

**СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ
И МЕТОДЫ
ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ**



Мин
МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ СИНТЕЗА
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВНИИСИМС)

СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Под редакцией В. П. БУТУЗОВА, Л. Н. ХЕТЧИКОВА



МОСКВА «НЕДРА» 1976

Синтез минералов и методы их исследования
Под ред. В. П. Бугузова и Л. Н. Хетчиков. М., «Недра», 1976, 111 с. (Всесоюз. науч. исслед. ин-т синтеза минерального сырья).

Обобщены данные экспериментальных исследований, синтеза и изучения физико-химических свойств минералов и пород. Приведены некоторые физико-химические характеристики режимов процессов кристаллообразования, освещены морфологические особенности и типоморфизм синтетических кристаллов, методы улучшения их свойств.

Книга представляет интерес для минералогов, геохимиков, геологов, физиков и лиц других специальностей, занимающихся синтезом минералов и изучением процессов природного минералообразования, а также исследованием кристаллосырья.

Табл. 19, илл.—34, список лит.—175 назв.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящей книге обобщены результаты работ коллектива сотрудников ВНИИСИМС в области экспериментальных и теоретических исследований синтеза кристаллов и физико-химических свойств минералов и пород. Задачей экспериментального моделирования являлось воссоздание конкретных условий, имитирующих природные процессы магматизма, метаморфизма и гидротермального процесса образования минералов. Конкретное перенесение данных эксперимента на явления природы, установление типоморфных особенностей синтетических и природных кристаллов в зависимости от изменения условий их формирования позволяют делать взаимную информационную корреляцию для выяснения оптимальных параметров роста кристаллов или же группы кристаллов в природе и в искусственных условиях.

Два первых раздела книги посвящены изучению поведения минералообразующих растворов в экспериментально изменяющихся термобарических режимах. Л. А. Самойлович, Л. Н. Хетчиков и Г. Т. Остапенко на основании анализа $P - F - t - X$ -зависимостей для водных растворов ряда солей определили изменения мольных объемов бинарных систем, а также парциальные мольные объемы воды и солей при различных температурах и давлениях. Это позволит рассчитывать коэффициенты термического расширения и сжатия растворов применительно к изучению газовой-жидких включений в минералах.

И. Г. Ганеев и В. Н. Румянцев на основании экспериментальных и теоретических исследований установили, что регулирующим началом растворения и кристаллизации в щелочных силикатных системах является устойчивость комплексных частиц, образующихся при растворении кварца.

Изучению возможности получения гидротермальным методом кристаллов из группы $A^{II} B^{VI}$ (селенидов, теллуридов и сульфидов кадмия и цинка), весьма перспективных для практического использования, посвящены исследования Л. А. Самойлович и А. Д. Бабанского.

Определенный интерес представляют разделы по экспериментальному изучению расплавов и кристаллизующихся из них минералов, написанные Г. Н. Безруковым, С. С. Гороховым, Р. П. Мороховой, И. Н. Аникиным, О. С. Бондаревой, С. А. Смирновой и другими. Изучение кристаллизации расплава под высокими и сверхвысокими давлениями, начатое во ВНИИСИМСе несколько лет назад в связи с проблемой глубинного минералообразования и, в частности, с проблемой генезиса кимберлитов, позволило

упомянутым авторам существенно дополнить теоретические и практические вопросы минералогии, петрографии, строения земной коры, верхней мантии и т. д.

Результатам экспериментальных исследований группы сотрудников в составе Н. Г. Санжарлинского, В. А. Лаптева, В. П. Бутузова, Н. И. Петровой и других посвящены разделы по термодинамическим особенностям и механизму превращения графита в алмаз.

В разделах, написанных М. И. Самойловичем, Н. Ф. Кировой, Л. Д. Подольских, В. П. Бутузовым, В. Б. Наумовым, Э. Б. Фельдманом, А. А. Шапошниковым и другими, освещены вопросы типоморфизма синтетических кристаллов и методы их исследования. В разделе «Точечные дефекты и прочностные характеристики алмазов» теоретически разобран механизм улучшения свойств алмазов под действием радиационного облучения.

Таким образом, в предлагаемой книге сосредоточены новейшие представления по экспериментальным исследованиям в области изучения полезных свойств монокристаллов и их типоморфных особенностей. Книга представляет интерес для широкого круга исследователей геологического, минералогического, петрографического, геохимического профилей и особенно для ученых, занимающихся проблемой синтеза кристаллов и зависимости их типоморфных особенностей от условий роста. Некоторые проблемы могут представлять интерес для специалистов смежных научных направлений.

СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

За последние годы накоплен экспериментальный материал по $P - F - t - X$ -зависимостям для водных растворов различных солей и в том числе для хлоридов щелочных металлов [42, 97, 98, 99], являющихся основными компонентами минералообразующих растворов. Используя эти зависимости, можно рассчитать величины мольных объемов систем, а также парциальные мольные объемы солей и воды, что очень важно для познания термодинамических свойств растворов. Знание абсолютных величин мольных объемов дает возможность правильно интерпретировать данные, полученные при изучении условий образования минералов по газовой-жидким включениям. В частности, давления, возникающие при нагревании включений, зависят от особенностей изменения мольных объемов этих растворов, которые в свою очередь являются функцией нескольких переменных — соотношения исходных фаз во включении, концентрации и состава компонентов, температуры. Таким образом, зная абсолютные значения мольных объемов, можно получить информацию о влиянии на температуру декрепитации включений состава заключенных в них растворов. Мольные объемы водных растворов хлоридов лития, натрия и калия при фиксированных температурах и давлениях определялись по формуле (1.1).

$$V = 1/\rho F \left(\frac{X_{\text{соль}}}{M_{\text{соль}}} + \frac{X_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \right), \quad (1.1)$$

где ρ — плотность солевого раствора данной концентрации при нормальных условиях (20°C и атмосферном давлении);
 F — коэффициент заполнения системы, равный отношению объема жидкой фазы к полному объему системы при нормальных условиях;

$X_{\text{соль}}$ и $X_{\text{H}_2\text{O}}$ — массовые доли соли и воды в растворе;

$M_{\text{соль}}$ и $M_{\text{H}_2\text{O}}$ — молекулярные веса соли и воды.

Для построения кривых $V - t$, $V - P$, $V - X_1$ и нахождения производной $\left(\frac{dV}{dn_2} \right)_{P, t}$ необходимо иметь, по крайней мере, три точки, т. е. не менее трех значений F (для разных концентраций) при разных t , P , X для водных растворов хлоридов щелочных металлов, которые взяты из работ [42, 97]. В табличных данных

П. В. Клевцова, Г. Г. Лемлейна [48] значения варьировали в интервале от 0,6 до 0,9 с шагом 0,1. Поэтому производили интерполирование по изобарам 500, 1000 и 1500 кг/см² в координатах $t - F$. Таким образом были определены значения F , а затем вычислены молярные объемы при температурах 300, 250, 400, 450, 500°C и давлениях 500, 1000 и 1500 кгс/см² для водных растворов хлоридов лития, натрия и калия различных концентраций. Молярные доли соли изменялись при этом от 0,018 до 0,082 (или от 1 до 5 молей соли на 1000 г воды). Полученные результаты частично представлены в табл. 1 и на рис. 1—3, а, б, в.

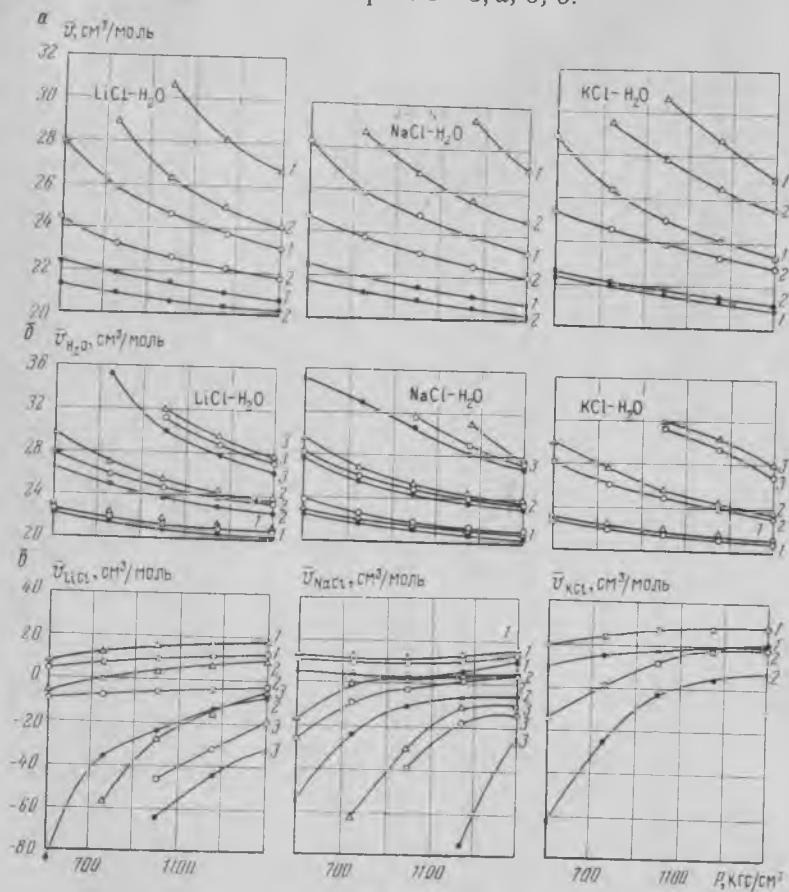


Рис. 1. Зависимость молярных объемов (а), молярных объемов воды (б) и парциальных молярных объемов соли (в) от давления при различных температурах и концентрациях:

а) 1, 2 концентрации раствора соответственно 1 и 4 моль; 0, Δ — температура соответственно 300, 400 и 500°C; б) 1, 2, 3 — температура соответственно 300, 400 и 500°C; 0, Δ — молярные доли воды соответственно 0,93; 0,95; 0,97; в) 1, 2, 3 — температура соответственно 300, 400 и 500°C; 0, Δ — молярные доли соли соответственно 0,03; 0,05; 0,07.

Таблица 1

Парциальные молярные объемы солей ($\bar{V}_{\text{соль}}$), воды ($\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$) и молярные объемы системы ($V_{\text{сист}}$) в водных растворах хлоридов лития, натрия, калия (в см³/моль)

Температура, °C	Молярная доля соли	LiCl-H ₂ O								
		Давление, кгс/см ²								
		500			1000			1500		
		$\bar{V}_{\text{соль}}$	$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$	$V_{\text{сист}}$	$\bar{V}_{\text{соль}}$	$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$	$V_{\text{сист}}$	$\bar{V}_{\text{соль}}$	$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$	$V_{\text{сист}}$
300	0,03	-5,3	22,9	22,1	-2,9	21,9	21,2	7,5	20,8	20,4
	0,05	4,4	22,5	21,6	8,7	21,3	20,8	12,0	20,6	20,2
	0,07	4,4	22,5	21,3	15,6	20,9	20,6	17,6	20,2	20,0
400	0,03	-8,4	29,6	26,4	-24,7	25,5	24,0	-7,2	23,5	22,7
	0,05	-8,9	26,7	25,0	-7,0	24,6	23,1	-2,1	23,3	22,1
	0,07	-6,7	26,4	24,3	2,3	24,1	22,6	9,4	22,5	21,6
500	0,03	—	—	—	-64,0	32,0	29,3	31,4	27,6	—
	0,05	—	—	—	-26,0	31,2	27,4	-20,0	27,1	25,9
	0,07	—	—	—	-26,5	30,0	26,0	-5,7	26,3	24,8

Продолжение

Температура, °C	Молярная доля соли	NaCl-H ₂ O								
		Давление, кгс/см ²								
		500			1000			1500		
		$\bar{V}_{\text{соль}}$	$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$	$V_{\text{сист}}$	$\bar{V}_{\text{соль}}$	$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$	$V_{\text{сист}}$	$\bar{V}_{\text{соль}}$	$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$	$V_{\text{сист}}$
300	0,03	4	23,8	22,2	10,7	21,6	21,3	—	20,9	20,6
	0,05	10,8	22,5	21,9	12,0	21,6	21,1	—	20,8	20,4
	0,07	10,8	22,5	21,6	12,5	21,5	20,9	14,5	20,7	20,3
400	0,03	-55,4	29,6	27,1	-11,8	25,3	24,2	-5,3	23,6	22,8
	0,05	-26,4	28,2	25,5	-3	24,9	23,6	4,2	23,1	22,3
	0,07	-8,6	27,0	24,6	3,9	24,4	23,0	6,9	23,0	21,9
500	0,03	—	—	—	—	—	—	-25,8	27,6	26,1
	0,05	—	—	—	-40,0	-31,4	27,9	-14,3	27,2	25,1
	0,07	—	—	—	-15,0	29,8	—	-0,4	26,5	24,4

Продолжение

Температура, °C	Молярная доля соли	KCl-H ₂ O								
		Давление, кгс/см ²								
		500			1000			1500		
		$\bar{V}_{\text{соль}}$	$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$	$V_{\text{сист}}$	$\bar{V}_{\text{соль}}$	$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$	$V_{\text{сист}}$	$\bar{V}_{\text{соль}}$	$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$	$V_{\text{сист}}$
300	0,03	8,7	22,9	22,5	15,7	21,7	21,5	20,5	21,0	20,9
	0,05	18,4	22,5	22,4	26,6	21,6	21,6	28,9	20,6	21,0
	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—
400	0,03	-62,5	30,1	27,4	-2,9	25,5	24,6	7,4	23,6	23,1
	0,05	-14,9	28,2	26,1	10,6	24,8	24,2	18,3	23,1	22,9
	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—
500	0,03	—	—	—	-37,7	31,9	29,9	-5,6	27,9	26,6
	0,05	—	—	—	-25,5	31,4	28,7	4,4	27,0	25,9
	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Парциальные молярные объемы компонентов в бинарных растворах могут быть определены по методу Розебома [54, 90] из уравнений:

$$\bar{V}_1 = V - n_2 \left(\frac{dV}{dn_2} \right) P, t, \quad (1.2)$$

$$\bar{V}_2 = V + n_1 \left(\frac{dV}{dn_1} \right) P, t, \quad (1.3)$$

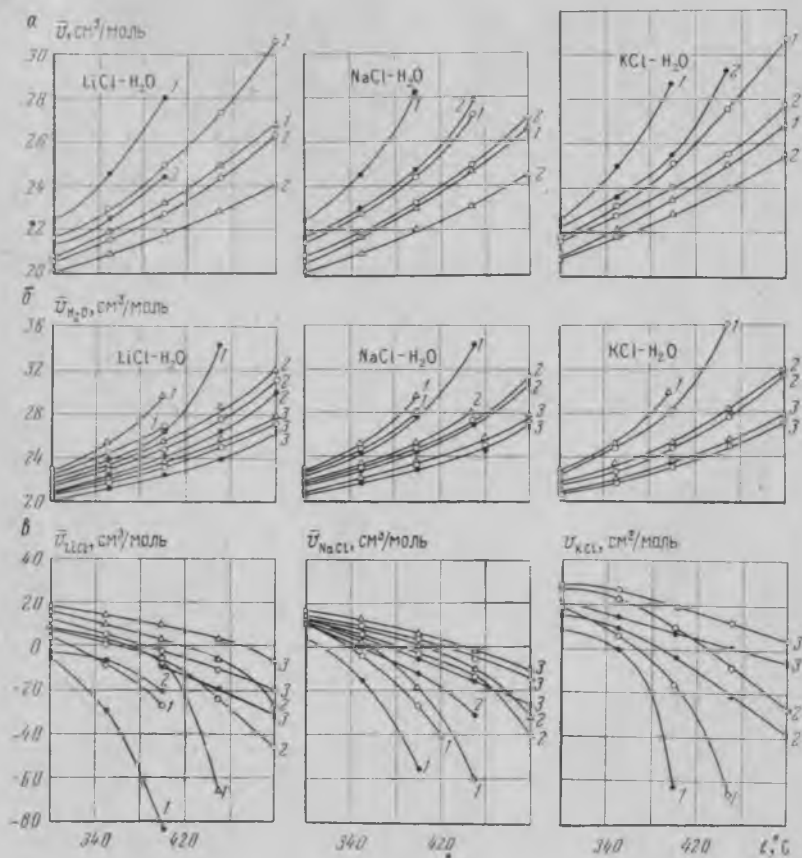


Рис. 2. Зависимость молярных объемов систем (а), парциальных молярных объемов воды (б) и парциальных молярных объемов соли (в) от температуры при различных давлениях и концентрациях:

а) 1, 2 — концентрация раствора соответственно 1 и 4 моль; б) 1, 2, 3 — давление соответственно 500, 1000, 1500 кгс/см²; ●, Δ — молярные доли воды соответственно 0,93; 0,95; 0,97; в) 1, 2, 3 — давление соответственно 500, 1000, 1500 кгс/см²; ●, Δ — молярные доли соли соответственно 0,03; 0,05; 0,07.

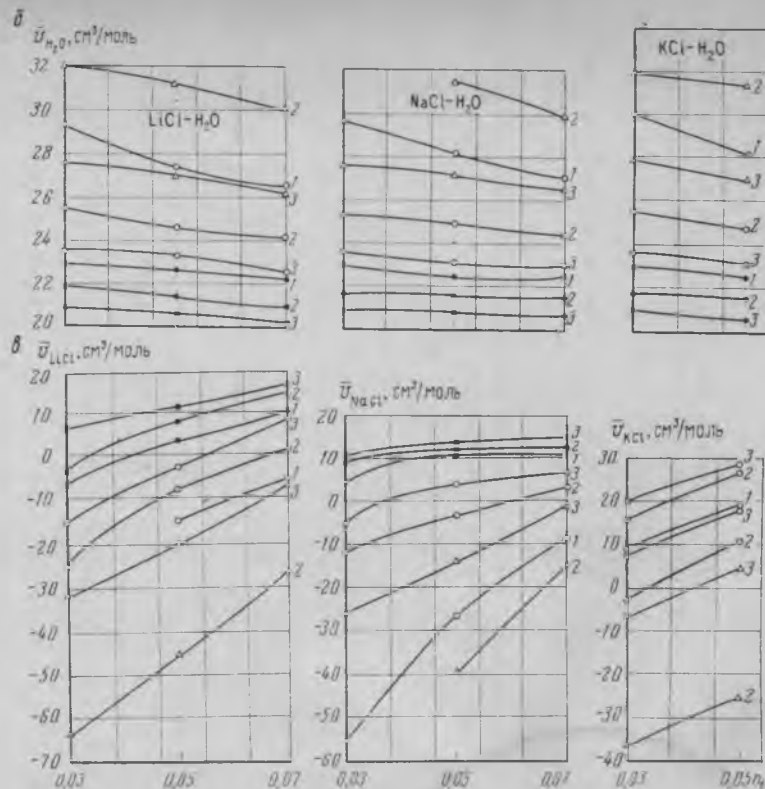
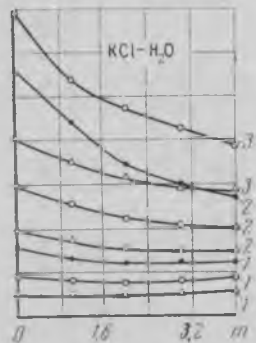
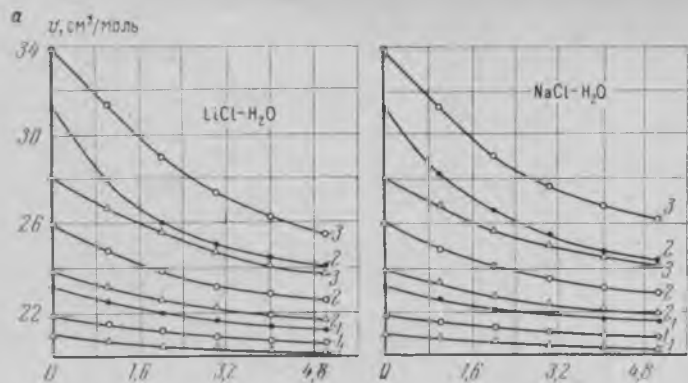


Рис. 3. Зависимость мольных объемов систем (а), парциальных мольных объемов воды (б) и парциальных мольных объемов соли (в) от концентрации растворов:

1, 2, 3 — температура соответственно 300, 400 и 500°С; \bullet , Δ — давление соответственно 500, 1000, 1500 кгс/см²; m — концентрация в молях/1000 г H₂O; n_1 — мольная доля соли в растворе

где V — мольный объем раствора при соответствующих температуре, давлении и составе;

\bar{V}_1 и \bar{V}_2 — парциальные мольные объемы соли и воды;
 n_1 и n_2 — мольные доли этих компонентов.

Из уравнений (1.2) и (1.3) видно, что парциальные мольные объемы легко получить графически как отрезки от пересечения касательной к кривой $V-n_1$ (на осях $n_1=1$ и $n_1=0$) [54, 89].

Погрешность в определении мольного объема раствора при данных P, t, X оценивали по формуле (1.4), следующей из (1.1):

$$\Delta V = \frac{V \cdot \Delta F}{F}, \quad (1.4)$$

где ΔV — абсолютная погрешность в определении мольного объема системы;

V — мольный объем системы;

F — коэффициент заполнения в долях единицы;

ΔF — абсолютная погрешность в определении коэффициента заполнения.

При этом

$$\Delta F = \Delta F_1 + \Delta F_t + \Delta F_p, \quad (1.5)$$

где ΔF_1 — погрешность в определении коэффициента заполнения, обусловленная погрешностями замеров свободного реакционного объема системы и объема залитого перед опытом раствора, принятая во всех случаях равной $0,001 \text{ см}^3$;

ΔF_t — эквивалентная погрешность в определении F за счет погрешности измерения температуры ($\pm 2^\circ\text{C}$);

ΔF_p — эквивалентная погрешность в определении F за счет погрешности измерения давления ($\pm 25 \text{ кгс/см}^2$).

Вычисленные величины для крайних значений P и F в качестве примера приведены в табл. 2.

Таблица 2

Оценка абсолютной погрешности в определении мольного объема системы $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ ($n_{\text{соль}} = 0,03$)

Давление, кгс/см ²	Коэффициент заполнения	Абсолютная погрешность, см ³				
		ΔF_1	ΔF_t	ΔF_p	$\Delta F_1 + \Delta F_t + \Delta F_p$	ΔV
500	0,6	0,001	0,007	0,01	0,018	0,86
	0,9	0,001	0,002	0,0015	0,0045	0,11
1500	0,6	0,001	0,0025	0,005	0,0085	0,10
	0,9	0,001	0,002	0,0015	0,0045	0,35

Таким образом, максимально возможная погрешность в определении мольного объема, оцененная по максимальным погрешностям измерения, не превышает $\pm 1 \text{ см}^3$. Следует, однако, заме-

тить, что отклонения в пределах указанных погрешностей, судя по относительно малому разбросу точек на кривой $V-n$ и их производных — кривых $\bar{V}-n$, $\bar{V}-P$, $\bar{V}-t$, не имели места. Фактическая ошибка в определении V , на наш взгляд, в 2—3 раза меньше за счет унификации измерений. В процессе опытов использовался один и тот же автоклав, одна и та же система термометров и манометров, что исключало случайные ошибки или переводило их в разряд систематических.

Ошибка в определении парциальных объемов возникала главным образом за счет неточности при графическом нахождении производной. Эту ошибку мы оцениваем как $\pm 0,1 \text{ см}^3$ для парциального мольного объема воды и $\pm 2 \text{ см}^3$ для парциального мольного объема соли. Столь большое расхождение в погрешностях определения $\bar{V}_{\text{соль}}$ и $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ связано с положением экспериментальной кривой $\bar{V}-n$ в области очень малых долей соли.

Данные табл. 1 и рис. 1—3 позволяют выявить ряд интересных закономерностей.

1. Парциальные мольные объемы воды в растворах по своим значениям мало отличаются от мольных объемов чистой воды при соответствующих температурах и давлениях [158]. Характер зависимости парциальных мольных объемов воды от температуры и давления аналогичен зависимости мольных объемов бинарных систем (см. рис. 1, 2, а, б, в). Этого, очевидно, и следовало ожидать, поскольку содержание воды в растворах близко к единице. С ростом температуры $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ увеличиваются, а с ростом давления уменьшаются. В то же время несколько меньшие по сравнению с мольными величинами значения парциальных мольных объемов воды, а также их уменьшение с ростом концентрации соли свидетельствуют об эффекте сжатия при образовании раствора.

