через согласующий каскад поступает на вход амплитудного дискриминатора, собранного на микросхеме К1УТ401Б.

Назначение согласующего каскада состоит в том, чтобы согласовать большое выходное сопротивление интегрирующей цепочки $R1C1$ с низким входным сопротивлением амплитудного дискриминатора.

В качестве согласующего каскада используется интегральная МОП-микросхема К1ЛБ721. Высокая степень симметрии обеих половин микросхемы, обеспечиваемая технологией ее изготовления, позволяет получить величину температурного дрейфа нулевого уровня не

больше, чем у усилителя с тщательно подобранными парами дискретных МОП-транзисторов на входе. Кроме того, включение на входе амплитудного дискриминатора микросхемы К1ЛБ721 позволяет повысить низкий коэффициент усиления операционного усилителя К1УТ401, что положительно сказывается на работе преобразователя.

Амплитудный дискриминатор представляет собой нуль-орган, собранный по схеме релаксационного генератора, который обеспечивает получение на выходе непрерывной последовательности импульсов при $U_{вх}(9) < 0$. Если же $U_{вх}(9) \geq 0$, то импульсы на выходе отсутствуют.

В исходном состоянии $U_{вх}(9) = U_{вх}(10)$; импульсы на выходе амплитудного дискриминатора отсутствуют. При увеличении напряжения $U_{вх}$ ($U_{с1}$ на конденсаторе $C1$), происходит увеличение разности ΔU между входами $U_{вх}(9)$ и $U_{вх}(10)$ и при $|U_{вх}(9)| > |U_{вх}(10)|$ на выходе амплитудного дискриминатора появятся импульсы.

При этом будет справедливо равенство:

$$U_{с1} = \frac{I_2 t_u}{C1} = U_n,$$

где U_n - порог срабатывания амплитудного дискриминатора. Импульсы с амплитудного дискриминатора поступают на схему разряда интегрирующего конденсатора $C1$, которая состоит из транзисторного ключа, собранного на транзисторе МП13А и безинерционного реле Р1. Положительный импульс, поступающий с амплитудного дискриминатора на базу транзистора Т2, открывает его и тем самым вызывает срабатывание реле Р1, нормально разомкнутые контакты которого замыкаются и образуют быструю цепь разряда интегрирующего конденсатора.

Разряд конденсатора вызывает уменьшение разности ΔU между входами $U_{вх}(9)$ и $U_{вх}(10)$ до нуля. На этом заканчивается цикл формирования выходного импульса.

Описанный цикл повторяется до тех пор, пока к схеме преобразователя приложено напряжение $U_{вх}$.

Поскольку время разряда конденсатора $C1$ меньше минимального времени заряда, то можно принять, что частота преобразования будет линейно зависеть от входного напряжения, т.е.

$$f = \frac{1}{t_u} = \frac{k U_{вх}}{C1 \cdot U_n}$$

где: f - выходная частота следования импульсов, k - коэффициент передачи напряжения от входа преобразователя к входу пороговой схемы. Для регистрации количества импульсов можно использо-

вать любые стандартные цифровые индикаторы или пересчетные приборы.

Для согласования выхода преобразователя со входом выбранного счетчика импульсов (в данном случае цифровой индикатор Ф207А-1) добавлен еще один каскад, построенный на транзисторе МП113А.

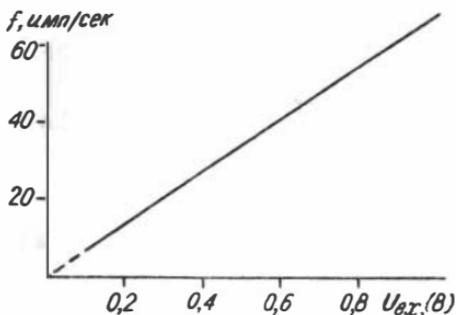


Рис. 2. Зависимость частоты следования выходных импульсов f (имп/сек) от напряжения на входе $U_{вх}$ (В)

не более 0,3%. Максимальный уход частоты преобразователя от температуры в диапазоне $20+50^{\circ}С$ не более 0,005%.