2. Парциальные мольные объемы солей LiCl , NaCl , KCl в отличие от парциальных объемов воды уменьшаются с ростом температуры и возрастают с увеличением давления. Максимальные значения парциальных мольных объемов этих солей при 300° , 1500 кгс/см^2 и $n_1=0,07$ составляют $16 \text{ см}^3/\text{моль}$ для NaCl , $18 \text{ см}^3/\text{моль}$ для LiCl и $28 \text{ см}^3/\text{моль}$ для KCl . Эти величины сравнительно близки к мольным объемам чистых солей при 25°C и 1 кгс/см^2 : $V_{\text{LiCl}} = 21 \text{ см}^3/\text{моль}$, $V_{\text{NaCl}} = 28 \text{ см}^3/\text{моль}$, $V_{\text{KCl}} = 37 \text{ см}^3/\text{моль}$. С повышением температуры и уменьшением давления парциальные объемы этих солей довольно резко уменьшаются, проходят через нулевое значение и становятся отрицательными (см. рис. 1, 2, а, б).

3. С ростом концентрации (при постоянных P и t) парциальный мольный объем соли возрастает, а мольный объем системы уменьшается. Интерполяция значений мольных объемов водных систем изученных хлоридов до нулевых концентраций соли приводит к хорошему совпадению с данными для чистой воды [158].

4. Мольный объем системы, а также парциальный мольный объем соли при переходе от солей с катионом Li^+ к солям с катионом K^+ в большинстве случаев возрастает во всем диапазоне рассмотренных параметров P , t , X . Обратные соотношения наблюдаются лишь для парциальных мольных объемов солей при 400°C и 500 кгс/см^2 . Возможно, что это связано с состоянием раствора, близким к критическому. В связи с этим надо отметить, что кривые мольных объемов (из которых получены парциальные объемы) имеют при 400°C и 500 кгс/см^2 заметно более крутой наклон к оси концентраций по сравнению с наклоном кривых при других параметрах, более или менее параллельных между собой. Это можно объяснить либо проявлением особых критических свойств растворов, либо возрастанием ошибок эксперимента при параметрах, близких к критическим. Более интенсивное возрастание парциального мольного объема соли и мольного объема системы при переходе от LiCl к KCl наблюдается при относительно меньших концентрациях раствора ($n_1 = 0,03-0,05$). При концентрациях порядка $n_1 = 0,07$ ($4-5 m$) это возрастание практически незаметно, так как разница парциальных объемов лежит в пределах ошибок их определения ($\pm 2 \text{ см}^3$).

Такая же последовательность величин парциальных мольных объемов LiCl , NaCl и KCl , но при более низких параметрах ($t = 200^\circ\text{C}$, $P = 20 \text{ кгс/см}^2$, $n_1 < 0,03$) отмечается и в работе А. Дж. Эллиса [150].

Все эти закономерности в изменении объемных характеристик солей и их водных растворов связаны, очевидно, с влиянием двух факторов: собственного объема соли и сжимающего действия ионов соли на молекулы воды вследствие гидратации ионов соли [96].

При больших температурах и меньших давлениях раствор, представленный главным образом молекулами воды, менее плотный. Поэтому вводимые в него новые порции соли сравнительно сильно стягивают, концентрируют молекулы воды, увеличивая плотность раствора. При этом эффект сжатия, или контракция, ионами соли [96] может существенно превзойти увеличение объема раствора за счет собственного объема солей (имеем отрицательный парциальный мольный объем). При меньших температурах и больших давлениях более плотный и уже достаточно сжатый раствор не может испытывать столь сильной контракции и поэтому собственный объем вводимых ионов превышает уменьшение объема раствора за счет его сжатия (имеем положительный парциальный объем). Более интенсивное сжатие раствора достигается также увеличением концентрации в нем соли. Поэтому при введении новых порций ионов начинает все сильнее сказываться собственный объем соли, чем и объясняется увеличение парциального мольного объема солей при росте концентрации раствора.

Возрастание парциального объема соли в ряду $\text{LiCl} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{KCl}$ можно объяснить, с одной стороны, увеличением собственных мольных объемов этих солей, а с другой — уменьшением степени гидратации ионов (а следовательно, и их контракционной способности) при переходе от малого иона Li^+ к большому иону K^+ [96]. При этом контракционное действие вводимых в систему ионов более сильно должно проявиться в менее концентрированных растворах и значительно слабее — в более концентрированных, в которых молекулы воды уже достаточно уплотнены имеющимися ионами.

Установленные зависимости мольных объемов систем $V = f(P)$ и $V = f(t)$ позволяют вычислить коэффициент термического расширения раствора $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dt} \right)_{P, X}$ и коэффициент сжатия $\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_{t, X}$. От соотношения этих коэффициентов зависит наклон изохор в плоскости $P-t$, т. е. величина $\left(\frac{dP}{dt} \right)_{F, X}$,

определяющая темп роста давления с температурой в закрытых системах (например, в автоклаве, вакуолях включений). Поэтому несмотря на то, что парциальные мольные объемы солей и мольные объемы системы при исследованных температурах и давлениях, как правило, увеличиваются в ряду $\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{KCl}$, последовательность возрастания давления с различными солями соблюдается во всем интервале P и t только для пары солей $\text{LiCl}-\text{KCl}$ и $\text{LiCl}-\text{NaCl}$, т. е. $P_{\text{LiCl}} < P_{\text{KCl}}$ и $P_{\text{LiCl}} < P_{\text{NaCl}}$ (табл. 3).

Таблица 3
Давление в водных системах, содержащих различные соли

Концентрация, моль 1000 г H_2O	F, в долях единицы	Давление, кгс/см ²								
		LiCl—H ₂ O			NaCl—H ₂ O			KCl—H ₂ O		
		300°C	400°C	500°C	300°C	400°C	500°C	300°C	400°C	500°C
2	0,6	—	250	900	—	—	910	—	300	910
	0,7	—	525	1470	—	600	1525	—	600	1540
	0,8	180	1455	—	325	1565	—	—	1615	—
	0,9	1800	—	—	—	1990	—	2025	—	—
4	0,6	—	—	660	—	—	685	—	—	700
	0,7	—	225	1050	—	290	1180	—	250	1150
	0,8	—	990	—	—	1175	—	—	1160	—
	0,9	1430	—	—	1690	—	—	1800	—	—

Известно, что декрепитация включений наступает при определенных для каждого минерала давлениях [113, 124]. Так как давление, как это видно из табл. 3, зависит от состава растворов, то при прочих равных условиях декрепитация включений, содержащих хлористый калий, будет происходить при более низких тем-

Таблица 4

Сопоставление результатов растворимости хлористых солей при различных температурах на линии равновесия жидкость — пар — твердое состояние

t, °C	Растворимость солей, %		
	LiCl	NaCl	KCl
300	45,5	15,79	5,99
350	50,3	17,92	7,59
400	57,3	20,76	9,17
450	65,2	24,26	11,27
500	73,0	27,4	13,79

В табл. 4 приведены данные по растворимости хлоридов лития, натрия, калия в воде [91, 97, 98, 113, 171] в интервале температур 300—500°C и давлениях насыщенных паров.

Из табл. 4 видно, что последовательность в уменьшении растворимости при переходе от LiCl и KCl та же, что и в увеличении парциальных мольных объемов этих солей в водных растворах.

2. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСТВОРОВ

Несмотря на многолетний положительный опыт гидротермального выращивания кристаллов кварца, включая получение монокристаллов оптической кондиции [108], а также огромный объем информации в области растворимости, строения и свойств силикатных растворов, химический аспект теории гидротермального выращивания кварца разработан недостаточно удовлетворительно.

Недавно авторами [25] была предпринята попытка последовательного рассмотрения процессов, протекающих в автоклаве в условиях ростового эксперимента, начиная с растворения шихты и особенностей эволюции силикатных комплексов и заканчивая кристаллизацией на затравку и спонтанным кристаллообразованием. В настоящем разделе предполагается некоторые из указанных вопросов рассмотреть более детально.

Экспериментальные результаты по растворимости и расслоению в системах $H_2O - SiO_2 - NaOH$ и $H_2O - SiO_2 - K_2CO_3$

Экспериментальные исследования проводились по общепринятой методике — путем выдержки системы в равновесных условиях с последующим быстрым охлаждением автоклава [16, 114] и частично описаны в работе [24], где приводятся также данные

температурах по сравнению с включениями с хлористым литием. Разница в температурах декрепитации особенно будет проявляться при больших коэффициентах заполнения (F) включений.

Расчеты величин парциальных мольных объемов солей в водных растворах подтверждают экспериментальные результаты по растворимости этих солей в воде при различных параметрах и, в частности, увеличение растворимости с ростом давления.

по использованному оборудованию. В тех случаях, когда расслоения в системе не происходило, определялась величина растворимости кварца по потере веса образцов (пластины синтетического кварца). Указанным экспериментам предшествовали опыты по определению времени установления равновесия, проведенные в растворах NaOH.

Результаты опытов свидетельствуют о том, что время установления равновесия при растворении кварца в водных растворах электролита, как и в чисто водной среде [157], существенно зависит от температуры. Исходя из полученных данных, выдержка в режиме в опытах составляла: при 200°C — не менее 3 суток, при 250°C — не менее 2 суток, в остальных случаях — не менее суток, что полностью гарантировало достижение равновесия в системе.

Экспериментальные результаты, полученные при изучении растворимости и расслоения при разных температурах, давлениях и концентрациях раствора, представлены в табл. 5 и 6 и показаны на рис. 4—6.

Решающее значение для последующего анализа экспериментальных результатов, понимания механизма растворения и кристаллизации кварца и эволюции силикатных растворов имеет

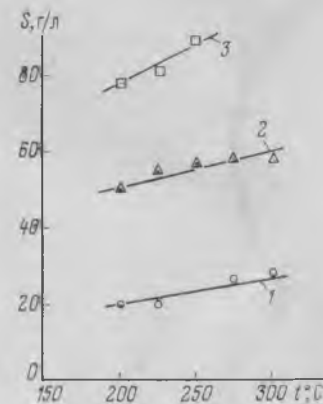


Рис. 4. Температурная зависимость растворимости кварца в растворах гидроокиси натрия: 1 — 0,5 М NaOH; 2 — 1,0 М NaOH; 3 — 1,5 М NaOH.

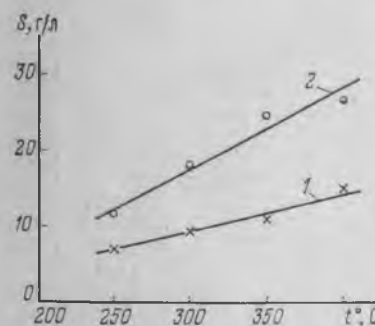


Рис. 5. Температурная зависимость растворимости кварца в растворах карбоната калия: 1 — 0,25 М K_2CO_3 ; 2 — 0,50 М K_2CO_3

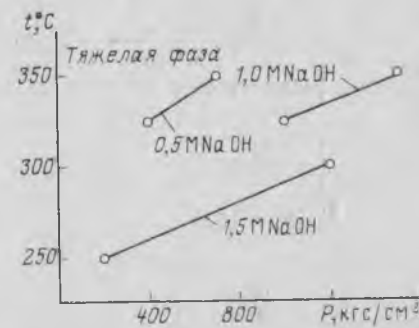


Рис. 6. P—t диаграмма области существования «тяжелой фазы» для растворов гидроокиси натрия различной концентрации. Расслоение происходит в областях, расположенных выше кривых

Таблица 5
 Результаты опытов на изучение растворимости и расслоения
 в системе $H_2O - SiO_2 - NaOH$

Концентрация NaOH, моль	Давление, кгс/см ²	Растворимость кварца, г/л					
		температура, °C					
		200	250	300	325	350	400
0,25	800						Наблюдается расслоение
	1000						
	1200						
	1400						
	1700						
0,5	2000						15,5
	200	19,2	19,7	—			14,9
	200—400	—					15,1
	200—700				Наблюдается расслоение		14,5
	600				26,4		15,0
1,0	800				24,3	28,2	
	1000				24,6		
	1200				—	25,9	
					25,1 ср	27,1 ср	
	50	48,4	52,6	58,7			
	100	50,8	—	55,8			
	150	—	—	56,8			
	200	—	52,5	55,2			
	300	48,8	55,2	54,5			
	400	46,0	54,7	54,8			
500	54,3	56,4	55,5				
600	—	52,2	56,1				
700	51,2	54,3	56,5				
200—1000	49,9 ср	54,0 ср	55,4 ср	Наблюдается расслоение			
1200				57,1			
1400				57,5			
200—1500				57,3 ср			
1700					Наблюдается расслоение		57,3
1900							57,6
1,5	50	80,0	Наблюдается расслоение				57,5 ср
150	80,1						
200	77,8						
250	—	80,0					
300	74,2	78,5					
400	73,6	80,1					

Продолжение табл. 5

Концентрация NaOH, моль	Давление, кгс/см ²	Растворимость кварца, г/л					
		температура, °C					
		200	250	300	325	350	400
0,25	500	79,6	85,3				
	600	73,5	80,9				
	700	76,4	76,0				
	50—1200	76,9 ср	80,1 ср				
	1400			Наблюдается расслоение			
1600			86,8				
			89,1				
			88,0 ср				

Таблица 6
 Результаты опытов по изучению растворимости и фазовых отношений в системе $H_2O - SiO_2 - K_2CO_3$

Концентрация K ₂ CO ₃ , моль	Давление, кгс/см ²	Растворимость кварца, г/л				
		температура, °C				
		250	300	350	400	
0,25	300	7,6	10,3	11,1		Кристаллическая фаза Наблюдается расслоение
	500	7,2	10,4	10,6		
	700	6,5	9,3	11,5		
	900	7,1	9,5	11,7		
	1100	—	—	—		
		7,1 ср.	9,9 ср.	11,3 ср.		15,7 14,1 14,1 14,6 ср.
0,50	300	12,9	18,7			Кристаллическая фаза* Кристаллическая фаза Наблюдается расслоение То же То же
	500	11,8	17,9	23,7		
	700	11,3	17,5	23,8		
	900	10,6	18,2	26,5		
	1100	—	—	—		
	1300	—	—	—		
		11,7 ср.	18,1 ср.	24,7 ср.		26,8 26,8

* По данным рентгенографического исследования, проведенного Е. К. Малиновской, присутствуют две кристаллические фазы, одна из которых идентифицируется как $KHSi_2O_5$.

рассмотрение квантово-химических свойств атомов кремния. Остановимся поэтому на анализе этого вопроса несколько подробнее.

Некоторые квантово-химические свойства атомов кремния

Нейтральный атом кремния в основном состоянии имеет электронное строение $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^2$. Ионный радиус Si (IV) равен 0,39 Å (по Н. В. Белову и Г. Б. Бокню). Потенциалы ионизации кремния в порядке отрыва электронов возрастают от 8,14 эВ для первого до 44,86 эВ для четвертого электрона. Для отрыва пятого электрона требуется энергия 167,4 эВ. Таким образом, характерная для кремния степень окисления равна 4^+ .

Среди других критериальных оценок необходимо указать на сравнительно высокое значение электроотрицательности, равное 1,8, что предопределяет характер образуемых кремнием химических связей. Четырехвалентный кремний склонен в большинстве известных соединений образовывать четыре связи за счет sp^3 гибридизации электронов с возникновением тетраэдрической молекулы типа SiF_4 . Однако атомы кремния в составе тетрафторида кремния в энергетическом отношении скомпенсированы не полностью. Это проявляется в отчетливых акцепторных свойствах тетрафторида кремния — способности присоединять дополнительные лиганды и образовывать комплексные анионы SiF_5^- или SiF_6^{2-} .

Возникновение комплексных анионов наблюдается в кислых фторидных растворах за счет образования одной или двух дополнительных донорно-акцепторных связей в результате привлечения неподеленной пары электронов донора на свободные d -подуровни атомов кремния. При этом происходит увеличение координационного числа (к. ч.) кремния до 5 и 6. Среди соединений кремния с таким к. ч. можно указать на $(NH_4)_2 MnF_5$, криптогалит — $(NH_4)_2[SiF_6]$, гиератит — $K_2[SiF_6]$.

Недавно вопрос о строении и составе фторсиликатных ионов анализировался Ю. А. Буслаевым по результатам исследования растворов кремнефтористоводородной кислоты методом ЯМР высокого разрешения [15]. Авторы нашли, что при отношении $HF : SiF_4 = 1$ в растворе существуют соединения $H[SiF_5 \cdot H_2O]$ и $H_2[SiF_6]$. Наибольшей устойчивостью обладают пентаформы.

Необходимо отметить, что большая плотность поверхностного заряда на атомах кремния обуславливает их способность к сильному поляризирующему воздействию на внешние электронные орбитали окружающих анионов. Однако в кремнекислородных соединениях атомы кремния не способны реализовать октаэдрическое окружение (за исключением рутилоподобной модификации SiO_2 , образующейся при сверхвысоких давлениях) и характерным является к. ч. 4. Указанное обстоятельство связано с неспособностью атомов кремния настолько деформировать ионы кислорода, чтобы преодолеть пространственные ограничения, накладываемые отношением $r_K : r_A$. Возможность реализации к. ч., равного 6, возникает при замене кислорода на одновалентные ионы, так как интенсивная деформация внешних электронных орбиталей

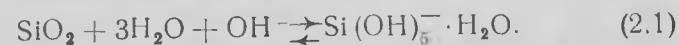
ионов типа F^- и OH^- в поле атомов кремния позволяет преодолеть стерические ограничения. Несомненно, что наиболее просто пространственные ограничения преодолеваются в водных растворах.

Механизм растворения кварца и состав щелочных силикатных растворов

Склонность атомов кремния образовывать в водных растворах сложные ионы с к. ч. 5 и 6 многими исследователями не учитывается, что приводит, по нашему мнению, к ошибочному представлению о существовании атомов кремния в растворах в четвертой координации [22, 23].

Несмотря на отсутствие данных по изучению состава и свойств щелочных силикатных растворов с применением современных методов исследования, теоретический анализ позволяет с достаточной уверенностью проводить экстраполяцию между кислыми фторидными и щелочными растворами¹. Подобно тетрафториду кремния, ортокремниевая кислота является комплексным соединением с отчетливо выраженными акцепторными свойствами из-за неудовлетворительной скомпенсированности заряда ядра атомов кремния (последнее обстоятельство и определяет высокие энергии связи $Si-OH$, обуславливая низкие значения констант диссоциации ортокремниевой кислоты). Степень некомпенсированности заряда ядра в $Si(OH)_4$ несколько выше, чем в SiF_4 , так как в состав гидроксильного иона входит протон. В результате в водных щелочных растворах при содержании некоторого избытка гидроксильных ионов OH^- координируются вокруг атомов кремния за счет установления дополнительных донорно-акцепторных связей. Таким образом происходит формирование комплексных анионов состава $Si(OH)_5^- \cdot X$ или при существенном избытке щелочи $Si(OH)_6^{2-}$.

На основании изложенного растворение кварца в щелочных растворах можно представить в соответствии с механизмом комплексобразования как результат гидролиза силоксаных связей:



Растворение ортокремниевой кислоты протекает аналогичным путем в результате присоединения дополнительного лиганда

$$Si(OH)_4 + H_2O + OH^- \rightleftharpoons Si(OH)_5^- \cdot H_2O. \quad (2.2)$$

С увеличением щелочности растворов состав силикатных ионов меняется. В соответствии с механизмом ступенчатого комп-

¹ Еще Вейль [1], исходя из кристаллохимической аналогии ионов F^- и OH^- и факта бесспорного существования анионов SiF_6^{2-} , указывал на возможность существования в водных щелочных растворах силикатных ионов с к. ч. 6.

лексообразования происходит присоединение дополнительного лиганда-иона гидроксидов за счет вытеснения из внутренней сферы силикатного иона менее полярной и слабее связанной с атомом кремния молекулы воды по уравнению:



В условиях описываемых экспериментов по растворимости кварца, так же как и в ростовых опытах, основная форма растворенного кремнезема представлена, по-видимому, в зависимости от температуры ионами $\text{Si}(\text{OH})_5^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Si}(\text{OH})_5^-$, поскольку $\text{SiO}_2 \geq \text{MeOH}$. Линейная зависимость растворимости кварца от концентрации основания (при постоянных температуре и давлении)¹ свидетельствует о том, что состав силикатных ионов сохраняется при этом неизменным.

Растворимость как функция устойчивости комплексных ионов

Положительный знак температурной зависимости растворимости кварца в водных растворах гидроксида натрия² при ее высоких абсолютных значениях, а также отсутствие барической зависимости — все эти факты необъяснимы, если исходить из обычных представлений, развиваемых для бинарных систем.

Вследствие значительного уменьшения диэлектрической постоянной воды с температурой сильные в обычных условиях электролиты при высоких температурах становятся слабыми. Поэтому, исходя из особенностей температурной и барической зависимости диэлектрической проницаемости воды, в гидротермальных условиях следовало бы ожидать иной характер температурной и барической зависимости растворимости кварца в растворах гидроксида натрия, а именно — увеличения растворимости при повышении давления и уменьшения ее с ростом температуры.

Для выяснения причин указанного противоречия проведем анализ зависимости устойчивости комплексных ионов, образующихся при растворении кварца в водных щелочных растворах, от температуры, давления и влияния процессов комплексообразования в высокотемпературных растворах на процесс растворения.

Наиболее важным фактором, оказывающим влияние на устойчивость комплексных частиц, является энтропия [121]. Для качественной оценки зависимости устойчивости комплексов от температуры и давления можно воспользоваться данными, позволяю-

¹ Такая особенность отмечалась нами и ранее [25]. В настоящей книге результаты опытов по исследованию растворимости графически не обработаны, но можно убедиться (из рассмотрения табл. 5) в справедливости сделанного вывода.

² В растворах K_2CO_3 основной причиной возрастания растворимости с температурой является увеличение степени гидролиза, что приводит к увеличению концентрации основания, от которой линейно зависит растворимость кварца.

щими судить о характере зависимости энтропии воды от указанных параметров (рис. 7). Как отмечает Г. Хелгесон, наклоны изэнтроп электролитов могут отличаться от наклонов изэнтроп воды, но нет оснований полагать, что направления их не совпадают. В качестве подтверждения такой точки зрения можно указать на известные факты тождественности $P-F-t$ соотношений для воды и водных растворов электролитов [97]. Рассмотрение рис. 7 показывает, что повышение температуры способствует увеличению устойчивости комплексов.

К аналогичному выводу можно прийти не только из термодинамического анализа, но и из рассмотрения температурной зависимости изменения диэлектрической постоянной воды. Увеличение температуры приводит к закономерному уменьшению $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$, упрочнению внутрисферных связей комплексообразователь — лиганд и, следовательно, к уменьшению константы диссоциации комплексной частицы. Менее определенное суждение можно сделать о характере влияния на устойчивость комплексных частиц давления (плотности). Из рис. 7 следует, что в области жидкой фазы, особенно при температурах до $\sim 500^\circ\text{C}$, давление и плотность оказывают на нее слабое влияние. Однако из характера зависимости $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ от давления (увеличение диэлектрической проницаемости при повышении давления) можно сделать вывод о том, что при увеличении давления и плотности устойчивость комплексных частиц уменьшается.

Таким образом, увеличение растворимости кварца в водных растворах гидроксида щелочных металлов при возрастании температуры следует рассматривать как результат увеличения прочности образующихся в процессе растворения комплексных ионов. Механизм влияния устойчивости комплексных частиц заключается в смещении протекающей реакции растворения в сторону ее усиления вследствие диссоциации менее устойчивых ассоциатов вида $\text{Me}_2(\text{OH})_2$ или $\text{Me}_3(\text{OH})_3$. С возрастанием температуры в результате увеличения устойчивости комплексных частиц эффект смещения реакций растворения усиливается [21].

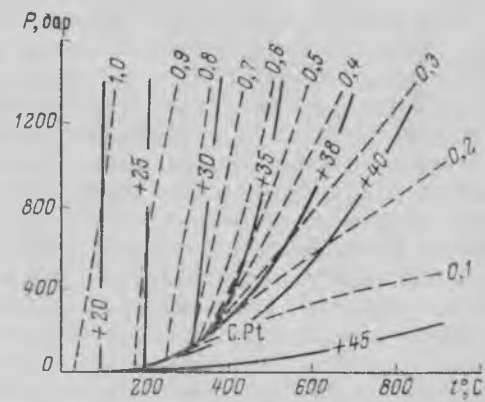


Рис. 7. Зависимость энтропии воды от давления, температуры и плотности (по Хелгесону, 1967). Сплошные линии изображают изэнтропии, выраженные в единицах энтропии, пунктиром нанесены изохоры в г/см^3 . C.Pt — критическая точка.

Несколько сложнее объяснить отсутствие зависимости растворимости кварца в растворах NaOH от плотности (давления)¹. Возможно, при увеличении плотности эффект некоторого ослабления прочности комплексных частиц (растворимость вследствие этого должна несколько уменьшаться) из-за возрастания величины ϵ_{H_2O} нивелируется происходящим при этом увеличением степени диссоциации электролита.

В приложении к эволюции силикатных ионов, которая, как было показано авторами [25], протекает по двум различным путям (полимеризация с образованием коллоидных частиц и дегидратационная поликонденсация с формированием кристаллического кварца), упрочнение комплексных частиц при повышении температуры следует понимать как возрастание их способности к межмолекулярному взаимодействию, так как ослабляющее влияние молекул воды, ранее частично компенсировавших энергетическую и пространственную неустойчивость силикатных ионов, резко уменьшается в результате дегидратации. По нашему мнению, непрерывное упрочнение комплексов при повышении температуры является одной из причин увеличения скорости кристаллизации кварца с температурой.

Развиваемое представление [25] о кристаллизации кварца в гидротермальных условиях по механизму дегидратационной поликонденсации, согласно которому активными центрами кристаллизации являются координационно-ненасыщенные атомы кремния поверхности затравки, находит практическое подтверждение в реально наблюдаемых случаях бездислокационного роста кварца [73]. Рост на дефектах, присутствие которых может повлиять лишь на кинетику процесса, является частным случаем кристаллизации.

Заключение

Проведенные экспериментальные исследования и теоретический анализ позволяют утверждать, что важным фактором, регулирующим закономерности растворения и кристаллизации в щелочных силикатных системах, является устойчивость комплексных частиц, образующихся при растворении кварца.

Экспериментально найденные условия расслоения в системе $H_2O - SiO_2 - NaOH$, наиболее перспективной для гидротермального выращивания кварца (отсутствие или минимальное проявление спонтанной кристаллизации, наименьшая величина температурного коэффициента растворимости и отсутствие проявления в условиях температурного перепада такого сложного физико-химического явления, как дифференциация исходного

раствора по щелочности [72, 131], что допускает большие колебания температуры в зоне кристаллизации), позволяют вести подбор параметров кристаллизации в условиях, свободных от «тяжелой фазы», усложняющей ведение технологического процесса. Подобным образом, результаты исследования системы $H_2O - SiO_2 - K_2CO_3$, используемой для получения некоторых разновидностей цветного кварца [126], позволяют определить области, свободные от посторонней кристаллической фазы.

К числу важных вопросов в химическом аспекте, требующих теоретической и экспериментальной разработки, могут быть отнесены следующие.

1. Исследование процесса коллоидообразования в щелочных силикатных системах. Предотвращение этого процесса способствовало бы получению кристаллов без неструктурной примеси и, возможно, «присыпки» — $NaFe(SiO_3)_2$ [127] (если верно наше предположение о том, что последняя образуется в ходе самостоятельной ветви эволюции силикатных ионов как результат взаимодействия в растворе разноименно заряженных коллоидных частиц кремнезема и гидроокиси железа).

2. Поиск новых растворителей. Перспективным в этом отношении представляется многократное повторное использование растворов гидроокисей рубидия или цезия, пригодных, как было показано в работе Коппа и Кларка [161], для выращивания кварца.

Большой интерес представляет использование в качестве среды кристаллизации растворов фторидов [10, 53, 122], так как выращивание при этом можно осуществлять при существенно пониженных температурах. В последнем случае важно обратить внимание на исследование механизма кристаллизации кварца. Постановка этого вопроса затруднена тем, что неясным является (если исходить из приводимого выше состава фторсиликатных комплексов) источник кислорода. Приходится допустить, что при кристаллизации наблюдается дефицит по кислороду, что и предопределяет, возможно, специфический многоглавый характер роста поверхности пинакоида из фторидных растворов.

3. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МИНЕРАЛОВ В КИМБЕРЛИТАХ

(по экспериментальным и геологическим данным)

По морфологическим особенностям, химизму и генетическим признакам минералы собственно кимберлитов разделяются на две подгруппы [84]: 1) протоматматические или привнесенные из магматического очага; 2) минералы основной и связующей массы. К группе протоматматических минералов алмазоносных месторождений Якутии относятся алмаз, оливин, пироп, энстатит, диопсид, хромдиопсид, шпинели, магнетит, графит, флогопит и др.

¹ Данные Р. А. Лодиза и А. А. Боллмэна [162], отмечающих наличие довольно значительной барической зависимости растворимости кварца в растворах NaOH, результатами наших исследований не подтверждаются.

Относительный порядок кристаллизации пирогенных минералов алмазоносных трубок был установлен путем изучения взаимоотношений их между собой, а также по включениям в минералах-спутниках алмаза. Результаты проведенных экспериментальных работ дали возможность определить для ряда минералов температурные и барические условия их образования и выявить области устойчивости отдельных минералов и минеральных ассоциаций.

Объектом изучения микровключений протоматических минералов явились пироп, хромдиопсид и оливин кимберлитовых трубок «Мир» и «Удачная». Микровключения диагностировались оптическими и рентгенометрическими методами. Качественное определение химического состава некоторых включений осуществлялось на микроанализаторе и спектральным методом [13].

Пироп. В составе обеих трубок встречается в качестве постоянного спутника, составляя около 0,1—0,15% объема всей массы кимберлита. В большинстве случаев пироп в кимберлите представлен округлыми, иногда несколько сплюснутыми, реже раздробленными неправильными или угловатыми зернами. Многие зерна частично покрыты келифитовыми оболочками. Толщина оболочек колеблется от сотых долей миллиметра до 0,2—0,3 мм.

В пиропе были установлены в виде сингенетических включений ильменит, рутил, хромпикотит, хромдиопсид, оливин, магнетит и эпигенетических — кварц, серпентин, гидроокислы железа.

Рутил наблюдается в виде кристаллов призматического, столбчатого либо игольчатого облика черного, коричневатого и светло-желтого цвета. Количество включений рутила в пиропе различно: от единичных кристаллов до многочисленных индивидов, закономерно расположенных по всему зерну под углом 60° друг к другу. Вследствие исключительно высокого светопреломления многие кристаллы рутила кажутся непрозрачными.

Вторым по частоте встречаемости среди включений в пиропе является ильменит. Кристаллы — призматические, столбчатые и нередко образуют тонкие пластинки и бесформенные листочки. В количественном отношении ильменит наблюдается в единичных кристаллах или в виде мелкой вкрапленности по всему зерну. Размер включений от 0,01 до 0,1 мм. Некоторые зерна ильменита магнитны. Порошкограмма этих кристаллов позволила идентифицировать минерал как ильменит со следами рутила. Возможно, что в ряде случаев ильменит развивается по рутилу.

Несколько реже в пиропе встречаются включения хромшпиделидов. Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что кристаллы их относятся к темноокрашенным разновидностям хромпикотита. Последний наблюдается как в виде идиоморфных кристаллов октаэдрического габитуса, так и в форме искаженных и частично округленных индивидов. Хромпикотит из пироба имеет параметр элементарной ячейки $a = 8,22 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Параметр элементарной ячейки, рассчитанный по дебаеграмме (камера РКД, диаметр 57,3 мм), $a[100] = 8,26 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Параметры ячейки хромпикотита включений и хромпикотита кимберлитов близки по своим значениям¹.

В зернах пироба можно одновременно наблюдать черные игольчатые и призматические кристаллы рутила, ильменита и октаэдры хромпикотита, что подтверждает сингенетичность этих образований.

Значительно реже в пиропе встречаются включения оливина. В ряде случаев кристаллы имеют идиоморфные очертания, что резко отличает их от оплавленных, корродированных зерен оливина более поздних генераций из кимберлитов.

Кроме перечисленных включений, из пироба удалось извлечь два осколка хромдиопсида: один бутылочно-зеленого, а второй — изумрудно-зеленого цвета. Для изумрудно-зеленого хромдиопсида было установлено: $N_g = 1,697$, $N_p = 1,678$, минерал двусосный, оптически отрицательный, со слабо выраженным плеохроизмом в зеленовато-голубых тонах.

Хромдиопсид кимберлита представлен неправильными, угловатыми, часто изометричной формы зернами размером от 0,5 до 3,0 мм.

Среди сингенетичных включений в хромдиопсиде установлены рутил, хромшпиделиды, пироп и ильменит. Эпигенетические включения представлены магнетитом II генерации и серпентином. Рутил в хромдиопсиде представлен коричневыми и черными включениями призматической и игольчатой формы, иногда располагающимися параллельно спайности минерала-хозяина. Минерал одноосный, оптически положительный, с положительным удлинением и высоким рельефом, $N_g' > 2,05 \cdot cN_g = 0$.

В единственном случае в сростке с хромдиопсидом был обнаружен пироп.

Оливин в трубке «Удачная» и «Мир» обладает преимущественно светло-зеленой окраской с желтоватым оттенком. Средний размер зерен 2—3 мм. Форма зерен в большинстве случаев неправильная, лишь отдельные представители сохраняют характерные для оливина кристаллографические очертания. Изученные кристаллы несут на себе следы растворения, многие из них с поверхности и по трещинам покрыты мелкочешуйчатыми агрегатами серпентина.

В оливине из трубки «Удачная» отмечены сингенетические включения: хромпикотит, хромдиопсид, авгит и эпигенетические — магнетит, гидроокислы железа, серпентин. Наиболее часты включения хромпикотита и хромдиопсида. Рентгенографические исследования последних показали, что они идентичны по составу и параметрам ячейки хромпикотитам и хромдиопсидам, встречающимся в пиробах и в кимберлите.

¹ Рентгеноструктурный анализ минералов проведен сотрудником ВНИИСИМС Л. Т. Литвин.

Оливин был обнаружен в сростании и в частичном прорастании с авгитом темно-зеленого, почти черного цвета. Авгит идентифицирован рентгеновским и оптическим методами.

Таким образом, в изученных минералах-спутниках алмаза установлены следующие включения: ильменит, хромпикотит, рутил, хромдиопсид, оливин, пироп, авгит, магнетит I генерации — сингенетические; серпентин, магнетит II генерации, гидроокислы железа, кварц — эпигенетические.

Известно, что в алмазе наиболее часто в виде сингенетических включений встречаются гипогенные минералы: оливин, пироп и хромшпинелиды, алмаз, графит [26, 29, 78].

Анализ состава и распределение твердых включений в кристаллах, а также экспериментальные данные по характеру фазовых превращений позволяют наметить порядок и последовательность образования гипогенных минералов кимберлитовых тел.

Вполне определенно можно утверждать, что из минералов ранней стадии кристаллизации в числе первых из магматического расплава выпадают оливин, хромдиопсид, хромшпинелид, пироп, рутил и алмаз. Рассмотрим основные условия и предпосылки их кристаллизации на основе экспериментальных данных.

Оливин алмазоносных трубок Якутии отличается устойчивостью химического состава, характеризующегося соотношением фаялитового и форстеритового компонентов 8,5 : 91,5 [84, 118]. Высокая составляющая форстерита обуславливает и высокую температуру плавления минерала, достигающую в присутствии воды при 10 кбар 1200—1300°C, а при 30 кбар 1700—1800°C [68].

Во всех опытах с дунитами и чистыми фракциями оливина отмечается конгруентное его плавление. Лишь при очень высоких температурах в опытах, не достигающих равновесного состояния, отмечалось появление кристаллов энстатита. Эти данные предполагают, что оливин является своеобразным «сквозным» минералом, кристаллизующимся в широком интервале давлений и температур. Сочетание экспериментальных данных с изучением включений кристаллов в кристаллах, соотношения минералов кимберлитовых трубок «Мир», «Спутник», «Айхал» и других дают основание выделить, по крайней мере, две генерации оливина, образовавшиеся в различных термодинамических условиях.

Оливин I генерации кристаллизовался из расплава на ранней стадии развития магматического очага при очень высоких значениях P и t . Он отличается высоким идиоморфизмом кристаллов и повышенным содержанием хрома. Наиболее чистые разности оливина I сохранились в качестве законсервированных кристаллов-узников в пиропе.

Оливин II генерации формировался в момент кристаллизации основной массы расплава. Он образует связующую массу кимберлитового тела. Кристаллы оливина отличаются ксеноморфными, округлыми формами, оплавленными краями, многочисленными

включениями, штриховкой, свидетельствующими о значительных перемещениях.

В литературе имеются указания на более позднюю, третью стадию кристаллизации оливина [118]. Это очень мелкие кристаллы, отличающиеся высоким идиоморфизмом. Оливин III генерации формировался, очевидно, в спокойно остывающей трубке при невысоких значениях давлений и температур.

Пироп является типичным барофильным минералом. Синтез его до настоящего времени ниже 20 кбар не осуществлен. При плавлении пироп в области более низких давлений минерал incongruently распадается на сложные минеральные фазы с образованием форстерита, энстатита, шпинели, диопсида [40, 41].

Присутствие пиропы в алмазоносных трубках и особенно включения чистых идиоморфных кристаллов пиропы в алмазах свидетельствует об их близко одновременном образовании при термодинамических условиях, сходных с условиями образования алмаза. Как показали исследования, в составе келифитовых оболочек пиропы наблюдается обширный комплекс минералов — хлорит, серпентин, эпидот, реже энстатит, шпинель, форстерит, флогопит. Экспериментальным путем нами было доказано, что при incongruentном распаде пиропы (давление не более 20 кбар) образуется минеральная ассоциация энстатит-шпинелевого типа. Хлорит, эпидот, серпентин развиваются, очевидно, в постмагматическую стадию становления кимберлитовых трубок при резком снижении параметров P — t и активном влиянии летучих.

Присутствие кристаллов включения оливина в пиропе, с одной стороны, и отсутствие обратных соотношений с другой может свидетельствовать о последовательности минералообразования в порядке: алмаз + пироп + оливин I — оливин II + келифитовые оболочки пиропы. Эту картину можно детализировать, отнеся к левой части пиропы только фиолетового оттенка, содержащие St , а к правой — пироп-альмандиновые гранаты с пониженным содержанием хрома.

К какому-то моменту первого этапа следует отнести кристаллизацию хромдиопсида, хромпикотита и, очевидно, рутила. Весь перечисленный комплекс минералов встречается в пиропе, алмазе, а также и в оливине II генерации. Образование этих минералов шло с поглощением тяжелых элементов — хрома и титана.

Флогопит, наиболее распространенный щелочесодержащий минерал, занимает в ряду протоматических образований особое положение. Геолого-минералогические исследования показывают, что в кристаллах алмаза, пиропы, оливина, хромдиопсида включения флогопита отсутствуют [26, 29, 78]. Кристаллизация флогопита шла позже всех этих минералов в условиях с пониженными значениями P и t . Этот вывод находит свое подтверждение в экспериментах В. К. Маркова и др. [86, 87], которыми

было установлено, что при давлении выше 40 кбар и температурах 1290—1550°C флогопит является неустойчивым минералом и переходит в гранат или в гранат и неопределенную призматическую фазу. Образование граната сопровождается увеличением плотности на 18—20%. При температуре выше 1550°C гранатовая ассоциация неустойчива и вновь наблюдается переход граната во флогопит II генерации.

Мы склонны считать, что образование флогопита I в соответствии с изложенными фактами следует связывать со вторым этапом кристаллизации протомагматических минералов, этапом резкой смены термодинамической обстановки, характерной для условий формирования оливина II, энстатита, диопсида и других минералов. Флогопит более поздней генерации (флогопит II) формируется в следующую стадию становления интрузивных трубок и знаменует собой накопление летучих и паров воды в верхних горизонтах литосферы. Область устойчивости энстатита и диопсида, судя по данным эксперимента, лежит в широком диапазоне давлений и температур.

Оба минерала идентифицируются в продуктах инконгруентного распада пироба и альмандина [40, 41]. Вероятно, образование основной части энстатита, диопсида, оранжевых кристаллов пироп-альмандинового граната нужно связывать с основной стадией кристаллизации кимберлитовых тел, следующей после алмаза и пироба, в момент внедрения ультраосновной магмы в верхние слои земной коры. Этот этап совпадает с этапом образования оливина II и келифитовых оболочек пироба.

Очень сложным является поведение ильменита. По геологическим данным, ильменит из числа гипогенных минералов образуется одним из последних. Это подтверждается присутствием в ильмените кристаллов фиолетового пироба, оливина II и флогопита. Однако выше говорилось об идентификации кристаллов ильменита в пиробе. Если эти данные подтвердятся дальнейшими исследованиями, то, очевидно, возможно будет выделять две генерации ильменита, первая из которых образуется в магматическом очаге во время прорыва магмы, вторая — в последнюю стадию становления кимберлитов.

Положение алмаза в последовательном ряду гипогенных минералов строго определено, образование кристаллов алмаза происходит одним из первых в особых термодинамических условиях с повышенными значениями P и t . Включения в кристаллах алмаза оливина, хромсодержащего пироба, хромдиопсида, хромшпинелида, т. е. минералов первого этапа кристаллизации, свидетельствуют об образовании его одновременно с перечисленными минералами. Экспериментальным путем нижний барический предел образования алмаза установлен в 30 кбар [43].

Условия образования и кристаллизации протомагматических минералов кимберлитов, исходя из комплекса геологических и экспериментальных данных, представляются следующими:

I стадия: а) образование глубинного магматического очага, заполненного жидким расплавом ультраосновного слабощелочного состава с повышенным содержанием хрома и титана. Резкая недостаточность кремнезема. Концентрация углерода не достигает состояния насыщения по отношению к алмазу. Давление может превышать 100 кбар и более при температурах 2000—3000°C. Вероятно, кристаллизуются пирот, оливин, шпинель;

б) передвижение расплава в верхние слои литосферы, сопровождаемое падением давления (иногда резким) при относительно медленном снижении температуры. Резко повышается состояние насыщения и пересыщения магматического расплава углекислотой. Происходит самопроизвольное образование центров кристаллизации алмазов и активный их рост. Кристаллы плоскогранные прямореберные с преобладанием октаэдрических и кубооктаэдрических форм;

в) дальнейшее продвижение расплава в верхние горизонты земной коры. Быстрое падение концентрации углерода, но не ниже концентрации насыщения по отношению к алмазу. Давление 20—100 кбар, температура 1600—2000°C. Кристаллизуются алмаз-пироп-оливин I-хромдиопсид-хромшпинелид-рутил.

II стадия. Прорыв газов и флюидов в атмосферу. Дегазация расплава. Захват движущихся к поверхности магмы вмещающих пород, обогащение железом, щелочами, кальцием и другими элементами. Давление менее 20 кбар, температура 1200—1500°C. Кристаллизуются энстатит I-диопсид-оливин II-апатит-шпинель-альмандин, келифитовые оболочки пироба-магнетит-ильменит I-флогопит I.

III стадия. Остывающая кимберлитовая трубка. Кристаллизация из расплава и в твердой фазе. Давление менее 15 кбар, температура ниже 1200°C. Кристаллизуются флогопит II-ильменит II-оливин III-магнетит.

Таким образом, зарождение и рост протомагматических минералов кимберлитовых тел происходит стадийно, скачкообразно, с резким изменением термодинамической обстановки. Каждой из стадий, смены условий роста минералов свойственны специфические барофильные ассоциации минералов, отражающие высокие $P-t$ условия начальной стадии и относительно низкие — конечной.

Наиболее резкое изменение термодинамической обстановки отмечается между образованием минеральных ассоциаций I и II стадий. Комплексы минералов II и III стадий не имеют отчетливых границ и отражают постепенное изменение $P-t$ условий.

Согласно существующим теориям кимберлитообразования, можно допустить, что резкая смена термодинамической обстановки II стадии минералообразования по отношению к I связана с явлением прорыва магмы и летучих в верхние слои литосферы и резким спадом давления и температуры. II и III стадии становления кимберлитов отвечают спокойному остыванию маг-

матического расплава, сопровождающемуся ассимиляцией ряда элементов из вмещающих пород.

Зарождение и рост алмаза происходит в I стадию кимберлитообразования. Вполне вероятно, что эту стадию в свою очередь можно подразделять на несколько этапов, отражающих значительные изменения термодинамических условий. Не исключено, что рост кристаллов алмаза продолжается и на более поздних этапах при относительно низких давлениях и температурах.

4. К ВОПРОСУ ПРОИСХОЖДЕНИЯ СЕРПЕНТИНИЗИРОВАННЫХ ПИРОПОВЫХ ПЕРИДОТИТОВ ТРУБКИ «МИР»

К числу наиболее распространенных, родственных кимберлитам пород трубки «Мир» относится группа пироповых гипербазитов. Эти породы встречаются в виде желваков, округленных включений размером от нескольких до 10 см, реже более. Они сложены мелкозернистым агрегатом серпентинита с реликтами пироксенов и оливинов и крупными, до 5—7 мм вкрапленниками граната пироба. Е. В. Францесон [118] выделяет в составе этой группы пород следующие разновидности: 1) оливиниты и дуниты; 2) перидотиты; 3) пироксениты (эклогиты); 4) гранатиты. Генетическое родство всех этих пород сомнений не вызывает. Они состоят из ограниченного круга минералов, изменяющийся состав которых и количественное их перераспределение определяют принадлежность породы к тому или иному типу гипербазитов. Это — орто- и клинопироксены, оливины, гранаты, реже слюды, шпинели, а также минералы вторичной переработки — серпентиниты и амфиболы. Характер изменения минералов и пород рассматриваемых типов в различных физико-химических условиях были описаны в работах И. Д. Макгрегора, В. С. Файва, Ф. Р. Бойда и И. Л. Ингленда, А. Е. Рингвуда, Ю. С. Геншафта, Н. И. Хитарова, В. В. Наседкина и др.

В связи с выдвинутым предположением о вероятной принадлежности перечисленных разновидностей ксенолитов гранатовых перидотитов к единой гипербазитовой магме представляло интерес методом экспериментального моделирования определить параметры образования и устойчивость минеральных ассоциаций наиболее типичных представителей группы.

В трубке «Мир» нами был отобран образец серпентинизированного гранатового перидотита, состоящего из реликтовых зерен оливина, крупных порфировых выделений граната и тонкозернистой массы серпентина. Последний составляет до 80% объема породы и представлен как хризотилом, так и пластинчатой разностью — антигоритом. Оливин присутствует в виде небольших реликтовых зерен желтоватой, зеленовато-желтой окраски ($N_g = 1,691$, $N_p = 1,670$, $2V = +89$), часто полностью замещенных серпентином. Размер зерен не превышает 1 мм. Гранат ма-

линово-красной окраски размером от 1—2 мм, редко до 4 мм в поперечнике.

Судя по показателям преломления ($N = 1,741$), а также по данным рентгеноструктурного анализа и химическому составу гранат относится к пироповой разновидности. В небольшом количестве присутствуют мелкие зерна хромшпинелидов.

Несмотря на интенсивную серпентинизацию образца, на свежих изломах видны псевдоморфозы серпентина не только по оливину, но и по пироксенам. Общий химический состав породы и пироба (табл. 7) в сравнении с анализами несерпентинизиро-

Таблица 7

Химический состав серпентинизированных пироповых перидотитов кимберлитов трубки «Мир»

Оксиды	Серпентинизированный перидотит трубки «Мир», образец М-2*	Гранат из образца М-2*	Пироповые перидотиты трубки «Мир» [118]	Пироповый серпентинит трубки «Мир» [84]
SiO ₂	38,85	41,83	46,00	36,05
TiO ₂	0,06	0,15	0,19	0,37
Al ₂ O ₃	2,29	23,30	3,11	3,08
Cr ₂ O ₃	—	—	0,29	0,54
Fe ₂ O ₃	4,76	1,87	3,34	4,71
FeO	2,06	6,42	5,03	2,71
MnO	0,18	0,33	Сл.	0,03
NiO			0,13	0,49
CoO			0,01	
MgO	33,04	5,65	33,34	35,94
CaO	2,73	20,01	2,01	2,70
Na ₂ O	0,03	0,26	0,15	0,81
K ₂ O	0,07	0,14	Сл.	0,12
H ₂ O ⁻				
H ₂ O ⁺			0,05	0,08
P ₂ O ₅			5,41	
CO ₂			Не обл.	10,00
П. п. п.	15,53	0632	99,06	99,72
Сумма	99,60	100,28		

* Химик-аналитик Л. Ф. Матерних, ВНИИСИМС.

ванных пород позволяет считать, что отобранный образец относится к группе гранатовых перидотитов лерцолитового типа.

Эксперименты проводили на установке высокого давления по методике, описанной ранее в работах [62, 68]. Плавление и перекристаллизацию осуществляли без добавления воды, однако присутствие водосодержащего минерала в образце (серпентина), а также в катлените, окружающем реакционную камеру, обуславливало некоторое парциальное давление ниже общего давления нагрузки $P_{H_2O} < P_{общ.}$

С целью проверки влияния воды на ход эксперимента по перекристаллизации гранатового перидотита часть опытов была проведена с образцами, предварительно прокаленными при 800°C в течение 3 ч (см. табл. 7). Контрольные опыты с прокаленными образцами существенных отличий по набору образующихся ассоциаций минералов и областей их стабильности от опытов со свежими серпентинизированными разностями не выявили.