Входное сопротивление около 100 кОм.

Безотказность в работе и сохранение требуемых параметров описанного электронного интегратора проверена при эксплуатации прибора в Секторе экспериментальной минералогии ИГиГ СО АН СССР в течение ряда лет.

На рис. 2 показан график зависимости частоты следования выходных импульсов от величины входного напряжения. Рабочий диапазон входного напряжения определяется высокоточным усилителем напряжения, входящим в комплект измерительной системы микрокалориметра (0-1В для усилителя № V724).

Максимальная приведенная погрешность из-за нелинейности на рабочем участке ($U_{вх} = 0,1+1В$) на основании экспериментальных данных составляет

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Пальтянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Чепуров А.И. Циклические двойники синтетического алмаза	3
--	---

СУЛЬФИДЫ

Годовиков А.А., Куряева Р.Г. Особенности расчета приведенных силовых характеристик для сульфидов р-элементов III группы	12
Куряева Р.Г., Годовиков А.А. Температура начала размягчения халькогенидных стекол на основе As_2S_3 , легированных р-элементами, и средняя энергия связи этих стекол	14
Ильяшева Н.А., Ненашев Б.Г., Свияжков И.В. Исследования в системе Hg-Ga-S	23
Ненашева С.Н., Свияжкова Е.Ф. Термографическое исследование части системы Ag-Ga-S	30
Федорова Е.Н. Взаимодействие золота с мышьяком и серой при нагревании	38
Федорова Е.Н., Михайлик М.В. Упругость и молекулярный состав паров серы над ковеллином при 669-772 ⁰ K	44
Колошин Г.Р., Артеменко О.В., Лаптев Ю.В., Сахарова М.С. Условия извлечения серебра в раствор из серебрясодержащего галенита	49

ОКСИДЫ

Калашников А.П. Кинетика растворения монокристаллов парателлуриата в сильных щелочах	56
Казанцева Л.К. Изменение физических свойств аморфного кремнезема при термической обработке	59
Сысоева Е.И., Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К. ИК-спектроскопия искусственных благородных опалов..	65

Сысоева Е.И. Термическое исследование крижирующего опалового материала	75
--	----

ОКСОСОЛИ

Дорошев А.М., Логвинов В.М., Олеш М., Нехаев П.Ю. Фазовые превращения в $ZnSiO_3$ и Zn_2SiO_4 при высоких давлениях	85
Томас В.Г., Лебедев А.С. Кинетика гидротермальной кристаллизации берилла из оксидов	97
Фурсенко Д.А. Зависимость состава гельвинов от кислотности-щелочности минералообразующих растворов	104
Каргальцев С.В., Лебедев А.С., Павлюченко В.С. О синтетическом еремеевите	107
Мундус-Табакбаев А.Ф. Взаимодействие компонентов в системе $V_2O_5-VO_2-PbO$ при больших концентрациях V_2O_5 ...	112

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Богданова В.И. Спектрофотометрическое микроопределение мышьяка в его сульфидах	124
Дорошев А.М., Кузнецов Г.Н. Уточнение параметров элементарной ячейки кристаллов методом наименьших квадратов	131
Кузнецов Г.Н. Экстраполяция уравнения состояния твердого тела в область высоких давлений	141
Белицкий И.А., Ханженков Е.И. К методике высокотемпературных (20-1000°C) дилатометрических исследований минералов на дериватографе ОД-102С	145
Ханженков Е.И. Простой электронный интегратор с цифровой индикацией для микрокалориметра типа Кальве	149

Св.план, 1982, поз.42

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
МИНЕРАЛОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Сборник научных трудов

Ответственный редактор А.А.Годовиков

Утверждено к печати
Институтом геологии и геофизики СО АН СССР

Редактор Л.А.Довгаль

Технический редактор Н.Н.Александрова

Подписано к печати 25.06.82. МН 17109.
Бумага 60x84/16. Печ.л. 9,75. Уч.-изд.л. 8,9.
Тираж 400. Заказ 282. Цена 65 коп.

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