Экспозиция опытов достигала

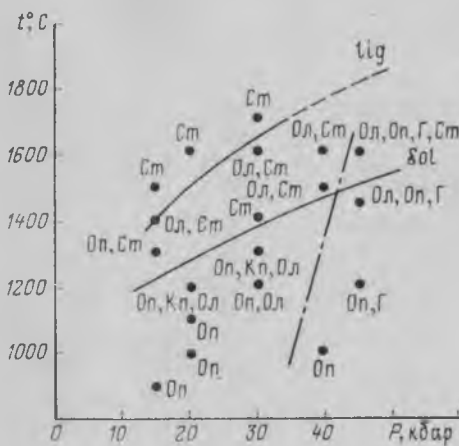


Рис. 8. Диаграмма плавления пиропового перидотита — граница солидуса (Sol) и ликвидуса (l.l.g.), граница гранатизации перидотита. Ст — стекло, Оп — ортопироксен, Кп — клинопироксен, Ол — оливин, Г — гранат.

С повышением температуры в ликвидус-солидусной зоне количество пироксена достигает 10—15% и его удлиненные пластинчатые кристаллы имеют размер 0,3—0,5 мм. Оптические константы ($N_g=1,692$, $N_p=1,685$; $c N_g=0$) и рентгеноструктурный анализ позволяют идентифицировать его как энстатит.

В ликвидус-солидусной зоне, преимущественно близ нагревателя, образуются также таблитчатые и вытянутые кристаллы оливина с характерными пятнистыми цветами интерференционной окраски. Размер кристаллов до 0,3 мм ($N_g=1,708$, $N_p=1,682$, $2V=-82^\circ$). Судя по показателям преломления, оливин соответствует составу $Fe_{80}Fa_{20}$ [85]. Минерал погружен в бурое стекло ($N=1,608$). В опытах при двустадийной кристаллизации из расплава близ ликвидуса оливин является преобладающей фазой, составляя до 50—60% объема.

При давлениях в 20 и 30 кбар температура солидуса состав-

максимального времени — 60 мин, при давлениях в 40—45 кбар выдержки не превышали 20—30 мин. Эксперименты проводили в интервале давлений 15—45 кбар при максимальных температурах, не превышающих 1700°.

Кристаллизация при 15 кбар. Полное плавление породы происходит при 1400°C. Температура солидуса 1230°C (рис. 8). Первые изменения опытного образца при подъеме температуры отмечаются в интервале 800—900°C. Мелкозернистая масса серпентина постепенно мутнеет, и порода приобретает бурую окраску. При 900°C в бурой неполирующей массе появляются тонкие, хаотично расположенные лейсты пироксена.

ляет 1290 и 1390°C, а ликвидуса — 1500 и 1650°C соответственно. Последовательность изменения образца с ростом температуры не изменяется. Основной кристаллической фазой ликвидус-солидусной зоны является оливин ($N_g=1,695$, $N_p=1,660$). В зоне субсолидуса наряду с ортопироксеном и оливином только в двух опытах при температуре 1200° отмечено появление мелких удлиненных кристаллов клинопироксена ($N_g=1,752$; $N_p=1,732$; $c N_g=30^\circ$). При более низких температурах ортопироксен составляет до 90% новообразованной массы минералов. С повышением давления до 40 кбар температура солидуса достигает 1480°C. Область сосуществования расплава и кристаллической фазы расширяется. Основными новообразованными минералами в указанных интервалах давлений являются энстатит и оливин. Оба минерала близки по оптическим и рентгенометрическим характеристикам соответствующим минералам низкобарических областей.

При давлении 45 кбар, наряду с перечисленными фазами, впервые появляются мелкие кристаллы граната. При формировании из расплава они образуют идиоморфные ромбододекаэдрической формы кристаллы размером до 0,2—0,3 мм. Судя по показателю преломления ($N=1,753$), минерал близок гранату исходной породы, т. е. существенно пироповый. В зоне расплава гранат составляет не более 10—15%. В субсолидусной зоне количество и размер его кристаллов сокращаются. Полностью отсутствует при этих давлениях клинопироксен.

Таким образом, в зависимости от термодинамических режимов кристаллизации можно выделить три типа устойчивых ассоциаций минералов, образующихся при плавлении серпентинизированных гранатовых перидотитов.

1. При давлении 15—40 кбар и температурах ниже температуры солидуса устойчива минеральная ассоциация оливин+ортопироксен+клинопироксен. Минеральный парагенезис характерен для перидотитов, образующихся на умеренных глубинах. Перидотиты подобного типа с переменным количеством составляющих минералов характерны для многих дифференцированных интрузий орогенных систем.

2. С увеличением давления до 45 кбар в субсолидусной зоне устойчива ассоциация оливин+ортопироксен+гранат. Ассоциация барофильного типа приближается по количественному и качественному составу к исходной породе. Этот минеральный парагенезис характерен для глубинных зон земной коры и верхней мантии. Термобарические параметры формирования гранатового перидотита совпадают с параметрами синтеза кристаллов алмаза и, очевидно, приближаются к значениям $P-t$ устойчивости его в природных условиях.

3. Широкая область совместного сосуществования жидкого расплава и твердой фазы, достигающей 200—300°C, предопределяет возможность кристаллической дифференциации и сегрегационной кристаллизации. Очевидно, при частичной кристаллиза-

ции расплава в ликвидус-солидусной зоне возможно образование оливина и отделение его при медленном эволюционирующем остывании расплава в количестве 15—30% объема. Твердый остаток будет соответствовать оливинитам и дунитам. В остаточном расплаве — респгите будут накапливаться глинозем, щелочи, кальций и другие элементы. Исследования И. Куширо с сотрудниками [55] показали, что при частичном плавлении гранатового перидотита (10—15%) при давлении свыше 30 кбар образуется обогащенная оливином базанитовая жидкость, а при давлениях 20 кбар — базальтовая жидкость.

Проведенные исследования подтверждают, таким образом, возможность расплавов перидотитового состава к генерации родственных им дифференциатов. Серпентинизация пород — вторичный процесс, проходящий в постмагматическую стадию при температурах, не превышающих 520° [94].

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ ПО ФАЗОВОМУ ПЕРЕХОДУ ГРАФИТ — АЛМАЗ В СИСТЕМЕ УГЛЕРОД — МЕТАЛЛ

Вопросу зародышеобразования алмаза посвящено достаточно много работ [8, 82, 145], но в своем большинстве в них приводится лишь качественная оценка энергии активизации процесса зародышеобразования. Известно, что термодинамический потенциал Гиббса или свободная энергия Гиббса (G) является движущей силой процесса, будь то химическая реакция, кристаллизация, полиморфные превращения и т. п. Настоящий раздел посвящен изучению взаимосвязи некоторых кинетических особенностей с термодинамикой и, в частности, с изобарным потенциалом Гиббса на примере системы Ni—Mn—C. С этой целью экспериментальным путем была установлена статистическая зависимость числа центров кристаллизации (ч. ц. к.) алмаза от давления в интервале 43—49 кбар при температурах $T=1323, 1433, 1543$ К (рис. 9).

Поскольку спонтанное образование новых центров кристаллизации в указанных условиях практически заканчивается по истечении времени около 2 мин [12], длительность опытов по синтезу алмаза составляла 3 мин. Естественно допустить, что ч. ц. к., возникающих в каждом опыте, соответствует количеству реализованных зародышей алмазной фазы. Использование термодинамических данных

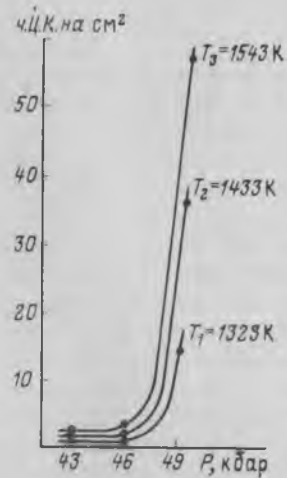


Рис. 9. Зависимость ч. ц. к. на 1 см² реакционного объема от давления при различных температурах

для равновесной кривой превращения графит — алмаз позволяет установить связь между числом центров кристаллизации и G — свободной энергией Гиббса. Изотермическое изменение свободной энергии в зависимости от давления [66] выражается формулой (5.1):

$$\Delta G_p^0 = \Delta G_T^0 + \int_0^p \Delta V dp, \quad (5.1)$$

где $\Delta V = V_{\text{граф}} - V_{\text{алм}}$ — при данной температуре;

ΔG_T^0 — изменение свободной энергии при данной температуре;

ΔG_T^0 — изменение энергии при данной температуре и $p=0$.

Расчеты, выполненные по уравнению (5.1), указывают на линейный характер зависимости ΔG_T^0 от давления (без учета изменений объемов алмаза и графита от давления). Совмещая графики зависимостей ΔG_T^0 и числа центров кристаллизации от давления, можно получить зависимость ч. ц. к. как функцию ΔG_T^0 (рис. 10). Для этой зависимости удобно использовать размерность ΔG_T^0 не в калориях на моль, а в эргах. Для пересчета использовалась величина критического зародыша порядка 10^{-6} см [8, 145]. Непосредственно из графиков (см. рис. 10) находится максимальная свободная энергия, численно равная работе образования зародыша критического размера как функция p при $T=1323, 1433, 1543$ К, которая имеет S-образный вид (рис. 11).

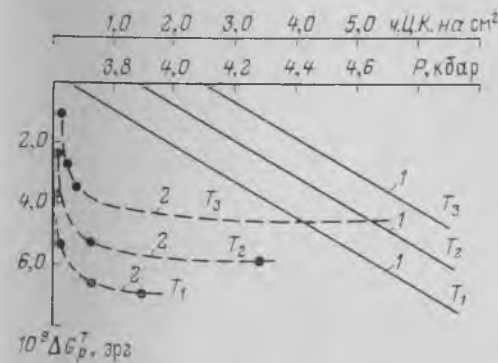


Рис. 10. 1 — зависимость ΔG_T^0 от давления; 2 — зависимость ч. ц. к. от ΔG_T^0 ($T_1=1323$ К, $T_2=1433$ К, $T_3=1543$ К).

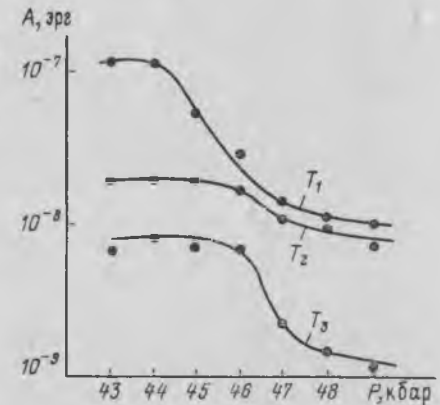


Рис. 11. Зависимость работы образования зародыша алмаза от давления. ($T_1=1323$ К, $T_2=1433$ К, $T_3=1543$ К)

Ход кривых на рис. 11 показывает, что работа образования зародышей имеет постоянную величину в определенном интервале Δp , зависящем от температуры, который может быть объяснен наличием метастабильной области у линии равновесия графит — алмаз; ширина ее по давлению составляет 2—4 кбар [59]. Более слабая зависимость работы образования зародышей от давления при температуре T_2 , возможно, связана с присутствием в среде кристаллизации конкурирующих фаз типа Me_nC_m [153], которые сохраняют свою стабильность при этой температуре до некоторого критического давления.

В закритическом интервале p , T -условий образование и рост алмаза лимитируются, очевидно, пересыщением раствора углерода в расплаве металла. В связи с приведенными данными представляет интерес тот факт, что зависимость работы образования зародыша от давления, полученная для прямого превращения графит — алмаз [145], также имеет S-образный вид, но величина интервала Δp в этом случае на порядок больше.

6. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ПРЕВРАЩЕНИЯ ГРАФИТА В АЛМАЗ

Изучение механизма фазовых превращений обычно заключается в выяснении промежуточных соединений, образующихся в процессе. Зная такие соединения и их влияние на рост кристаллов, в принципе можно создавать наиболее благоприятные физико-химические условия. По поводу механизма превращения графита в алмаз существуют различные гипотезы. Наиболее обоснованной из них является карбидная, согласно которой промежуточными соединениями являются неустойчивые карбиды [50]. Условия возникновения и роль карбидов оцениваются по-разному. Например, для системы железо — графит полагают, что синтез осуществляется через следующие промежуточные соединения: $Fe_3C \rightarrow Fe_2C \rightarrow FeC$, из которых наиболее богатое углеродом разлагается с образованием железа и алмаза, и цикл повторяется снова [153]. Существование такого ряда не нашло подтверждения в последующих работах. Цементит (Fe_3C) оказался устойчив при высоком давлении и обнаружен в ассоциации с алмазом [133]. Отмечается, что алмазообразование наблюдается только при содержании в системе Fe — C более 33% углерода. В системе Ni — Mn — C образование алмаза также зависит от соотношения металл-графит. Когда бралось отношение 6 : 1, то вне зависимости от P — T условий спонтанных кристаллов не наблюдалось, а затравки сильно протравливались [147]). Образование карбидов в ассоциации с алмазами наблюдалось при следующих условиях: содержание марганца составляло 70% массовой концентрации, никеля — 30% и отношение металл: графит — 3 : 1.

Карбидообразование замедляет скорость процесса и уменьшает выход кристаллов алмаза.

С целью более детального выяснения условий образования карбидных фаз нами изучалась система Ni — Mn — C в интервале давлений 30—45 кбар и температур 800—1200°C.



Рис. 12. Микроструктура сплава Ni — Mn, окружающего кристаллы алмаза. $\times 130$.

Опыты проводились в камерах как прямого, так и косвенного нагрева. Калибровка камер проводилась при комнатной температуре по фазовым переходам висмута и таллия без поправок на термическое расширение. Косвенный нагрев применялся для того, чтобы выяснить влияние примесей, проникающих из контейнера (литографский камень) при прямом нагреве, на образование фаз. Как оказалось, такого рода влияние было незначительным.

Сначала авторы изучали влияние соотношения Ni : Mn на скорость процесса и выход кристаллов алмаза. Было установлено, что с увеличением содержания никеля в сплаве Ni — Mn при послойном заполнении контейнера (количество графита больше, чем металла), давлении 44 кбар и температуре $\sim 1200^\circ C$ скорость процесса и выход кристаллов алмаза несколько увеличивается.

Таким образом, данные, приводимые в работе [147], подтверждаются. Просмотр полированных шлифов, приготовленных из из спеков с алмазами, показал, что карбидная фаза в таких условиях не обнаружена. Фазовый состав полировок определялся по микротвердости под микроскопом ПМТ-3. На рис. 12 приведена микрофотография кристаллов алмаза с окружающей их пленкой металла, достигающей иногда толщины 0,1 мм. Полученные результаты говорят о том, что металл, непосредственно прилегающий к кристаллам алмаза в процессе их роста, был

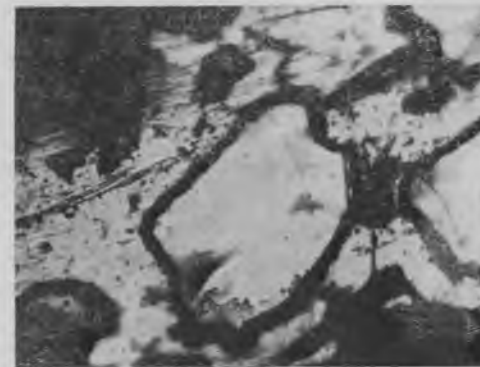


Рис. 13. Микроструктура сплава Ni — Mn, содержащего карбидную фазу (светлые зерна). $\times 400$.

расплавлен, на что указывает его дендритная структура, возникающая при затвердевании после снятия температуры и давления. В центральной части металла видно несколько включений сферолитов графита.

При давлении 30—45 кбар и той же схеме заполнения контейнера, если температура устанавливается несколько ниже температуры плавления металла ($t < 1100—1200^{\circ}\text{C}$), то появляется карбидная фаза. Светлые зерна на рис. 13 с черной каймой, по своей форме близкие к изометричным, — это зерна карбидов, обнаруженных после травления полировок реактивом Ржешотарского. Карбиды исчезают при расплавлении металла, т. е. возникают на стадии, предшествующей кристаллизации алмаза и, таким образом, являются метастабильными. Их химический состав и структура не изучались.

Исчезновение карбидов при температуре плавления следует связывать с их частичным разложением, а также частичным растворением в расплавы металла. На возможность формирования в расплавах $\text{Mn}—\text{C}$ связей карбидного типа указывается в работе [11], кроме того, карбид никеля (Ni_3C) также может растворяться в расплаве никеля, образуя эвтектику при температуре 1297°C (давление 50 кбар), т. е. на 88°C ниже эвтектики $\text{Ni}—\text{C}$ [173]. Заметного повышения устойчивости Ni_3C с увеличением давления в отличие от Fe_3C и Mn_{23}C_6 не наблюдается. Интересно отметить, что разложение Ni_3C в поле термодинамической устойчивости алмаза не сопровождается образованием последнего. Всегда образуется только графит [173].

В указанном интервале температур и давлений изучались отдельно системы $\text{Mn}—\text{C}$ и $\text{Ni}—\text{C}$. В первой — обильное карбидообразование, во второй — карбиды не обнаружены, хотя использовались травители трех различных составов, употребляемых для сплавов на основе никеля. Это дает основание считать, что образование карбидной фазы в сплавах $\text{Ni}—\text{Mn}$ обусловлено наличием марганца. В карбидах, конечно, присутствует и никель, изоморфно замещая марганец и тем самым понижая их устойчивость.

Проводились опыты и с гомогенной смесью, которая содержала равные количества металлического никеля и марганца и 30% по отношению к металлам порошка графита с размером частиц — $0,25+0,1$ мкм. Полученные результаты при параметрах синтеза алмаза показаны на рис. 14. Четко выражена следующая зональность: в центральной наиболее горячей части спека — металл и перекристаллизованный графит, затем алмазы, и в наиболее холодной зоне, прилегающей к пуансонам, — карбиды. Возникновение карбидов зависит не только от температуры и давления, но и от размеров исходных частиц графита в гомогенной смеси. При употреблении графита с размером зерен менее 0,1 мкм образования карбидов не наблюдается.

Устойчивость карбидов зависит от наличия в системе приме-

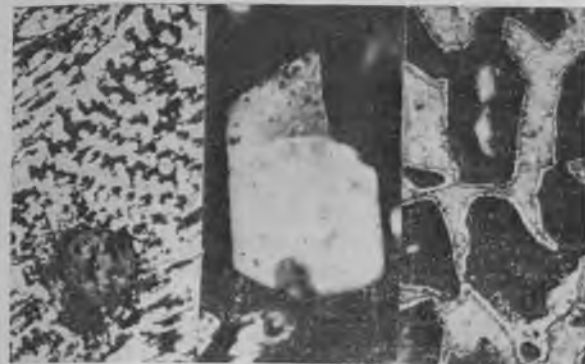


Рис. 14. Микрофотография шлифа с кристаллами алмаза. $\times 200$. (Карбидные зерна обнаружены только в более холодной части образца.)

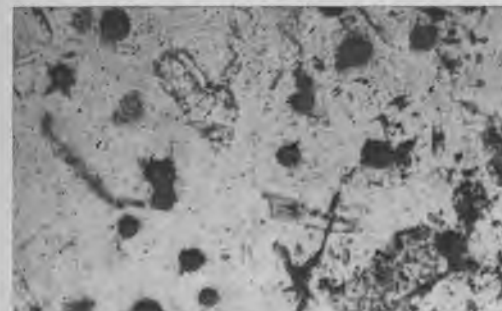


Рис. 15. Микроструктура сплава с добавкой Cu . $\times 100$. (Структура содержит сферический графит, карбидная фаза не обнаружена.)

сей. Так, при добавлении к системе $\text{Fe}—\text{C}$ 5% Si , Al , Mg , Ni (по отношению к железу) наблюдается тенденция к увеличению выхода алмазов за счет уменьшения скорости образования цементита [19]. Cr и Mn не изменяют выхода алмазов, а CaSi_2 стабилизирует карбид никеля и количество алмазов понижается. Медь разрушает карбиды Ti , Mo , W и других тугоплавких элементов, благодаря чему сплавы указанных металлов с медью были предложены для получения алмазов. Влияние меди на устойчивость карбидов в сплаве $\text{Ni}—\text{Mn}$ изучалось нами в условиях их образования, описанных выше. При содержании в сплаве $\text{Ni}—\text{Mn}$ 1—3% Cu карбиды не устанавливаются. Металл содержит лишь сферолиты графита (рис. 15). Следовательно, медь понижает устойчивость карбидов марганца.

Из вышеизложенного следует, что промежуточными соединениями в процессе превращения графита в алмаз являются метастабильные карбиды или карбидоподобные группировки в расплаве металла.

7. ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНОЙ СРЕДЫ НА ПРИМЕСНЫЙ СОСТАВ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

Влияние химизма кристаллообразующей среды, термодинамических условий сказывается не только на внешней и внутренней морфологии, окраске, но и обуславливает структурные аномалии алмазов [69, 159].

Известно [30], что кристаллы фиксируют в объеме и на границах все изменения химизма любых систем, в том числе и металл — углерод. Диагностика природы побочных фаз, характер распределения дает важную информацию о реальных условиях их формирования и способствует пониманию процесса кристаллизации на определенных его этапах.

В настоящей работе изучались алмазы, полученные из различных углеродистых материалов: графита ГМЗ и пористого графита с малой степенью совершенства структуры (табл. 8).

Таблица 8

Характеристика углеродистых материалов, взятых для синтеза

№ п.п.	Материал	Элементарный состав материала. %					Плотность, $d_{ист}$, г/см ³
		С	Н	S	O+N	(зола) А	
1	Пористый графит	95,98	0,104	1,69	1,206	0,93	1,97
2	Графит ГМЗ	99,75	0,018	0,025	0,19	0,008	2,2

Все эксперименты проводились в присутствии сплава Ni — Mn, который оставался неизменным в ходе всего комплекса работ, что подчеркивало роль углеродной среды. Длительность циклов кристаллизации составляла 1,5 мин. Монокристаллы, выращенные в разных углеродных средах, отличались между собой визуально по габитусу, цвету, характеру распределения включений.

В системе металл — пористый графит (1) были получены в основном черные, непрозрачные октаэдры с гладкими и шероховатыми гранями. Значительную долю составляли октаэдрические кристаллы, сильно уплощенные по L_3 и удлинненные по L_2 , темно-зеленого цвета, с макровключениями неправильной формы и закономерно ориентированными по осям симметрии. Во втором случае (2) образовывались преимущественно прозрачные кристаллы октаэдрического и кубооктаэдрического габитуса, гладко-гранные, с равномерной желто-зеленой окраской.

Отмеченные различия кристаллов, выращенных в различных углеродных средах, явились следствием специфических преобразований системы металл — пористый графит и отчетливо выявляются при проведении сравнительного термодинамического и кинетического анализа поведения использованных при синтезе графитов [83].

При этом установлено, что сжатие углеродистых материалов

с более низкой плотностью приводит к дополнительному выделению тепла и, следовательно, к большим удалениям от равновесных условий кристаллизации, по сравнению с плотными графитами. Одновременно следует учитывать, что процесс каталитического превращения несовершенного графита в алмаз может в определенной мере осложняться присутствием в составе этого материала метастабильной ромбоэдрической модификации углерода. Как известно [143], содержание ромбоэдрической структуры не постоянно, и для несовершенных графитов может колебаться в зависимости от степени закристаллизованности [142], степени дисперсности зерен при механическом размоле [52] и т. д. Можно полагать, что специфические черты природы исходного углеродистого материала (1) и условия его преобразования в алмаз привели к формированию кристаллов, несущих на себе эти особенности.

Рентгенографическое исследование включало пористый графит и графит ГМЗ, взятые до и после синтеза, и алмазы, полученные на их основе. Пробы остаточного после синтеза углерода отбирались после химической обработки спека разбавленной соляной кислотой. Дальнейшее кипячение спека в царской водке и многократное окисление хромовой смесью предотвращало возможное загрязнение кристаллов продуктами синтеза. Отбор кристаллов для исследования проводился под биноклем.

Результаты расчета рентгенограмм графитов и идентификация фаз в полученных кристаллах приведены в табл. 9. Эти данные показывают, что в обоих случаях кристаллы содержат фазу металлической природы, которая описывалась и ранее [120]. В рассматриваемом случае интерметаллид Ni—Mn имеет гранцентрированную кубическую решетку с параметром 3,66 Å, что превышает параметр решетки алмаза ~ на 2,5%. Вследствие геометрического и размерного подобия решеток, алмаз и включения кристаллитов твердого раствора Ni—Mn закономерно срастаются.

Помимо отражений от фазы с параметром $a_0 = 3,66 \text{ Å}$, на рентгенограммах алмаза из графита (1) наблюдается ряд линий, которые принадлежат включению минерала из группы манганокальцита среднего состава между родохрозитом и манганокальцитом [63]. Образование этого минерала является следствием диффузии CaCO_3 (входящего в состав чечевицы) в расплав в условиях синтеза алмаза.

Наряду с отмеченным типом включений, на рентгенограммах алмазов из несовершенного графита, в отличие от кристаллов из графита ГМЗ, на фоне аморфного галло обнаруживается ряд дифракционных линий с возрастающими межплоскостными расстояниями вплоть до $\frac{d}{n} \sim 8,7 \text{ Å}$. Возникновение их нельзя объяснить на основании гексагональной структуры графита.

шем более подвижную структуру, этот показатель уменьшается значительно интенсивнее (от 3,61—3,44 Å до 3,44—3,33Å), чем в графите ГМЗ (от 3,337 Å до 3,35 Å). Формирование более упорядоченной конечной структуры углерода в экстремальных условиях согласуется с теоретическими положениями и подчеркивается экспериментальными данными, затрагивающими эту проблему [165]. Следует, однако, заметить, что образованию совершенной структуры углерода всегда предшествует возникновение промежуточных форм [143, 165] и набор их тем шире, чем дефектнее исходная матрица. По-видимому, наиболее стабильные остатки этих образований фиксируются как в алмазах, так и в остаточном после синтеза углероде.

Таким образом, сравнительное изучение примесного состава синтетических алмазов, полученных в разных углеродных средах, позволяет установить определенную корреляционную связь с природой исходных углеродистых материалов и особенностями физико-химической обстановки формирования кристаллов. Выявление специфического состава алмазов позволяет допустить, что для образования алмазов не является обязательным полное растворение углерода в расплаве на отдельные атомы; кристаллы алмазов могут образовываться из метастабильных группировок, имеющих координацию и мотив, близкий к кристаллической фазе, и способных обеспечить рост зародышей по принципу жидкостной эпитаксии из расплава [88].

8. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СЕРНИСТОГО КАДМИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Монокристаллы сернистого кадмия обладают уникальным сочетанием оптических, электрических и механических характеристик и имеют широкий диапазон применения [27].

В настоящее время в Советском Союзе и за рубежом разработаны различные методы выращивания монокристаллов CdS, основанные на кристаллизации их из газовой фазы (в вакууме или в атмосфере газа-носителя), раствора в расплаве, а также под давлением инертного газа. Лучшие кристаллы гринокита, выращенные из расплава, достигают 100 мм длины, имеют плотность дислокаций 10^5 см^{-2} , суммарное содержание примесей $\sim 10^{-3} \%$. Но такое качество кристаллов далеко не удовлетворяет потребителей.

Основные трудности и недостатки высокотемпературных методов выращивания сульфида кадмия возникают вследствие некоторых особенностей его физико-химических свойств.

Во-первых, сернистый кадмий относится к числу легко сублимирующихся веществ (по сравнению с полупроводниковыми соединениями других классов). При этом сублимация сопровождается почти полной диссоциацией. Так, при температуре выше

1000° степень диссоциации CdS достигает 85—98% [106]. Снижение сублимации до практически приемлемых величин за счет увеличения давления паров одного из компонентов удается лишь в редких случаях.

Во-вторых, разложение расплава приводит к нестехиометричности его состава. Поддерживать стехиометрию состава расплава с помощью заданного давления компонентов, как это с успехом применяется в технологии выращивания соединений $A^{III}B^{V}$, не удается, так как сублимация происходит даже на холодном конце ампулы. Поэтому основным фактором, определяющим режим кристаллизации, является концентрационное переохлаждение, вызываемое избытком одного из компонентов в расплаве.

В-третьих, большие концентрации и электрическая активность собственных точечных дефектов (вакансий, междуузлий) дают мелкие донорные и акцепторные уровни, создают различные ловушечные уровни в запрещенной зоне. Меняя, например, концентрацию собственных дефектов в одном и том же кристалле CdS, можно изменить его удельное сопротивление на несколько порядков, фоточувствительность, подвижность электронов, а также придавать кристаллу свойства усиливать ультразвук или ускорять его.

В-четвертых, кристаллы, получаемые высокотемпературными методами, часто несовершенны по структуре в связи с полиморфизмом и политипизмом. Полиморфный переход приводит к двойникованию и большой механической напряженности монокристаллических областей.

И, наконец, в-пятых, очистка кристаллов от примесей при выращивании высокотемпературными методами не происходит (за исключением метода сублимации).

Для получения бездефектных кристаллов целесообразно освоение методов, позволяющих осуществить выращивание кристаллов при температурах ниже точки полиморфных превращений, избавиться от недостатков, присущих высокотемпературным методам. В этом отношении наиболее перспективным представляется гидротермальный метод температурного перепада.

В литературе имеется ряд публикаций о возможности гидротермальной перекристаллизации гринокита с использованием кислых и близнейтральных сред кристаллизации [35, 39, 139, 156, 169]. Основные результаты этих работ можно свести к следующему. Перекристаллизация сернистого кадмия осуществляется методом температурного перепада в поле устойчивости гексагональной модификации (гринокита) при температурах не ниже 350°C. Образующиеся кристаллы спонтанного зарождения имеют гексагональный облик. Подробных кристалломорфологических описаний не приводится. Сведений о перекристаллизации при более низких температурах, а также о росте гринокита на затравку в литературе нет.

Настоящие исследования проведены с целью выяснения воз-

возможности гидротермальной перекристаллизации сернистого кадмия в гидротермальных средах при сравнительно низких температурах — до 300°C.

Водно-солевые сульфидосодержащие системы при повышенных параметрах являются сильно агрессивными средами, в том числе и для таких материалов, как серебро и платина, чаще всего применяемых для футерования реакционных объемов. Поэтому эксперименты по перекристаллизации CdS в гидротермальных условиях осуществляли с использованием автоклавов объемом 150 мл, футерованных фторопластом-4, устойчивым до 300°C.

Автоклавы помещали в групповые печи, рассчитанные на одновременный нагрев от двух до семи автоклавов. Несколько опытов было поставлено в титановых вкладышах плавающего типа, помещенных в обычные стальные сосуды. Коэффициенты заполнения в стальном автоклаве и Ti-вкладыше подбирались по P — F — t — x -диаграммам [97].

Из-за отсутствия данных по растворимости сернистого кадмия при повышенных температурах и давлениях выбор растворителя мог базироваться только на имеющихся сведениях об образовании возможных комплексов кадмия, возникающих в тех или иных средах при обычных условиях [121, 138]. Это касается хлоридных, иодидных, фосфатных, азотных, аммиачных комплексов, которые могли бы возникать в таких растворителях, как $(\text{NH}_4)\text{PO}_4$, NH_4F , NH_4Cl , LiCl , NH_4Br , NH_4I , KBr , CdNH_4I , HNO_3 , H_3PO_4 , HCl .

Во всех опытах в качестве шихты использовали химреактивы — сернистый кадмий марки «для люминофоров», удовлетворяющий требованиям БКО-028.014ТУ, либо дробленый кристаллический сульфид кадмия, полученный методом сублимации. Шихту помещали на дно автоклава в количестве 7—30 г (в зависимости от длительности опыта и концентрации растворителя) в виде прессованных таблеток или порошка.

Продукты перекристаллизации сернистого кадмия идентифицировали рентгенофазовыми анализами. Во всех опытах по исследованию перекристаллизации в различных растворах получали только гексагональную модификацию сернистого кадмия — гринокит. Результаты экспериментов большой серии опытов (более 100) кратко описаны ниже.

Перекристаллизацию CdS в галогенидах аммония (NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I) наблюдали только при достаточно высоких концентрациях растворителя (5M NH_4Cl , 2—4M NH_4I , 1M NH_4Br) и перепадах температур ($>40^\circ\text{C}$). Однако в целом массоперенос был очень незначителен и составлял не более $0, n = 0, 0n$ г/сут·л. Степень перекристаллизации возрастала в ряду растворов с катионами Cl^- — I^- — Br^- , а также с увеличением исходной концентрации раствора и температурного перепада между зонами роста и растворения. Образовавшиеся кристаллы гринокита были очень темного (до черного) цвета, мелкие, в основном гексапи-

рамидального габитуса. Только в растворах NH_4Cl цвет полученных кристаллов был более светлый — оранжево-коричневый. Нарост на затравку наблюдали в растворах NH_4I (3M) и NH_4Cl (5M) в том случае, если перепад был порядка 35—40°C и выше.

Перекристаллизацию сернистого кадмия в растворах бромистоводородной кислоты изучали при температурах 280—240°, перепадах температур 20—25°C и концентрации растворов от 4 до 40%. При этих параметрах наблюдали перенос CdS, интенсивность которого повышалась с ростом концентрации кислоты. Растворимость CdS при этом достаточно высокая (например, в 20% растворе HBr она больше 100 г/л). Процесс перекристаллизации сопровождался сильным газовыделением сероводорода. Кристаллы спонтанного зарождения и нарост на затравку имели темно-красный цвет. Побочных твердофазовых продуктов при выращивании CdS из растворов HBr не возникало.

В растворах ортофосфорной кислоты растворимость и перекристаллизация происходили также достаточно интенсивно. Однако при перепадах между зонами роста и растворения порядка 20—35°C в концентрированных растворах (40—80%) интенсивность перекристаллизации была ниже, чем в менее концентрированных (20—18%). Возможной причиной этого являлось то, что в концентрированных растворах при температурах опыта и использованных коэффициентах заполнения гомогенность системы не была достигнута. Это затруднило перенос CdS во всем объеме автоклава. Одним из достоинств использования растворов H_3PO_4 является то, что в системе не образовывались не только побочные твердофазовые продукты, но и газообразные, в том числе H_2S . Тем самым устранялся один из возможных источников нарушения стехиометрии получаемых кристаллов. Цвет кристаллов был более светлый — оранжевый.

Выращивание CdS из растворов ортофосфорной кислоты наглядно продемонстрировало влияние природы растворителя на кристалломорфологические особенности кристаллизующего вещества. Если грань $\{10\bar{1}0\}$ на кристаллах гринокита при выращивании их, например из растворов HCl, возникала крайне редко и имела подчиненное значение, то при выращивании их из растворов H_3PO_4 кристаллы в широком интервале пересыщений в том же интервале значений t и P имели призматический облик, а пирамидальная огранка кристаллов со стороны отрицательного моноэдра отсутствовала (рис. 16, а). Наблюдали также достаточно однородный нарост на затравку.

Опыты с использованием в качестве растворителя водных растворов азотной кислоты показали, что растворение CdS в этой системе происходило инкогруентно с образованием окислов азота. Величина «растворимости» достаточно высока (100 г/л в 30% водном растворе), но перекристаллизация не происходила. Вероятной причиной этого, по-видимому, являлась большая термическая устойчивость нитратных комплексов кадмия.

Перекристаллизация сернистого кадмия в растворах *фтористоводной кислоты* концентрации 4—20% массовой концентрации отмечалась при температурах 260—285°C и $\Delta t = 20—40^\circ\text{C}$. Процесс сопровождался интенсивным газовыделением H_2S и



Рис. 16. Кристаллы гринокита спонтанного зарождения, выращенные:
а) из растворов ортофосфорной кислоты. $\times 7$; б) из растворов соляной кислоты. $\times 5$.

HF . При этом образовывались мелкие (0,1—0,2 мм) таблитчатые и гексапирамидальные кристаллы гринокита желтого цвета.

Вопрос использования в качестве растворителя водных растворов хлористого лития, к сожалению, остался до конца не выясненным. В трех опытах (6 различных вариантов) использовали водные растворы LiCl концентрации 1—15 М. Оказалось, что

в некоторых опытах перекристаллизация и растворимость в менее концентрированных растворах происходила более интенсивно, в других — наоборот. Причиной этого явилось то, что при больших концентрациях LiCl (8—15 М), температурах 250—300°C и $F = 0,78$ явно не наступала гомогенизация системы. Уровень жидкой фазы находился в зоне, где температурный перепад был незначителен, а перенос, несмотря на большую общую растворимость CdS (при остывании раствора всегда выпадал порошкообразный CdS), либо отсутствовал, либо был очень мал. Тем не менее очевидно, что LiCl может быть перспективным растворителем. Возможно, для этого потребуются более высокие параметры t и P .

Кристаллы спонтанного зарождения, а также полученный парост на затравку был желтого цвета. Выделение H_2S в системе $\text{LiCl} - \text{CdS} - \text{H}_2\text{O}$ не происходило.

Совершенно не было отмечено перекристаллизации CdS в водных растворах $(\text{NH})_3\text{PO}_4$, K_2CO_3 , KOH , NaOH , Na_2CO_3 , H_3BO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 .

Уже первые опыты по перекристаллизации CdS в растворах соляной кислоты показали перспективность ее применения для выращивания кристаллов гринокита. Вопросы перекристаллизации гринокита в этом растворителе обсудим более подробно.

Спонтанную кристаллизацию сернистого кадмия в растворах HCl осуществляли при температурах 210—290°C, перепадах температур между зонами роста и растворения (Δt) 10—50°C, концентрациях HCl 0,3—6 М и коэффициентах заполнения автоклава жидкой фазой 0,6—0,9. Перекристаллизованный CdS обычно агрегировался в овальные образования, по виду и цвету напоминающие спелые ягоды малины, и оседал в зоне роста на стенки сосуда или на пробке. С возрастанием пересыщения раствора размер этих образований увеличивался, а цвет изменялся от черного до оранжевого. Встречались отдельные индивиды размером 0,1—5 мм, габитус которых зависел от условий роста и длительности опыта (рис. 16, б).

При выращивании кристаллов CdS из растворов соляной кислоты отмечено несколько типов габитусных форм. Наиболее простой габитус, характерный для относительно высоких пересыщений раствора, представлен сочетанием двух форм — отрицательного моноэдра $\{000\bar{1}\}$ и гексагональной пирамиды первого рода $\{10\bar{1}\}$. В этом случае $V 10\bar{1}0 \gg V 000\bar{1} > V 000\bar{1} > V 10\bar{1}\bar{1}$. Грани $\{10\bar{1}0\}$, $\{000\bar{1}\}$ полностью выклинивались гранями $\{10\bar{1}\}$.

По мере снижения пересыщения раствора гринокитом форма кристаллов становилась более изометричной, появлялись грани призмы $\{10\bar{1}0\}$ и нижней гексагональной пирамиды $\{11\bar{1}2\}$, а отношения скоростей роста обоих моноэдров выравнивались, в силу чего положительный моноэдр сохранялся.

Мерой интенсивности перекристаллизации служил массоперенос, т. е. количество веществ, перенесенное в зону роста за единицу времени, отнесенное к единице объема растворителя. Оценить массоперенос не представляло труда, поскольку реакционный объем автоклава был четко разделен диафрагмой на зоны растворения и кристаллизации, между которыми, благодаря тепловой конвекции, происходил непрерывный процесс массопереноса.

Известно, что величина массопереноса при спонтанной кристаллизации зависит от многих факторов — физико-химических (концентрации, состава растворов, легирующих добавок, T , p , Δt плотности раствора), а также конструктивных особенностей кристаллизатора (отношения длины сосуда к его диаметру, формы диафрагмы и степени ее открытости) и т. п. Ниже в самом общем виде рассмотрим влияние перечисленных факторов на массоперенос сернистого кадмия в условиях спонтанной кристаллизации.

При сравнительно низких параметрах (210—230°C) и концентрациях соляной кислоты 0,3—2 М спонтанная кристаллизация CdS начиналась при Δt 40—45°C, массоперенос составлял 10—20 г/л в сутки. С ростом концентрации HCl до 4 М идентичный массоперенос наблюдали уже при Δt , не превышающих 5—7°C.

Увеличение температуры растворения при постоянстве других параметров также являлось сильнодействующим фактором. Так, при 290°C и $\Delta t=7^\circ$ в 3М растворах HCl массоперенос составил приблизительно 90—100 г/сут. При этих же температурных условиях, но в 6-молярных растворах перекристаллизация шла настолько интенсивно, что образовавшиеся кристаллы CdS плотной коркой покрывали всю внутреннюю арматуру в сосуде, в том числе и отверстия в диафрагме, и механически останавливали процесс переноса.

Влияние на массоперенос оказывал и такой фактор, как отношение длины (l) сосуда к диаметру (d). В наших опытах использовались сосуды одного и того же диаметра, но разной длины, при этом отношение $\frac{l}{d}$ равнялось 5 и 7. В более длинных сосудах, как правило, большая часть стенок камеры роста покрывалась кристаллами, в то время как в коротких спонтанные образования располагались лишь сверху автоклава, в основном на пробке, хотя замеренные значения ΔT между низом и верхом автоклава были одинаковыми.

Количественные данные о величине массопереноса CdS в растворах HCl представлены на рис. 17, где величина Δt выражена через степень открытости диафрагмы (S). При этом диафрагме с $S=4\%$ соответствовал $\Delta t=15^\circ\text{C}$, а при отсутствии диафрагмы $\Delta T=3—5^\circ\text{C}$.

С целью изменения окислительно-восстановительных условий кристаллизации к основному растворителю добавляли в неболь-

ших количествах такие вещества, как NaOH, H₂O₂, LiNO₃ и KMnO₄. Во всех случаях, за исключением опытов с LiNO₃, растворимость и массоперенос сернистого кадмия уменьшались, спонтанная кристаллизация и скорости роста на затравку снижались (табл. 10). Цвет кристаллов становился более темным.

В целом изучение перекристаллизации сернистого кадмия в водных растворах соляной кислоты показало, что в исследованном интервале параметров (200—300°C, 300—600 кгс/см² и

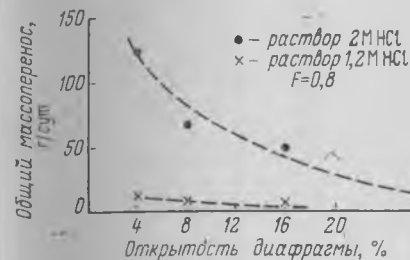


Рис. 17. Зависимость массопереноса сернистого кадмия в водных растворах соляной кислоты от степени открытости диафрагмы в сосуде ($\sim \Delta T$).

Таблица 10

Влияние добавок NaOH к раствору 0,3 М HCl на массоперенос CdS (длительность опыта трое суток)

Добавки, г/100 мл	Кол-во кристаллов, г	Кол-во растворенной шихты, г
Без добавок	3,2	4,3
0,5	2,1	4,1
1	1,6	3,3
1,5	1,2	2,9

концентрациях кислот 0,5—6 М) в системе HCl—CdS—H₂O отсутствуют побочные твердофазовые продукты реакции. Устойчивой является только гексагональная модификация сернистого кадмия — гринокит. По-видимому, в этой системе образуются простые по структуре мооядерные хлоридные комплексы кадмия, зависимость термической устойчивости которых ярко выражена. Это находит отражение в достаточно высоких значениях абсолютной растворимости CdS в растворах HCl, положительном значении температурного коэффициента растворимости (т. к. р.) и возможности широкого варьирования пересыщения раствора гринокитом за счет изменения перепада температур между зонами роста и растворения, а главное — в интенсивной степени кристаллизации.

Подводя итог исследованиям спонтанной кристаллизации в гидротермальных условиях, приведем сравнительные данные по интенсивности массопереноса сернистого кадмия в растворителях различного состава (табл. 11). Из этой таблицы следует, что перекристаллизация CdS при температурах < 300°C осуществляется при использовании различных растворителей (HBr, HCl, H₃PO₄, NH₄Br, NH₄I, NH₄Cl, LiCl) при низких значениях рН.

Максимальный массоперенос CdS отмечается в растворах соляной, бромистоводородной и ортофосфорной кислот, а интенсивность перекристаллизации в водных растворах галогенидов аммония падает в ряду растворителей с катионами Br⁺—I⁺—Cl⁺,

Таблица 11

Сравнительные данные об интенсивности спонтанной кристаллизации сернистого кадмия в различных растворителях

№ п/п	Растворитель	Концентрация растворителя	Температура кристаллизации, °С	Давление, кгс/см ²	Перенос, г/сут	Источник
1	Смесь NH ₄ Cl + (NH ₄) ₂ SO ₄	1 <i>m</i>	200	500	Нет	[2]
2	Смесь H ₃ PO ₄ + H ₂ SO ₄	2,5 <i>m</i>	200	400	Нет	"
3	H ₃ PO ₄	2,0 <i>m</i>	250	500	Нет	"
4	H ₃ PO ₄	2,5 <i>m</i>	250	600	0,010...	"
5	CaCl ₂	20%	410	800	0,033	"
6	NH ₄ Cl	20%	400	500	6,4	"
7	H ₃ PO ₄	5%	450	1500	0,29	"
8	NH ₄ Cl	5 <i>m</i>	285	500	0,13	Наши данные
9	NH ₄ I	4 <i>m</i>	280	450	0,15	"
10	NH ₄ Br	3 <i>m</i>	280	500	0,25	"
11	LiCl	2 <i>m</i>	265	500	0,15	"
12	LiCl	44 <i>m</i>	265	450	0,1	"
13	H ₃ PO ₄	10%	260	350	2	"
14	H ₃ PO ₄	26%	260	400	12	"
15	HBr	10%	275	370	0	"
16	HBr	0%	280	450	1,2	"
17	HCl	1 <i>m</i>	220	300	7	"
18	HCl	3 <i>m</i>	280	400	20	"

оставаясь по абсолютным значениям ниже, чем в растворах кислот.

По-видимому, основными формами переноса кадмия при повышенных P и t являются фосфатные и галогенидные комплексы.

Габитус и цвет монокристаллов гринокита в значительной мере определяются составом среды кристаллизации.

9. ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СЕЛЕНИДОВ И ТЕЛЛУРИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА

Кристаллы селенидов и теллуридов цинка и кадмия обладают ценными свойствами и известны как полупроводники, люминофоры и пьезоэлектрики. Несмотря на некоторые успехи в области выращивания их высокотемпературными методами — газотранспортные реакции и из расплава, гидротермальный способ получения привлекает исследователей в основном двумя преимуществами: 1) возможностью получения кристаллов при относительно низких температурах с более совершенной структурой за счет сохранения стехиометрии, устранения причин возникновения политипизма и полиморфизма; 2) возможностью варьирования в широких пределах условиями роста, путем изменения температур, пересыщений, среды кристаллизации, ших-

ты, легирующих добавок с целью изменения физико-химических свойств кристаллов.

Литературные сведения о гидротермальном выращивании этих кристаллов немногочисленны [39, 160, 169] и относятся к температурам роста порядка 350—400° и выше.

Так, Рау и Рабенау [169] получали спонтанные кристаллы селенидов цинка в двенадцати молярных растворах HCl при температуре 450—430°C в виде треугольных пластинок размером 3×3×1 мм. Этот же кристалл был выращен К. Н. Ивановой и В. Н. Войцеховским [39] при $t=350-370^\circ$ в восьми молярных растворах KOH в виде тонких пластинок тетраэдрического габитуса и в растворах H₃PO₄ — с ромбоэдрическим габитусом. Колб и др. [160] отмечали интенсивную перекристаллизацию ZnSe в пяти молярных растворах NaOH при 350°C. Кроме ZnSe в щелочных растворах калия и натрия Колб с соавторами получили теллуриды кадмия и цинка, а также селенид кадмия. Однако кроме факта перекристаллизации других сведений они не приводят. Давление в указанных работах не измерялось, но судя по коэффициенту заполнения и концентрации используемых растворителей было порядка 700 кгс/см² и выше.

В отличие от известных способов гидротермального получения селенидов и теллуридов цинка и кадмия при сравнительно высоких параметрах нами получены кристаллы CdTe, CdSe, ZnTe, ZnSe при температурах ниже 300°C и давлениях, не превышающих 700 кгс/см². В качестве растворителей использовали в основном водные растворы соляной (0,5—2 М) и ортофосфорной (3—6 М) кислот, а также гидроокиси натрия (4—20 М). Кристаллизацию осуществляли в стальных автоклавах объемом 150—200 см³, футерованных фторопластом-4. Автоклав делили перфорированной диафрагмой на две камеры — роста и растворения. Площадь открытых отверстий в диафрагме составляла 4—10%. Шихту марки «для люминофоров» помещали в корзину; заправки в виде пластин или буль, полученных высокотемпературными методами, прикрепляли фторопластовой нитью к пробке футеровки или рамке. Вся внутренняя арматура была сделана из фторопласта. Температурный перепад между зонами роста и растворения измеряли по наружным термопарам. Давление оценивали по $P-F-t$ диаграммам растворов [97].

Условия постановки опытов и результаты отражены в табл. 12. Для селенидов цинка и кадмия в исследованном интервале параметров кислые среды по сравнению со щелочными являются наиболее благоприятной средой кристаллизации. При этом интенсивность перекристаллизации ZnSe и CdSe падает с уменьшением концентрации минерализатора и температурного перепада между зонами роста и растворения. При идентичности условий массоперенос селенида цинка приблизительно в 2—3 раза больше, чем селенида кадмия. В растворах ортофосфорной кислоты, несмотря на ее относительно высокие concentra-

Условия постановки и результаты экспериментов по перекристаллизации селенидов и теллуридов кадмия и цинка

№ п/п	Номер опыта авт.	t роста, Δt, °C	Растворитель	Шихта, г	F	Массо-перенос, г/сут.	Описание результатов	Побочные фазы
CdSe								
1	104 9612	260 45	0,3М HCl	10 г	0,75	0,8	Черные блестящие кристаллы CdSe размером до 2 мм. Облик гексапирамидальный. Грань моноэдра (0001) выклинивается, а грань (0001) имеет развитые спиральные аксессуары роста	Слабый запах H ₂ Se
2	162 11905	255 50	1,2М HCl	20	0,76	0,6	Черные с металлическим блеском кристаллы CdSe размером 0,3—0,5 мм. Ограничены моноэдрами (0001) и (0001), гексагональной пирамидой и призмой (1010)	Запах H ₂ Se
3	164 10567	280 25	2,4М HCl	10	0,8	1	Черные с металлическим блеском совершенные кристаллы CdSe размером 1,5—2,5 мм. Облик гексагональный таблитчатый или пирамидальный. Присутствуют грани (1010), (1011), (0001), (0001)	Сильное газовыделение H ₂ Se. Твердая фаза в виде стекловидных шариков
4	165 11899	280 25	1,2М HCl	20	0,8	0,6	Черные с металлическим блеском, гексапирамидальные, хорошо ограниченные кристаллы CdSe, размером до 2 мм. Присутствуют грани обоих моноэдров, пирамиды, иногда призмы. На затравке (поликристаллической) нарост в виде многоглавых пирамидок	Запах H ₂ Se
5	172 11901	865 40	0,6М HCl	20	0,78	0,4	Единичные кристаллы CdSe размером более 2 мм с совершенной огранкой пирамидально-призматического габитуса и развитой гранью (1010). Имеются псевдотетраэдрические кристаллы. Цвет темный. Нарост на затравку (0001) совершенный	
6	163 10567	265 40	40% H ₃ PO ₄	20	0,76	0,0 п	Тонкая корочка мелких кристаллов; отдельные индивиды размером до 1—1,5 мм. Облик их гексагональный, призматический, удлиненный по α ₆ . Пирамидальная головка отсутствует. Грани призмы и моноэдров блестящие, гладкие. Имеются пустотелые кристаллы. Цвет кристаллов — оранжевый. На затравке — нарост темно-оранжевого цвета	Резкий запах H ₂ Se (?)
7	164 10792	280 25	80% H ₃ PO ₄	20	0,76	0,0 п	Очень мелкие (0,1—0,3 мм) кристаллы CdS, сросшиеся в тонкие корочки. Отдельные индивиды гексагональные, игольчатые	Резкий запах H ₂ Se (?)
8	164 9608	280 25	20М NaOH	20	0,9	Нет	Перекристаллизации нет. Шихта без изменений	Запаха нет
9	121 10044	285 20	0,3М HCl	7 г + 7,5 г CdS в виде буле	0,78	0,3	Черные, блестящие с металлическим блеском кристаллы CdSe, размер не более 0,2 мм. Светложелтые кристаллы CdS размер ~ 0,1 мм. Ячеистый нарост CdS на затравку из CdS	Резкий запах H ₂ Se
ZnSe								
10	104 2437	260 45	0,3М HCl	10	0,75	Нет	Шихта полностью растворилась. Перекристаллизации нет	Остаточное давление в сосуде. Резкий запах H ₂ Se
11	162 10899	255 50	1,2М HCl	20	0,76	3	Шихта полностью растворилась. На стенках сосуда и пробке корка сросшихся кристаллов ZnSe темного цвета. Огранка неясная. На затравке из ZnSe слабый нарост в виде пленки	То же
12	164 9936	280 25	1,2М HCl	20	0,8	1	Шихта осталась в незначительном количестве. Мелкие (0,1 мм) кристаллы ZnSe двух типов: с неясной огранкой, темные изометричные и желтоватые таблитчатые с более совершенной огранкой, представляющей сочетание положительного (111) и отрицательного (111) тетраэдров	

№ п/п	Номер опыта авт.		t роста ΔT, °C	Растворитель	Шихта, г	F	Массоперенос, г/сут.	Описание результатов	Побочные фазы
13	163	255	40% H ₃ PO ₄	20	0,76	1		1/2 часть шихты осталась. Красноватые кристаллы ZnSe с сильным блеском, размер 0,5—0,7 мм. Облик кубический, изометричный, в огранке — сочетание куба и октаэдра. Кроме того, твердая фаза ZnSe в виде округлых, каплевидных землистых образований	Сильный запах газа H ₂ Se (?)
	9936	50							
14	164	280	80% H ₃ PO ₄	20	0,85	Нет		Очень слабые следы перекристаллизации. Шихта растворилась слабо	Резкий запах H ₂ Se (?)
	9612	45							

CdTe

15	104	260	0,3M HCl	10	0,75	Нет		Шихта не растворилась, покрылась серым налетом	Резкий запах H ₂ Se
	10334	45							
16	162	255	1,2M HCl	20	0,76	0,000		Шихта частично осталась, изменив цвет до серого. На поверхности раствора небольшое количество кристаллов CdTe в виде очень тонких игл, длиной 0,5—1 мм серого цвета с ярким металлическим блеском	
	11912	50							
17	164	280	20M NaOH	20	0,9	0, n		Шихта слабо растворилась. Очень мелкие кристаллики CdTe, размером 0,1—1 мм с весьма совершенной тетраэдрической огранкой (положительный тетраэдр). Есть единичные дендритные кристаллы. Грани тетраэдра зеркальные с сильным металлическим блеском	Слабое газовыделение при вскрытии автоклава
	10044	25							

ZnTe

18	104	260	0,3M HCl	10	0,75	Нет		Шихта незначительно растворилась. Верхние слои шихты изменили цвет от желто-зеленого (исходного) до серого. Перекристаллизации не было.	Газ H ₂ Te
	9610	45							
19	162	255	1,2M HCl	20	0,75	0,0 n		Шихта осталась, изменив цвет до серого. Имеются единичные, очень мелкие (<0,1 мм) игольчатые кристаллы ZnTe с ярким металлическим блеском стального цвета. На затравке (неориентированной, округлой формы) следы нароста серого цвета.	Газ
	11898	50							
20	163	255	40% H ₃ PO ₄	20	0,76	0,00		Шихта осталась, изменив цвет до серого с образованием отдельных глобул. В шихте есть игольчатые кристаллы черного цвета размером до 1 мм. В камере роста небольшое количество кристаллической фазы (ZnTe) в виде черных чешуйчатых образований и красноватых корочек	Большое остаточное давление в автоклаве с выделением газа (H ₂ Te) при вскрытии
	10792	55							
21	164	280	4M NaOH	20	0,85	1		Оставшаяся часть шихты почти полностью перекристаллизовалась, изменив цвет до бурого. В шихте большое количество кристаллов размером до 1 мм с металлическим блеском, бурого и оранжевого цвета. Габитус — тетраэдрический. На пробке и стенках сосуда такие же кристаллы, но меньшего размера (0,1—0,5 мм). Как в шихте, так и в камере роста есть игольчатые кристаллы с металлическим блеском	Слабый запах H ₂ Te
	9609	25							

№ п/п	Номер опыта авт.	t роста, ΔT, °C	Растворитель	Шихта, г	F	Массоперенос, г/сут.	Описание результатов	Побочные фазы
22	$\frac{165}{11\ 905}$	$\frac{280}{25}$	8M NaOH	20	0,85	1	Результаты аналогичны $\frac{164}{9609}$	Слабый запах H ₂ Te
23	$\frac{165}{11\ 898}$	$\frac{280}{25}$	4M NaOH	20 шихта загружена в низкотемпературную обл (над диафрагмой)	0,85	1	Шихта перекристаллизовалась, став красновато-бурого цвета. В ней очень мало оранжево-бурых кристаллов ZnTe тетраэдрического габитуса. На пробке сосуда хорошо ограненные, изометричные красновато-оранжевые, размером ~1 мм кристаллы ZnTe. Огранка их — комбинация двух тетраэдров (111) и ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$). Там же имеются незакономерные сростки кристаллов, а также сдвойникованные индивиды. На дне сосуда есть кристаллические корочки бурого цвета и отдельные очень мелкие кристаллы с неясной огранкой	
24	$\frac{165}{11\ 915}$	280	8M NaOH	20 Шихта загружена в низкотемпературную область (над диафрагмой)		2	Результаты аналогичны опыту $\frac{165}{11\ 898}$	Слабый запах H ₂ Te

ции, растворимость и перекристаллизация селенидов цинка и кадмия на порядок ниже, чем в соляной кислоте. Это связано, по-видимому, с тем, что образование хлоридных комплексов в системах $\text{MX} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ как по степени закомплексованности, так и по термической устойчивости наиболее благоприятно для перекристаллизации, чем образование фосфатных комплексов Zn и Cd в системах $\text{MX} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. В щелочных средах при температурах до 300°C и давлениях $400-700 \text{ кг/см}^2$ растворимость селенидов Zn и Cd ничтожно мала.

Процесс перекристаллизации селенидов цинка и кадмия всегда сопровождается выделением газообразного селенистого водорода. Полученные кристаллы были идентифицированы рентгеновским методом (Дебая) ¹. При этом CdSe из раствора соляной кислоты кристаллизуется в гексагональной модификации в виде гексагональных призматических кристаллов красновато-оранжевого цвета. При снижении пересыщения растворов облик кристаллов становился более изометричным.

При выращивании ZnSe из растворов соляной кислоты получали кристаллы кубической модификации тетраэдрического габитуса, а из растворов H_3PO_4 — куботетраэдрические кристаллы с прозрачным красноватым цветом.

Перекристаллизация теллуридов цинка и кадмия в кислых средах, напротив, очень незначительна. В разбавленных растворах соляной кислоты ($0,3-0,6 \text{ M}$) перекристаллизации не наблюдалось и лишь в более концентрированных растворах и перепадах температур порядка $40-50^\circ\text{C}$ были единичные кристаллы CdTe в виде игл. В щелочных средах резко менялась как интенсивность перекристаллизации, так и габитус спонтанных кристаллов. Особенно большая склонность к спонтанному зародышеобразованию имела место в системе $\text{ZnTe} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$. В первых опытах (табл. 12, п. 21) оставшаяся часть шихты на дне автоклава полностью перекристаллизовалась, хотя температура там была на 20° выше. Опыт был повторен, и результаты оказались аналогичными.

Перекристаллизация шихты в донной части автоклава (*in situ*) возможна, либо когда ZnTe обладает высокой растворимостью и одновременно большой склонностью к спонтанному зародышеобразованию, так что при выводе автоклава из режима или небольших локальных перепадах температуры возможна перекристаллизация *in situ*; либо ZnTe в растворах NaOH имеет отрицательный температурный коэффициент растворимости (т. к. р.). Для исключения последнего был поставлен опыт (см. табл. 12, п. 23), в котором шихта в корзине помещалась в холодную верхнюю зону автоклава. В результате шихта полностью перекристаллизовалась с образованием хорошо ограниченных кристаллов на пробке сосуда, но на этот раз в более низкотемпературной зоне, в то время как на дне и стенках сосуда

¹ Выполнено Г. И. Капраповой.

были только тонкие кристаллические корочки, выпавшие при охлаждении раствора от температуры опыта до комнатной.

Таким образом, было установлено, что т. к. р. $ZnTe$ в растворах гидроксида натрия имеет положительный знак, а ширина лабильной зоны кристаллизации при общей сравнительно высокой растворимости $ZnTe$ (> 10 г/100 мл раствора) невелика.

Теллурид кадмия так же, как и теллурид цинка, очень слабо растворялся и перекристаллизовывался в кислых растворах с образованием мелких и игольчатых кристаллов. В щелочных средах возникали совершенные кристаллы $CdTe$ кубической модификации с тетраэдрической гранкой. Однако общая интенсивность перекристаллизации $CdTe$ по сравнению с $ZnTe$ значительно выше.

Побочные твердые фазы при перекристаллизации $CdTe$ и $ZnTe$ в кислых и щелочных растворах зафиксированы не были. При вскрытии автоклава выделялось небольшое количество теллуристого водорода с характерным чесночным запахом.

Возможной формой переноса металлов Cd и Te в щелочных растворах, как полагают [160], являются комплексы, содержащие OH -группу:



где MX — халькогенид.

Величина растворимости халькогенида пропорциональна концентрации сульфидной серии в растворах (S^{2-}).

Опыты по гидротермальной перекристаллизации показали следующее:

1. При исследованных параметрах — t до $300^\circ C$ и $P \sim 400$ — 700 кгс/см² интенсивность перекристаллизации теллуридов кадмия и цинка в щелочных растворах выше, чем в кислых, в то время как для селенидов кислая среда кристаллизации является наиболее подходящей. При идентичности других условий массоперенос в водных растворах HCl приблизительно в 2 раза выше, чем в H_3PO_4 (1—2 г/сут в HCl и 0,5—1 г/сут в H_3PO_4).

2. Температурный коэффициент растворимости $CdTe$, $CdSe$, $ZnTe$ и $ZnSe$ в растворах HCl , H_3PO_4 и $NaOH$ имеет положительный знак.

3. Склонность к спонтанному зародышеобразованию сравнительно велика, особенно для кристаллов $ZnTe$ в щелочных и для кристаллов $CdSe$ в кислых средах.

4. Побочные продукты кристаллизации, за исключением газообразных — селенистого и теллуристого водорода, отсутствуют.

Из растворов соляной кислоты $CdSe$ кристаллизуется в виде черных блестящих кристаллов гексапирамидального и псевдотригонального облика; кристаллы $CdSe$, полученные из растворов H_3PO_4 , окрашены в красновато-оранжевый цвет и имеют призматический габитус. При выращивании из растворов

H_3PO_4 кристаллы селенида цинка имеют куботетраэдрический облик и прозрачный красноватый цвет. Теллуриды кадмия и цинка из растворов $NaOH$ кристаллизуются соответственно в виде черных тетраэдрических и прозрачных красноватых куботетраэдрических кристаллов.

10. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА

Особенности изменения формы кристаллов алмаза при их спонтанном образовании в системе $Ni - Mn -$ графит исследованы при давлении 42—46 кбар, температуре 1070 — $1270^\circ C$ и времени синтеза от 10 до 1800 сек.

Надежность результатов при изучении изменения формы кристаллов от условий синтеза обеспечивалась статистическим усреднением информации, полученной от достаточно большого числа кристаллов (порядка 3000). Из каждой серии одинаковых опытов по синтезу алмаза случайным образом отбиралось по 50 полногранных кристаллов, из которых подсчитывалось число граней куба и октаэдра, полностью определяющих их габитус.

Основные результаты представлены в виде графических зависимостей от параметра синтеза коэффициента α , который вводится следующим образом:

$$\alpha = \frac{n_0}{N_0} \left| \frac{n_k}{N_k} \right|, \quad (10.1)$$

где n_0 — число граней октаэдра на всех кристаллах данной выборки; N_0 — максимально возможное число граней октаэдра на этих кристаллах; n_k — число граней куба на всех кристаллах данной выборки; N_k — максимально возможное число граней куба на этих кристаллах.

Значение коэффициента α , равное 1, отвечает случаю, когда статистическое большинство кристаллов выборки имеет кубооктаэдрическую форму. Экстремальные значения $\alpha = 0$ и ∞ определяют соответственно кубическую и октаэдрическую формы.

Экспериментально определена зависимость средней линейной скорости роста кристаллов алмаза от времени при 44 кбар, $t = 1170^\circ C$ (рис. 18), на основании которой вычислены характерные размеры алмазных зерен ($l_{хар}$), соответствующие выборкам кристаллов из серий опытов с различным временем синтеза.

Установлено, что первоначальный рост кристаллов (до размера 0,02 см, при времени синтеза до 60 сек) происходит преимущественно в форме октаэдров (рис. 19). В интервале времени синтеза от 60 до 420 сек (с повышением размера кристаллов до 0,04 см) резко возрастает роль граней куба. Показано, что характер неустойчивости гранной формы кристаллов сохраняется во всем интервале p, t -условий (рис. 20).

Обнаружено существенное влияние на устойчивость формы кристаллов и скорость их роста группы примесей In, Sn, Cu, которые в сколько-нибудь заметных количествах не входят в решетку алмаза, не растворяют в своем расплаве углерод, пло-

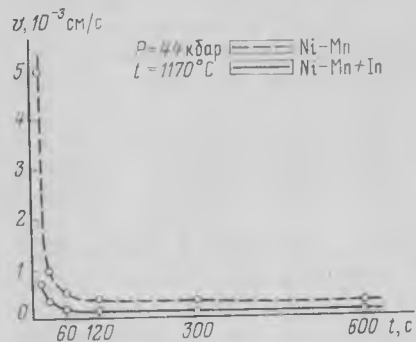


Рис. 18. Зависимость линейной скорости роста кристаллов алмаза при $P=44$ кбар, $t=1170^\circ\text{C}$.

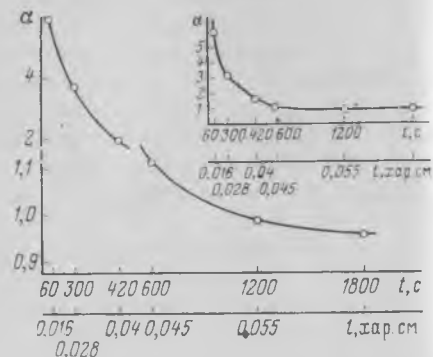


Рис. 19. Изменение формы кристаллов во времени при $P=46$ кбар, $t=1170^\circ\text{C}$.

хо смачивают поверхность алмаза, затрудняя тем самым диффузию питающего вещества. Так, присутствие In в исходной смеси в количестве 1% массовой концентрации повышает

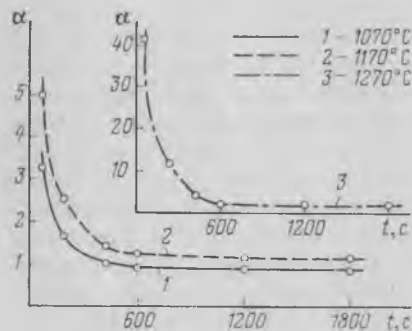


Рис. 20. Зависимость формы кристаллов от времени роста при $P=45$ кбар и различной температуре.

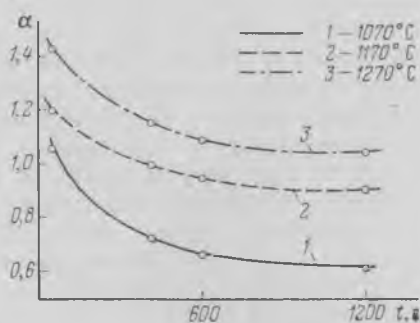


Рис. 21. Изменение во времени формы кристаллов, полученных в системе Ni—Mn—графит+1% вес. In при $P=44$ кбар и различной температуре.

устойчивость формы кристаллов в интервале времени синтеза от 60 до 420 сек при тех же P, t -условиях (рис. 21).

Приведенные экспериментальные данные иллюстрируют ряд теоретических положений морфологической устойчивости кристаллов.

Одним из условий, определяющих форму кристалла, являет-

ся минимальная величина его удельной свободной поверхностной энергии. В алмазе наименьшим значением поверхностной энергии обладают плоскости (111) [168], поэтому преимущественное появление октаэдрических форм на этапе зарождения и первоначального роста в этом случае закономерно.

В работах [60, 46, 129] исследовалась устойчивость частицы, имеющей форму слегка искаженной сферы. При этом обычно находилось решение уравнения Лапласа как приближение для уравнения диффузии, удовлетворяющее соответствующим граничным условиям на поверхности раздела растущей частицы [60]. Показано, в частности, что учет влияния кристаллографических факторов приводит к тому, что уже на этапе зарождения они определяют и стабилизируют форму частицы до определенного размера, при котором нарушается условие когерентности поверхности раздела. Этот размер обычно очень мал и превышает размер критического зародыша не более чем на один порядок; поэтому в работе [46] изучался вопрос, не содержат ли граничные условия других стабилизирующих факторов, которые могли бы способствовать сохранению устойчивости частиц с большим размером. Установлено, что кинетические явления на поверхности стабилизируют форму частицы до тех пор, пока она не достигнет размера, при котором происходит переход от роста, лимитируемого кинетическими явлениями, к росту, лимитируемому диффузией. Причем, этот стабилизирующий механизм действует независимо от анизотропии удельной свободной поверхностной энергии. Таким образом, кинетические явления на поверхности эффективно стабилизируют форму кристалла, пока они лимитируют скорость роста. Кроме того, показано, что переход к росту, лимитируемому диффузией, происходит неодновременно на всей поверхности кристалла, и в процессе перехода неустойчивость приводит к развитию формы, которая отражает симметрию кристалла.

Учет особенностей несферической формы роста и послойного его механизма определяет [46] порядок величины критического размера кристалла, соответствующего переходу к росту, лимитируемому диффузией, следующим выражением:

$$R_{кр} \sim \frac{p^2 D (C_\infty - C_0)}{4V (C - C_0)}, \quad (10.2)$$

где p — число граней на кристалле;

D — коэффициент диффузии;

V — начальная скорость роста;

C_∞ — однородная первоначальная концентрация растворенного вещества у плоской поверхности раздела;

C_0 — равновесная концентрация растворенного вещества у плоской поверхности раздела;

C — постоянная концентрация растворенного вещества в растущей частице.

Подставляя известные числовые значения величин правой части выражения (10.2) для случая кристаллизации алмаза из раствора в расплаве ($D \sim 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$, $(C_\infty - C_0) \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ [174], $(C - C_0) \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$ и $V \sim 10^{-3} \text{ см}/\text{с}$), получаем порядок критического размера кристалла алмаза $\sim 10^{-3} \text{ см}$. Таким образом, размер критического зародыша при возникновении фазы алмаза в исследованных условиях имеет порядок не более 10^{-4} см , что согласуется с литературными данными [82].

Установленный характер изменения величины коэффициента α при увеличении размеров кристаллов алмаза от минимального до 0,05 см, видимо, отражает заключительный этап перехода от кинетического режима роста к диффузионному. Перепад величины линейной скорости кристаллизации (при времени синтеза до 60 с) также подтверждает качественное изменение механизма, лимитирующего скорость роста алмазов.

Относительно слабое изменение соотношения числа габитусных граней куба и октаэдра при увеличении размера кристаллов (от 0,01 до 0,04 см), легированных In, Sn или Cu, объясняется скорее всего уменьшением величины коэффициента диффузии более чем на порядок, что приводит к сдвигу значения $R_{кр}$ в область существенно меньшую, чем исследованный интервал размеров кристаллов.

11. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ГАБИТУС. ОБЛИК И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Для кристаллов синтетического алмаза, габитус которых существенным образом зависит от $P-t$ -условий [14], влияние примесей в системе металл—графит на форму кристаллов может осуществляться двумя различными путями. Во-первых, определенные примеси и, что не менее важно, их концентрация к основной шихте могут изменять экстремальные значения температуры, а значит и давления синтеза, влияя, таким образом, на габитус кристаллов; например, кристаллы, полученные в системе Mn—графит, образование которых происходит при сравнительно высоких температурах, минимальное же значение их определяется началом плавления металла, имеют преимущественно октаэдрический габитус [119, 134].

Кристаллы, полученные в системе Ni—Mn—графит (здесь Ni можно рассматривать как примесь, входящую в структуру алмаза и изоморфно замещающую углерод) [100], минимальная температура образования которых значительно ниже, чем в предыдущей системе, отличается разнообразием форм от куба до октаэдра. Примеси могут оказывать влияние на форму кристаллов алмаза путем изменения, в конечном счете, нормальных скоростей роста граней. Механизм этого изменения может быть различен, причем примеси сами по себе, как правило, не могут

быть использованы в качестве растворителей при синтезе алмаза. Под примесями здесь понимаются специально вводимые в исходную шихту вещества в количестве не более 5%¹ (легирующие добавки), независимо от наличия или степени их захвата растущим кристаллом.

Примеси, влияние которых изучалось, можно разделить на три группы. К первой относятся элементы или вещества, содержащие эти элементы, достаточно легко и в значительных количествах (0,1—0,5%) [148, 163] входящие в решетку алмаза, т. е. это в той или иной степени изоморфные примеси. Такими примесями являются бор, азот, алюминий, упомянутый выше никель. Вторая группа представлена металлами, которые в сколько-нибудь существенных количествах не входят в решетку алмаза, но хорошо смачивают его поверхность [64] и образуют устойчивые соединения с азотом в условиях синтеза—титан, цирконий и германий. В третью группу примесей входят металлы, не растворяющие углерод, не образующие карбидов и не смачивающие поверхность алмаза, затрудняя тем самым диффузию в растворе-расплаве и замедляющие поэтому скорости роста алмаза—индий, олово, медь.

Примесь азота в парамагнитной форме в сравнительно больших количествах (порядка 10^{17} см^3 [81]) содержится в синтетических алмазах даже в тех случаях, когда она специально и не вводилась в систему кристаллизации (Ni—Mn—графит). Источником азота, по-видимому, является воздух, адсорбированный металлом и заполняющий поры реакционного объема.

Легирование азотом путем введения в основную шихту нитридов типа VN, NbN приводит к образованию изометричных алмазов кубооктаэдрического габитуса. Встречаются кристаллы искаженного облика с неравномерным развитием граней. Повышение температуры синтеза не приводит к образованию кристаллов преимущественно октаэдрического габитуса, как это происходит при синтезе в обычных условиях. Кристаллы, полученные в присутствии Mn_4N , представлены в основном изометричными индивидами октаэдрического габитуса. При повышенных температурах в этом случае нередко наблюдается уплотнение кристаллов по L_3 [47].

Для алмазов, легированных AlN и Si_3N_4 , характерным является вытянутый облик кубооктаэдрических кристаллов, на которых часто наблюдаются хорошо развитые грани (110). Встречаются также кристаллы октаэдрического габитуса густо-зеленого цвета.

Изучение внутренней морфологии кристаллов, легированных азотом, показало секториальное распределение структурной примеси азота, причем пирамиды роста граней куба захватывают эту примесь интенсивнее, по сравнению с пирамидами роста

¹ В данном разделе массовые концентрации примесей даны в %.

граней октаэдра. Видимо, установленное влияние примеси азота на габитус синтетических кристаллов алмаза и объясняется избирательной адсорбцией этой примеси, обуславливающей соотношения скоростей роста граней куба и октаэдра. Неоднозначное влияние примесей азота на облик и габитус кристаллов, очевидно, объясняется либо присутствием различных металлов, либо различной активностью азота, источником которого служат те или иные нитриды, и формой его вхождения в алмаз.

Морфологическое изучение алмаза, легированного нитридами, показало, что их оптимальное массовое содержание в шихте не должно превышать (1—1,5%). В этом случае образуются преимущественно изометричные кристаллы, однородные по цвету и механическим включениям. Увеличение концентрации нитридов приводит к образованию скелетных форм кристаллов, не однородных по цвету и дефектных.

Существенное влияние на габитус кристаллов синтетического алмаза оказывает примесь бора. Алмазы, легированные бором, имеют кубические и кубооктаэдрические формы во всем исследованном интервале массовой концентрации (0,05—4%), и вариации параметров синтеза не нарушают эту закономерность. Такие кристаллы обладают часто идеальной формой, и искажения ее наблюдаются только при высоких содержаниях бора (более 2%). Искажения проявляются в основном в наличии существенно разновеликих граней одноименных форм. Оптимальный в этом смысле интервал концентраций примеси бора к исходной шихте — 0,5—1%. Цвет кристаллов с увеличением примеси бора изменяется от полупрозрачного с фиолетовым надцветом до непрозрачного индиго черного. Грани куба и октаэдра по-разному захватывают структурную примесь бора, причем в данном случае более интенсивный захват наблюдается у граней октаэдра (рис. 22). Так как присутствие бора в исходной шихте увеличивает скорость роста кристаллов алмаза, естественно предположить, что влияние примеси бора на форму кристаллов заключается в относительно большем увеличении скорости роста октаэдрических граней, а это приводит к их быстрому выклиниванию.

Легирование синтетических алмазов алюминием (0,5—4%) не приводит к изменению габитуса, но даже при малом содержании Al в исходной шихте существенно изменяется облик кристаллов. Так, при содержании Al 1% образуются алмазы удлиненной и уплощенной формы с заметным развитием граней ромбододекаэдра. Увеличение количества примеси Al приводит к появлению дефектных трещиноватых кристаллов скелетной формы. Следует отметить, что при малых массовых концентрациях Al (0,5—1%) при минимальных температурах синтеза формируются кубические кристаллы черного цвета с зеркально-гладкими гранями. В то же время нелегированные кубические кристаллы всегда имеют шероховатые грани, что обусловлено де-

фектами, возникающими при больших скоростях роста [14]. Кубооктаэдрические и октаэдрические кристаллы, легированные Al, прозрачны, с легким желтоватым надцветом, что объясняется уменьшением содержания структурного азота в таких алмазах [28].

Значительно возрастает степень влияния примесей первой группы на облик кристаллов алмаза в случае одновременного легирования бором и алюминием. При малых массовых концентрациях бора (0,01%) и сравнительно высоких Al (2—4%) образуются, как правило, сильно вытянутые вдоль оси L_4 кристаллы кубического габитуса, вершины которых притуплены

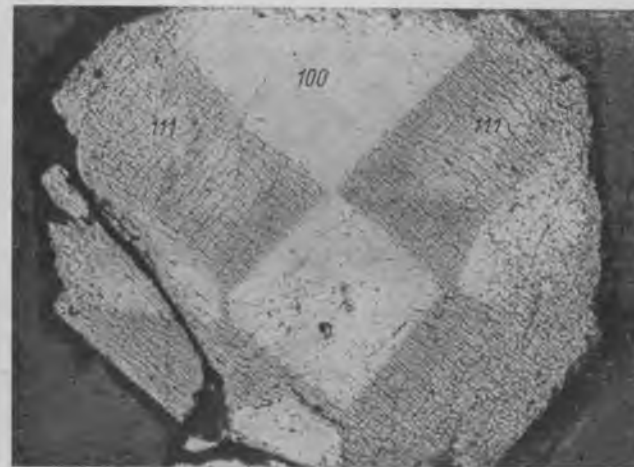


Рис. 22. Распределение бора в кристалле кубического габитуса, усеченного равномерно развитыми гранями октаэдра.

небольшими гранями октаэдра, а ребра гранями ромбододекаэдра. Такие кристаллы имеют зеркально гладкие грани и густо-фиолетовую окраску.

Влияние примесей второй группы (Ti, Zr, Ge) на габитус и облик кристаллов алмаза не менее велико. Алмазы, легированные этими металлами, имеют октаэдрический габитус и часто искаженный облик, который постоянно осложнен наличием сравнительно большого количества хорошо развитых граней ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра. Количество и степень развития граней таковы, что они часто способны играть габитусную роль. Так, например, на кристаллах, легированных Ge (1—2%), наблюдается до 16 граней (115), которые притупляют все вершины кристаллов, имеющих в этом случае октаэдрическую форму.

Алмазы, полученные с добавкой Ti или Zr к основной шихте в количестве 1—2%, отличаются от нелегированных не только

совершенством огранки, но и богатством форм. Максимальное число наблюдающихся на одном кристалле граней (110) — 3(113) — 16. Причем степень развития таких граней обычно неравномерна. Кристаллы, легированные примесями второй группы (более 0,5%), в подавляющем большинстве бесцветны, что объясняется существенно пониженным содержанием в них структурной примеси азота.

Значительное влияние легирующих добавок Ti, Zr, Ge на габитус и облик синтетических алмазов, вероятно, связано с изменением кинетики кристаллизации непосредственно у поверхности растущего алмаза, которую эти металлы хорошо смачивают.

Использование при синтезе примесей третьей группы (In, Sn, Cu) с исходной массовой концентрацией 0,5—2% приводит, прежде всего к существенному улучшению морфологических характеристик кристаллов. В этом случае образуются изометричные, хорошо ограненные кристаллы без видимых неоднородностей в объеме, кроме очень тонких «нитевидных» включений, светло-желтого цвета. Преимущественный габитус-кубооктаэдрический.

При минимальных температурах синтеза образуются кубические кристаллы, которые, в отличие от обычных, лишены видимых внутренних дефектов и прозрачны. Среди кристаллов, легированных In, Sn или Cu, октаэдры (более высокотемпературная форма) встречаются значительно реже даже при максимальных температурах кристаллизации. Как правило, такие кристаллы имеют вытянутый или уплощенный облик и более светлые оттенки желтого цвета.

Увеличение массовой концентрации примеси указанных металлов до 5% и выше ведет обычно к образованию дефектных кристаллов и большого количества осколков. Как уже отмечалось, металлы, составляющие третью группу примесей, не растворяют углерод и не образуют карбидов, затрудняя тем самым диффузию питающего вещества к растущим кристаллам. Это является причиной существенного снижения скорости роста алмаза (рис. 23), что и способствует образованию совершенных монокристаллов. Кроме того, уменьшение интегральной скорости роста кристаллов, легированных указанными металлами, приводит к нивелировке различий в скоростях роста граней куба и октаэдра, что объясняет преимущественно кубооктаэдрический габитус таких кристаллов. Наличие оптимального предела содержания In, Sn и Cu в исходной шихте означает, что при сравнительно высоких массовых концентрациях этих примесей (5%) имеет место значительное нарушение однородности раствора-расплава, которое обуславливает образование дефектных кристаллов.

Как и следовало ожидать, одновременное легирование синтетического алмаза примесями второй и третьей групп дает су-

щественный эффект в смысле улучшения качества кристаллов и разнообразия форм. Так, например, одновременное легирование Ti и In с оптимальным их содержанием в шихте (4%) приводит к образованию необычайно совершенных индивидов, имеющих большое количество разных по размерам граней куба, октаэдра, ромбодекаэдра и тетрагон-триоктаэдра, общее число которых достигает 48 и выше. Причем такие кристаллы бесцветны, прозрачны, без «нитевидных» включений. Кристаллы, размер которых превышает 0,5 мм, часто имеют уплощенный облик.

Изложенные результаты изучения морфологических особенностей легированных кристаллов синтетического алмаза хорошо согласуются с результатами исследования их механических свойств и, в частности, с исследованиями величины разрушающей нагрузки (табл. 13).

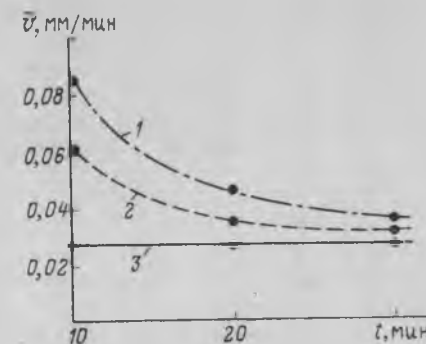


Рис. 23. Зависимость средней линейной скорости роста кристаллов алмаза от типа примеси в исходной шихте (в %):

1 — Ni — 50, Mn — 50; 2 — Ni — 49, Mn — 49, Cu — 1, Sn — 1; 3 — Ni — 48,5; Mn — 48,5; In — 3.

Таблица 13

Значение разрушающей нагрузки кристаллов алмаза, легированных различными добавками (фракция — 350 + 250 мк)

Состав шихты	Разрушающая нагрузка, кг	Состав шихты	Разрушающая нагрузка, кг
Ni : Mn = 1 : 1	2,85	0,75% В	4,75
0,5% VN	4,25	0,25% Ti	4,70
0,25% В	3,40	1% — Ti 1% — In	7,85

Примечание. Испытание проводилось методом раздавливания зерен алмазов между плоско-параллельными пластинами на установке ВНИИАША. В каждой серии измерений использовалось 100 кристаллов определенной фракции (размера).

Как видно из табл. 13, влияние добавок на величину разрушающей нагрузки весьма существенно. Увеличение механической «прочности» кристаллов, легированных бором и азотом с оптимальным их содержанием в исходной шихте, видимо, можно объяснить не только улучшением их морфологических характеристик, но и тем, что эти примеси замещения являются стоками дислокаций и напряжений в решетке алмаза.

Значительно повышение «прочности» кристаллов, полученных с добавками Ti+In, очевидно, объясняется только совер-

шенством их внутреннего строения и формы, поскольку указанные металлы не входят в решетку алмаза в заметных количествах.

12. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФТОРФЛОГОПИТА (гониометрия и фигуры травления граней)

Гонометрические исследования искусственных кристаллов слюды (фторфлогопит), как и особенности фигур травления граней призмы (110) и пинакоида (010), в литературе не описаны. Имеются гонометрические данные лишь по кристаллам природного флогопита [49, 154] и по травлению граней пинакоида (001) природных и искусственных кристаллов [146, 166, 167].

Полученные нами кристаллы фторфлогопита из расплава [4, 5] позволили провести гонометрические измерения¹ и исследовать фигуры травления на наиболее развитых гранях. Размеры кристаллов для гонометрических исследований не превышали 1,5×1,0×0,8 мм; юстировку проводили по призме (110), снимали в моноклинной установке. Результаты измерений сведены в табл. 14.

Таблица 14

Простые формы кристаллов фторфлогопита

Обозначение грани	Индекс	Измеренные ²		Вычисленные ²	
		ρ	ψ	ρ	ψ
<i>P</i>	001	9°50'	—	—	—
<i>T</i>	100	88°38'	90°1'	90°0'	90°0'
<i>h</i>	010	88°39'	0°4'	90°9'	0°0'
<i>m</i>	110	88°38'	60°40'	90°0'	60°40'
<i>M</i>	22 $\bar{1}$	75°48'	56°20'	77°10'	56°25'
<i>C</i>	031	76°46'	5°36'	78°8'	5°40'
<i>a</i>	021	65°48'	3°9'	67°10'	3°10'
<i>b</i>	12 $\bar{1}$	71°8'	38°0'	72°30'	38°2'
<i>O</i>	11 $\bar{1}$	64°28'	51°18'	65°50'	51°21'

Обобщенный кристалл вычерчен [111] по результатам съемки нескольких кристаллов (рис. 24). На одном монокристалле все отмеченные формы никогда не были встречены. Измерения позволили выявить на исследованных кристаллах 9 простых форм; из них наиболее часто встречающиеся (001), (010), (110), (11 $\bar{1}$), более редкие (021), (22 $\bar{1}$), (031) и очень редкие (100) и (12 $\bar{1}$). Аналогичные формы отмечены и на природных кристаллах [49, 154].

¹ Работы проводились на двукружном гонометре Гольдшмидта.

² Данные о погрешностях измерений не приведены, так как ограниченное количество кристаллов, пригодных для съемки, не позволило сделать это с необходимой достоверностью.

Для каждой из наиболее развитых граней изучены фигуры травления, дающие возможность отличать эти грани друг от друга. Травление проводили в парах и в растворе 47% плавиковой кислоты при различной температуре и времени. Четкие фигуры травления для разных граней при комнатной температуре получены при условиях, указанных в табл. 15.

Таблица 15

Условия травления различных граней фторфлогопита

Символ грани	Время травления (мин)	
	в растворе	в парах
(001)	60—90	180—210
(010)	10—15	30—40
(110)	15—20	40—50

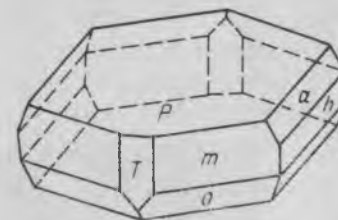


Рис. 24. Кристалл фторфлогопита.

При нагревании (50°—120°) время травления сокращается до нескольких минут.

Условия получения и форма фигур на грани (001) совпадают с известными данными [6, 141, 146]. Плоскость симметрии треугольника совпадает с плоскостью симметрии кристалла. Реже отмечены шестиугольные фигуры (рис. 25). На этом рисунке хорошо видны следы протравленной дислокации.

«Боковые» грани, т. е. (010) и (110), травятся значительно быстрее, чем грань (001). На грани (010) образуются фигуры



Рис. 25. Фигуры травления на грани (001).

травления в виде «лодочек» (рис. 26), ориентированных параллельно друг другу и под углом 30—34° к ребру, параллельному линии спайности. Иногда они образуют серии прямолинейных цепочек различно ориентированных на плоскости грани. При малых увеличениях их можно принять за канавки. Видимо, именно такие цепочки и были представлены японскими авторами [140], как характерные фигуры травления.

Для грани (110) характерны «уголки», которые при увеличении времени травления (30—40 мин) в растворе HF приобретают каплевидные очертания. Фигуры эти несимметричны: глубина протравления по обеим сторонам различна. Одна сторона

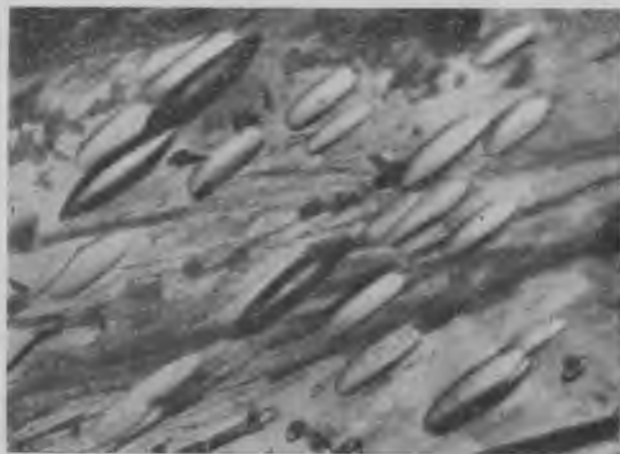


Рис. 26. Фигуры травления на грани (010) — «лодочки» ×90.

уголка параллельна плоскости спайности, другая находится под углом 126° к ней.

Различие в формах фигур травления позволяет не только определять формы кристалла, но и выделять двойники (например, по слюдяному закону).

Полученные данные по скоростям травления ($V_{тр}$) позволяют сделать вывод об анизотропии скоростей роста граней (V_p)

$$V_{тр}(110) \geq V_{тр}(010) > V_{тр}(001),$$

следовательно:

$$V_p(110) \geq V_p(010) > V_p(001).$$

Именно такая закономерность и наблюдается на практике. Грань пинакоида (001), как наиболее плотно упакованная, растет гораздо медленнее других. Для начала роста этой грани требуются гораздо большие переохлаждения, чем для «боковых», менее плотноупакованных граней. Действительно, расчеты плотностей элементарных слоев в различных направлениях,

выполненные нами по известному методу [36], подтверждают сказанное (табл. 16). При расчетах использованы данные о структуре фторфлогопита [172].

Таблица 16

Результаты расчета плотностей элементарных слоев (E_{hkl})

Индекс (hkl)	d_{hkl} (Å)	E_{hkl}	Индекс (hkl)	d_{hkl} (Å)	E_{hkl}
001	9,98	40	100	5,23	10
010	9,17	18,4	221	2,17	9
110	4,54	18	121	3,15	6,3
021	4,17	17	031	2,93	6
111	3,92	16			

Фторфлогопит обладает высоким значением энтропии плавления. Величина $\frac{L}{RT}$ (где L — теплота плавления, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура) — около 12. Согласно критерию Джексона [31, 32], такие вещества характеризуются резкой анизотропией скоростей роста и в зависимости от условий роста легко образуют дендриты и сферолиты. Наиболее быстро растущей является грань (100), которая способна огрубляться при меньших переохлаждениях, чем другие, реально присутствующие на кристалле грани. Поэтому эта грань быстро зарастает и редко наблюдается на кристаллах. Для выращивания кристаллов слюды на затравках именно поэтому чаще всего ведут рост в направлении {100} [112].

13. ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРСТЕРИТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ СИНТЕЗЕ СЛЮДЫ

При синтезе слюды (фторфлогопита) из расплава были получены как побочные продукты искусственные форстериты. Методика и условия проведения опыта описаны ранее [7]. В качестве шихты использовался природный микроклин, окись и фториды магния, взятые в соотношениях, отвечающих стехиометрической формуле фторфлогопита $KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_2$. Для снижения вязкости расплава и температуры кристаллизации добавлялись MgF_2 и K_2SiF_6 . По данным химического анализа проб гомогенного расплава, последний имеет следующий состав (%): SiO_2 —44,78; Al_2O_3 —12,22; $Fe_{общ}$ (в пересчете на Fe_2O_3) — 0,29; MgO —28,18; Na_2O —1,31; K_2O —7,74; F —8,53; п. п. п. — 0,49; Σ —100,00. Кроме того, спектральным анализом установлено присутствие элементов-примесей: титана, марганца, бария и др., источником появления которых служит материал тигля и микроклин.

Полученный продукт представляет собой поликристаллический слиток, состоящий из различно ориентированных пластин

слюды. Наличие примесей в микроклине, избыток фторидов, неточность взвешивания и другие причины приводят к появлению в полученном слитке, кроме слюды, ряда минералов-примесей: периклаза, форстерита, амфиболов, гумитов и др. Суммарное количество этих примесей составляет 3—5%. Выделение названных минеральных фаз происходит на разных этапах кристаллизации фторсиликатного расплава по мере его охлаждения. Часть минералов выделяется до главной кристаллической фазы — слюды, основная же их масса образуется после фторфлогопита и связана с кристаллизацией остаточного расплава.

Нами изучались особенности форстерита — минерала, часто встречающегося во многих искусственных высокотемпературных системах с участием магния и кремния. Было установлено, что в указанном расплаве форстерит образуется на различных стадиях его кристаллизации. На периодически повторяющиеся образования форстерита одного и того же состава в системе $K_2O - MgO - SiO_2$ в равновесных условиях указывал Е. Роддер [170]. В то же время в тройной системе $MgO - FeO - SiO_2$ Н. Боуен и И. Шерер [144] отметили, что многократно образующиеся форстериты в зависимости от времени их образования характеризуются резко отличающимися составами. Авторы обратили внимание на наличие фракционирования форстеритов, выделяющихся первыми. В. В. Лапин и Н. Н. Курцева [57] наблюдали образование более железистых оливинов на конечных этапах кристаллизации никелевого шлака. Обширную сводку изменчивости составов оливинов в зависимости от условий образования из расплавов сходных составов приводит Г. А. Рашин.

В связи с этим интересно проследить особенности минералообразования в сложной системе с летучими компонентами:



В исследуемой системе форстерит образуется в количествах, достаточных для проведения химических, петрографических, оптических и рентгенометрических исследований. Наибольшее количество форстерита связано с ранним этапом кристаллизации расплава, предшествующим образованию слюды. Накопление его происходит в придонной части тигля, где совместно с периклазом и мелкокристаллической слюдой им образуется слой мощностью до 0,08 высоты расплава. Форстерит здесь наблюдается в виде короткопризматических изометричных кристаллов с хорошо развитыми гранями призмы, пинакоидов и ромбической дипирамиды (рис. 27). Часто встречаются округлые, оплавленные зерна. Размеры кристаллов не превышают 1 мм по оси *c*. Кристаллы прозрачны и бесцветны. Характерным признаком для форстеритов этого этапа кристаллизации является образование скоплений и реакционных каемок вокруг ранее выделившихся зерен периклаза.

Далее кристаллизация форстерита происходит на среднем этапе минералообразования — после выделения в твердую фазу фторфлогопита, но до кристаллизации основной массы минералов-примесей. Кристаллы форстерита равномерно распределяются по всему объему слитка, заполняя пустоты между различными ориентированными пластинами слюды, что не вызывает сомнения в более позднем их образовании по отношению к слюде. Они бесцветны и прозрачны, но имеют более простой габитус, чем описанные выше. Это длиннопризматические кристаллы (удлинение 20:1) с хорошо развитыми гранями призмы, на которых отчетливо видны следы резорбции. Размеры отдельных индивидов достигают 30—50 мм по оси *c*.

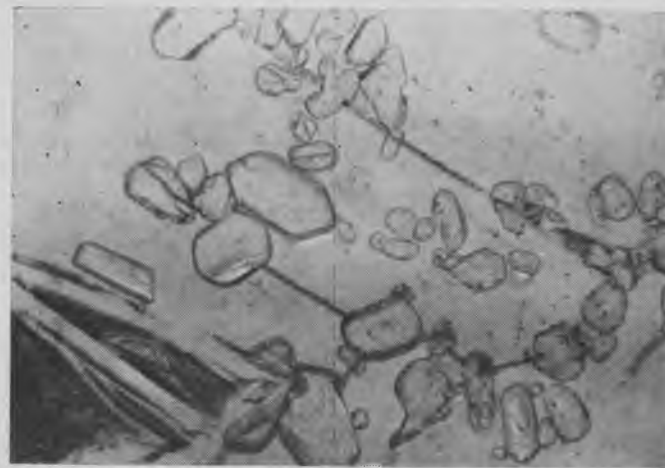


Рис. 27. Изометричные зерна форстерита раннего этапа кристаллизации. $\times 80$, без анализатора.

В сравнительно редких случаях наблюдается концентрация кристаллов форстерита в самой верхней части слитка, где совместно с другими минералами-примесями ими образуется корочка мощностью 0,02—0,025 высоты слитка. Здесь форстерит встречается в ассоциации с продуктами кристаллизации остаточного расплава (селлантом, сложными фторидами натрия и магния и стеклом), являясь одной из позднеобразованных минеральных фаз. Кристаллы его малопрозрачные, матовые, иногда с зеленоватым оттенком. Характерны игольчатые, скелетные и дендритовые кристаллы. Более крупные индивиды имеют форму уплощенных призм. Эта разновидность форстерита наиболее широко проявлена в опытах, где по сравнению с описываемой системой имеется некоторый недостаток фтора. В таких случаях образуется лишь две разновидности форстерита — среднего и позднего этапов кристаллизации, причем наиболее полно проявлена последняя. По-видимому, недостаток фтора существенно

увеличивает вязкость расплава, что затрудняет фракционирование ранних форстеритов и, возможно, приводит к их полному растворению.

Указанная последовательность выделения форстеритов при кристаллизации фторсиликатного расплава подтверждается и температурами гомогенизации включений. Последние весьма характерны для всех морфологических разновидностей форстеритов. Такие включения представляют собой захваченные порции материнского расплава, которые при охлаждении раскристаллизовывались с образованием двух фаз — твердой и газобразной, с явным преобладанием первой. Гомогенизация включений в жидкую фазу в форстерите раннего этапа кристаллизации происходит при температуре 1410°C, а в кристаллах средней стадии — при температуре 1340°C. Исследование включений в форстерите позднего этапа затруднено из-за недостаточной прозрачности кристаллов.

Таблица 17

Химический состав (в %) и оптические свойства форстеритов различных этапов кристаллизации фторсиликатного расплава (аналитик В. Недовецкая)

Компоненты	Этапы кристаллизации		
	ранний	средний	поздний
MgO	54,47	53,78	51,90
SiO ₂	42,40	42,89	42,93
Al ₂ O ₃	1,44	1,38	0,72
Fe ₂ O ₃	1,28	Не обнаружен	2,71
FeO	0,90	2,52	0,89
TiO ₂	Не обнаружен	0,08	0,32
MnO	Сл.	6,09	0,49
K ₂ O	0,32	0,54	0,80
Na ₂ O	0,05	0,05	0,07
F	0,61	0,20	0,40
F ₂ =O	2,60	2,30	2,12
П.п.п.	1,07	0,91	0,90
Сумма	99,94	100,14	100,01
Ng	1,668	1,658	1,676
Np	1,640	1,640	1,648
Ng—Np	0,024	0,024	0,028
2V	+86	+86	+88

Помимо морфологических особенностей кристаллов, в зависимости от времени образования находится и химический состав форстеритов (табл. 17). Отмеченные типоморфные свойства форстеритов обусловлены совокупностью причин. Это прежде всего условия кристаллизации. На начальных этапах минералообразования при медленном остывании возможен рост изометричных, хорошо ограниченных кристаллов. А так как на ранней стадии процесса производится длительная выдержка расплава, то

становится возможной реакция между выделившейся твердой фазой и жидкой, что приводит к образованию округлых оплавленных зерен форстерита. В дальнейшем после выпадения в твердую фазу слюды быстрое снижение температуры и возвращающаяся по мере охлаждения вязкость расплава способствуют анизотропии роста кристаллов и развитию игольчатых, скелетных и дендритовых форм.

С другой стороны, типоморфизм кристаллов форстерита вызван кристаллохимическими особенностями атомов, входящих в его состав. Так, возникновение на ранней стадии более магнезиальных форстеритов объясняется энергетической неэквивалентностью ионов Mg²⁺ и Fe²⁺, обуславливающей преимущественную связь на ранних этапах кристаллизации анионной группировки SiO⁻⁴ с магнием, а не с железом. Большие размеры ионов марганца по сравнению с ионами магния при почти равных потенциалах ионизации приводят к тому, что, находясь в октаэдрическом окружении, марганец ослабляет структуру кристалла. Как видно из энергетического анализа последовательности кристаллизации силикатов, накопление марганца следует ожидать в низкотемпературных генерациях минерала, что мы и наблюдаем в форстерите позднего этапа кристаллизации.

Необходимо еще учитывать и фактор концентрации. Малые содержания железа, марганца и титана в исходном расплаве значительно понижают активность этих элементов на начальных этапах кристаллизации и способствуют их выделению в твердых фазах лишь в конце процесса затвердевания расплава.

Анализ типоморфных признаков кристаллов форстерита позволяет получить дополнительную информацию об особенностях кристаллизации фторсиликатного расплава. Так, увеличение фаялитовой составляющей в форстерите конечного этапа, а также концентрация в нем титана и марганца указывают на такую эволюционную направленность процесса кристаллизации, при которой названные выше элементы накапливаются преимущественно в конечных дифференциатах расплава. По-видимому, происходит и изменение окислительно-восстановительного потенциала минералообразующей среды, о чем свидетельствуют различия в соотношениях закисного и окисного железа в форстеритах разных этапов кристаллизации. Приуроченность первовыделений форстерита к донной части слитка позволяет предполагать наличие гравитационной дифференциации расплава.

14. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛМАЗОВ

Для ряда материалов, главным образом для металлов и щелочных галогенидов, было установлено [33], что под действием ионизирующей радиации происходит изменение их механиче-

ских свойств, таких, как скорость ползучести, критические скалывающие напряжения, твердость и хрупкость. Особенно эффективно в этом отношении реакторное облучение. Все эти изменения, происходящие в материалах под действием ионизирующей радиации, характеризуются термином — радиационное упрочнение.

Механические свойства материалов изменяются под влиянием облучения, как правило, в результате взаимодействия дислокаций с точечными дефектами или с различного рода комплексами из них. При этом необходимо учитывать такие факторы: взаимодействие дислокаций с примесными или междуузельными атомами за счет размерного и модульного [51, 18] факторов,

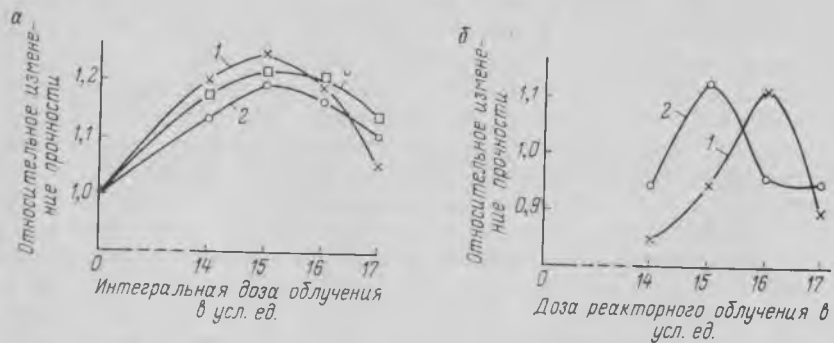


Рис. 28. а — зависимость относительного изменения разрушающей нагрузки кристаллов алмазов от интегральной дозы реакторного облучения:

1 — природные, 2 — искусственные, 3 — искусственные металлизированные алмазы; б — зависимость относительного изменения разрушающей нагрузки облученных и отложенных при $t=700^\circ\text{C}$ в течение 2 ч кристаллов алмаза для различных интегральных доз реакторного облучения: 1 — природные, 2 — искусственные металлизированные алмазы.

электрическое взаимодействие между заряженными дефектами и дислокациями, а также химическое взаимодействие, которое может иметь место в алмазоподобных структурах при наличии дефектов упаковки.

Непосредственно в алмазах, как было показано в книге [115], под действием γ -облучения (дозы $1-3 \cdot 10^9$ рад) происходит уменьшение напряжений, что проявляется в изменении картины двупреломления. В настоящей книге изменение (рис. 28, а б) механической прочности кристаллов при реакторном облучении оценивалось по изменению разрушающей нагрузки.

Имевшиеся данные показали, что идентификация радиационных дефектов в алмазах затруднена, так как образующиеся парамагнитные центры часто не имеют сверхтонкой структуры, обычно дающей наибольшую информацию о природе центра. Поэтому нами были исследованы все пять (по классификации Ю. Л. Орлова [177]) монокристалльных разновидностей природных алмазов, а также синтетические алмазы, поскольку они

существенно отличаются по набору дефектов в исходных образцах. Наличие тех или иных типов дефектов определялось по результатам исследования алмазов методами электронной микроскопии на просвет, рентгеновской топографии, оптической и ЭПР-спектроскопии в соответствии с ранее полученными нами результатами [79, 93, 109, 135, 136].

Взаимодействие, образующееся при облучении точечных дефектов с дислокациями, лучше всего проследить по рентгено-топографическим данным. Кристаллы (в данном случае алмаз II разновидности) были подвергнуты воздействию реакторного облучения (доза $3 \cdot 10^{18}$ нейтр./ $\text{c} \cdot \text{m}^2$). При такой дозе еще не происходит какое-либо сильное ухудшение степени монокристалльности образца, однако некоторые изменения его реальной структуры имеют место. В облученной пластинке наблюдается более детальное разрешение слоевых линий при отражении от системы плоскостей типа {111}, а также декорирование дислокаций. Оказалось, что дислокации, показывавшие нулевой контраст до облучения, после облучения — контрастируют. Известно [132], что дислокации могут декорироваться как атомами примесей, так и вакансиями при условии, что в кристалле имеются соответствующие источники.

По данным ЭПР, реакторное воздействие приводит к распаду донорно-акцепторных пар и образованию значительного числа междуузельных атомов и вакансий углерода. Последние, обладая значительной подвижностью, могут мигрировать в кристалле. Часть вакансий, вероятно, притягивается дислокационными линиями, которые образуют стоки. Однако в дефектных кристаллах, содержащих значительное количество микровключений (к таким относятся алмазы II, III, IV и V разновидностей), облучение дозами $1 \cdot 10^{18}$ нейтр./ $\text{c} \cdot \text{m}^2$ и выше приводит к появлению напряженных участков, что фиксируется на рентгеновских топограммах. С двух пластинок природных алмазов IV и V разновидностей, подвергшихся реакторному облучению 10^{18} нейтр./ $\text{c} \cdot \text{m}^2$, а затем отожженных при 750°C в течение 4 ч, были сняты рентгеновские топограммы. Центральные зоны данных алмазов оказались малодислокационные, но имели локальные области напряжений, не связанные с дислокациями, и слоевые линии роста (зонарность), параллельные октаэдрическим плоскостям. Оболочка кристаллов была хорошо различима.

В свою очередь отжиг таких кристаллов приводит к характерным изменениям в распределении точечных дефектов и напряжений. Нагрев при 750°C в течение 4 ч приводит к частичному или полному снятию напряжений в участках кристалла, связанных, очевидно, с микротрещинами и микровключениями. На копцентрацию дислокаций облучение и отжиг точечных дефектов, введенных в алмазы облучением, влияния не оказывает, хотя после облучения вследствие взаимодействия точечных дефектов

с дислокациями, подобно тому, как это имело место в кристаллах Si и Ge [132], наблюдается явление декорирования. Действительно, на рентгеновских топограммах, снятых после отжига, становится более различной макроструктура оболочки, состоящей из большого числа точечных скоплений включений (вероятно, графита) и дислокаций.

Характерные изменения претерпевают в результате реакторного облучения и ИК-спектры алмазов. Наряду с ростом интенсивности полос 1020, 1100, 1220, 1280, 1330 см⁻¹; появляются новые полосы 1515, 1530 и 1580 см⁻¹. Отжиг при $t > 400^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению интенсивностей полос 1020, 1100, 1220 и 1330 см⁻¹, почти полному исчезновению полос 1515, 1530, 1580 см⁻¹ и появлению новой полосы 1450 см⁻¹, которая растет симбатно с уменьшением полос в области 1530, 1580 см⁻¹. Идентификация полос в ИК-области спектра для алмазов подробно рассмотрена в работе [80]. Здесь мы отметим лишь то, что реакторное облучение, судя по ИК-спектрам, приводит к образованию междуузельного углерода с ненасыщенными связями и вакансий углерода, тогда как отжиг приводит к образованию молекул C₂ и к конденсации вакансий.

Электронно-микроскопические исследования на просвет, приведенные для исходных облученных и облученных с последующим отжигом образцов, показали, что не наблюдаются при таких дозах облучения выпадения каких-либо выделений других фаз так же, как и образования каверн (за счет коагуляции вакансий). Следовательно, можно полагать, что одним из механизмов упрочнения облученных алмазов является взаимодействие дислокаций с точечными дефектами различного типа, образующихся при облучении, с последующим их преобразованием в точечные дефекты других видов при отжиге.

Кроме того, следует упомянуть еще об одном возможном механизме упрочнения, специфичном для природных алмазов. Известно [151—152], что природные алмазы I разновидности (а к ним относится ~ 90% алмазов) содержат дискообразные скопления вакансий, представляющие собой захлопнувшиеся дислокационные петли. На рис. 29 показан типичный вид таких скоплений, полученный при съемке на просвет алмаза I разновидности. Поскольку такие диски могут являться зародышами микротрещин (в сущности, они являются микротрещинами), то раскалывание¹ алмаза может происходить в результате роста микротрещин с последующим развитием их в трещины под действием внешних нагрузок.

Для микротрещин ее толщину h (при условии $h \ll L$ — длины трещины) удобно и можно рассматривать [56] как сумму векто-

¹ Разрушение под нагрузкой. т. е. сам способ измерения прочности, позволяет определить именно скалывающее напряжение, связанное с прочностью непосредственно.

ров Бюргера дислокаций, расположенных по направлению длины трещины с вектором Бюргера, параллельным толщине трещины. Это позволяет вычислить напряжения, создаваемые деформацией от трещин. Когда напряжение достигнет величины теоретической прочности, скопления дислокаций порождают трещины. Это произойдет при выполнении условия:

$$\tau = \frac{G}{3} \sqrt{\frac{b}{L}}, \quad (14.1)$$

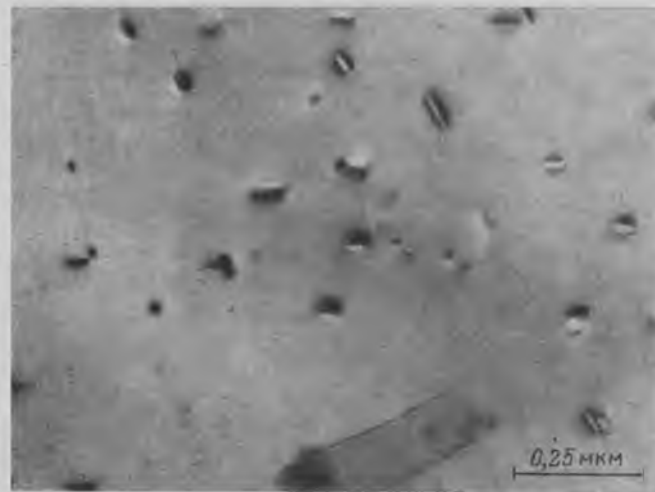


Рис. 29. Электронномикроскопический снимок на просвет природного алмаза первой разновидности после реакторного облучения.

где G — модуль сдвига, b — межатомное расстояние. Полагая для скалывающего напряжения: $\tau = \frac{G}{30} : \frac{G}{50}$, получим для алмаза $L = 300—1000\text{Å}$, т. е. величину, достаточно близкую к размерам дискообразных скоплений в алмазах. Следовательно, можно полагать, что предельные размеры дискообразных скоплений определяются прочностью, а скопления с большим размером отсутствуют, поскольку переходят в микротрещины, если их размеры превышают предельные.

Если «захлопнувшиеся» дислокационные петли в алмазах являются предшественниками трещин, то изменение критической длины (под действием облучения) будет эффективно (для природных кристаллов) влиять на величину разрушающей нагрузки, поскольку размер петель в алмазе, как уже отмечалось, — величина достаточно постоянная и при облучении практически не меняется (это следует из результатов выполненных нами прямых электронно-микроскопических исследований на просвет).

15. ТЕРМОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ИСКУССТВЕННЫХ
КРИСТАЛЛАХ КАЛЬЦИТА И СФАЛЕРИТА

При исследовании газовой-жидких включений с целью определения температуры минералообразования применяют два метода: гомогенизацию включений и их декрепитацию (растрескивание). Теоретические основы метода гомогенизации достаточно хорошо описаны в ранее опубликованных работах [37, 44, 48, 58].

Наиболее убедительным доказательством верности основных принципов метода гомогенизации, могли бы служить исследования включений в искусственных минералах, выращенных при известных физико-химических параметрах.

Первая такая попытка была осуществлена В. П. Бутузовым и Н. Ю. Икорниковой [17]. Они установили, что в кристаллах кварца, выращенных при разных температурах (при одном коэффициенте заполнения автоклава и при одном и том же составе раствора), газовой-жидкие включения имеют одну и ту же температуру гомогенизации. Однако вывод из этих наблюдений, что температура гомогенизации газовой-жидких включений не связана с температурой роста кристалла был сделан совершенно неправильный. Этот вывод подвергли справедливой критике Н. П. Ермаков и В. А. Калюжный [38]. Влияние давления на температуру гомогенизации попытались оценить Г. М. Сафронов и В. Е. Хаджи [107]. Однако полученные ими результаты нельзя признать удовлетворительными, поскольку, как указали Н. П. Ермаков и В. А. Калюжный, замеры температур гомогенизации были произведены в термокамере с воздушным обогревом.

Появившиеся в последние годы данные по искусственным минералам [66, 67, 123, 130] получены при использовании вполне удовлетворительных термокамер конструкции В. А. Калюжного [45] и Ю. А. Долгова, Л. Ш. Базарова [34]. Эти уже достаточно многочисленные результаты (более 60 опытов) относятся к газовой-жидким включениям в кристаллах искусственного кварца. Первые опыты по гомогенизации включений в синтетическом исландском шпате описаны в работе Н. И. Андрусенко и В. Г. Лушниковой [3].

Авторами изучены газовой-жидкие включения в искусственных кристаллах кальцита и сфалерита. Температуры гомогенизации включений замерялись в термокамере конструкции В. А. Калюжного [45]. Температуры гомогенизации во всех случаях меньше температур кристаллизации (табл. 18, 19), т. е. поправки к температурам гомогенизации всегда положительные. Чем больше давление при кристаллизации минералов, тем больше поправка к температуре гомогенизации. Например, для давлений 300—350 кгс/см² поправки равны 15—17°, для давления 1200 кгс/см² — 95° и т. д. t_{Γ} (H₂O) рассчитана нами для каждого опыта. Расчеты велись следующим образом. Для данного опыта находили по таб-

Таблица 18

Результаты термометрических исследований включений
в кристаллах искусственного кальцита

№ опыта	P , кгс/см ²	t , °C	t_{Γ} (H ₂ O)	t_{Γ} (раствор)	Количество изученных включений	$t - t_{\Gamma}$
1	75	290	290	288	8	+2
2	280	280	261	266	27	+14
3	300	263	243	247	6	+16
4	340	265	243	248	42	+17
5	340	275	253	256	2	+19
6	310	272	249	255	48	+17
7	360	290	266	273	25	+17
8	410	232	206	208	95	+24
9	650	285	240	243	16	+42
10	650	290	245	252	17	+38
11	650	295	250	254	4	+41
12	650	300	254	263	16	+37

Примечание. P и t — давление и температура, при которых выращены кристаллы кальцита; t_{Γ} (H₂O) — вычисленная температура гомогенизации для чистой воды; t_{Γ} — температура гомогенизации включений.

Таблица 19

Результаты термометрических исследований включений
в кристаллах искусственного сфалерита

№ опыта	P , кгс/см ²	t , °C	t_{Γ} (H ₂ O)	t_{Γ} (раствор)	$t - t_{\Gamma}$	Массовая концентрация раствора, %
1	600—640	400	340—336	365—358	+ (35—42)	40
2	1200→600	520	355 (в жидкую фазу) → 371 (в газую фазу)	425→485 (с промежуточными значениями)	+ (95→35)	36
3	1200	400	295	305	+ 95	7
4	1500	395	274	288	+ 107	10
5	1600	450	303	310	+ 140	7

Примечание. P и t — давление и температура, при которых выращены кристаллы сфалерита; t_{Γ} (H₂O) — вычисленная температура гомогенизации для чистой воды; t_{Γ} — температура гомогенизации включений.

лицам PVT чистой воды [20, 158] тот удельный объем, который отвечал бы температуре и давлению этого опыта. Затем на кривой двухфазового равновесия чистой воды отыскивали ту температуру гомогенизации, которая соответствовала этому удельному объему. Температуры гомогенизации водных солевых растворов, законсервированных во включениях, почти для всех опытов выше рассчитанных температур гомогенизации для чистой воды. В то

же время видно, что поправки к температурам гомогенизации водных солевых систем незначительно отличаются от поправок для чистой воды, поэтому для слабоконцентрированных водных растворов в первом приближении вполне можно пользоваться PVT — данными для воды.

В заключение остановимся на одном важном факте. Сравним опыты, где кристаллизация шла при одной и той же температуре, но при разных давлениях. Например, в опытах № 1 и 3 (см. табл. 19) температуры кристаллизации одинаковы — 400°, но давления различны: 600—640 и 1200 кгс/см². Температуры гомогенизации для этих опытов равны 358—365 и 305°, т. е. меньшему давлению соответствует более высокая температура гомогенизации.

Предположим теперь, что мы замерили температуры гомогенизации центральной и внешней зон природного кристалла и получили, что во внешней зоне они выше, например, на 30°. Многие исследователи делают вывод о возрастании температуры кристаллизации. Однако этот вывод может быть неправильным, поскольку такое же возрастание температуры гомогенизации произойдет и при падении давления при постоянной температуре кристаллизации. В этом отношении очень интересен опыт № 2 (см. табл. 19). Температура в процессе кристаллизации была постоянной 520°, но в результате утечки в ходе эксперимента давление медленно падало с 1200 до 600 кгс/см². Это, естественно, отразилось и на температурах гомогенизации включений, которые возросли с 425 до 485° (со всеми промежуточными значениями). Поэтому еще раз подчеркнем, что разница в температурах гомогенизации в пределах первых десятков градусов не обязательно свидетельствует об изменении температур кристаллизации, а может быть обусловлена изменением давления в ходе кристаллизации.

16. МИКРОИЗОМОРФИЗМ И РАДИАЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ В НЕКОТОРЫХ СИЛИКАТАХ

Современные физические методы исследования минералов, в первую очередь электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и оптическая спектроскопия, позволяют обнаружить тесную взаимосвязь между различного рода микроизоморфными замещениями в минералах и радиационными центрами окраски. Интерес к явлениям микроизоморфизма не случаен, а обусловлен тем, что на языке микропримесей «записывается» геохимическая история роста минерала. Явления микроизоморфизма (вхождение структурных примесей в концентрациях $\leq 0,5\%$) гораздо более широко распространены в мире минералов, чем изоморфные (вхождение структурных примесей в концентрациях $\geq 0,5\%$) замещения одних элементов другими. Это следует из того, что если при вхождении примесей в больших концентрациях доминирующую

роль играют такие кристаллохимические особенности, как отношение ионных (ковалентных) радиусов примеси и основного вещества и способность к образованию соответствующих гибридных связей, то при вхождении примеси в малых концентрациях эти факторы играют гораздо меньшую роль. Именно этим объясняется наличие таких микроизоморфных «аномалий», как замещения Si на W в кварце [9], Na на Eu в NaCl [74] и т. д.

Метод ЭПР по своей физической природе в сущности специально создан для исследования микроизоморфизма в минералах, поскольку верхний предел концентраций парамагнитной примеси, при котором еще возможно наблюдение ЭПР, близок к 0,5%, тогда как нижний (практический предел) лежит в области концентрации 10^{-3} — $10^{-5}\%$ для различных примесей [21].

Как известно, ЭПР можно наблюдать в случае, если система зарядов (имеются в виду ионы, составляющие кристалл) имеет отличный от нуля магнитный момент, созданный электронами. К таким системам (обладающим электронным парамагнетизмом) относятся, например, элементы переходных групп (железа, р. з. э. и др.). Поэтому парамагнитные примеси, которые структурно входят в минерал, могут исследоваться стандартными методами ЭПР. Однако круг элементов-примесей, доступных исследованию методом ЭПР, не ограничивается переходными элементами. Опыт показывает, что вхождение в кристалл примеси в структурной форме вызывает перераспределение зарядов, что приводит к возникновению в кристаллической решетке мест с локальным избыточным положительным или отрицательным зарядом. Это явление очевидно в случае гетеровалянтного изоморфизма (действительно, кристалл в целом всегда электрически нейтрален), однако оно всегда наблюдается и в случае изовалянтного изоморфизма, когда различие в экранировании ядер примеси и ионов основного вещества (которые замещены) приводит к возникновению мест с локально нескомпенсированным зарядом [102]. Воздействие ионизирующей радиации приводит к образованию свободных электронов и дырок, которые захватываются соответствующими ловушками, образуя радиационные центры окраски. Исследования последних лет показали, что эти центры окраски в большинстве случаев образуются на примесных дефектах или вблизи них и являются своеобразными «индикаторами» микроизоморфных замещений в структуре минерала. Поскольку примеси имеют изотопы с ненулевым магнитным моментом ядра, то вследствие взаимодействия неспаренного спина (электрона или дырки) с магнитным полем, созданным таким ядром, образуется так называемая сверхтонкая структура (СТС) линий ЭПР, что и позволяет идентифицировать примесь и положение центра окраски в кристаллической решетке [2].

В большинстве случаев образование парамагнитного центра сопровождается появлением оптических полос поглощения, лежащих в инфракрасной, ультрафиолетовой или видимой частях

спектра, которые связаны с электронными переходами из основного в возбужденные состояния центра. В последнем случае относительная интенсивность полос и общий уровень поглощения и определяют видимую радиационную окраску минерала. При исследовании центров окраски для правильной их идентификации необходимо использовать метод ЭПР в комплексе с методами оптической спектроскопии и термолюминесценции. Если применение термолюминесценции позволяет изучить природу непарамагнитных электронно-дырочных ловушек, то применение методов оптической спектроскопии позволяет изучить электронные оптические переходы для образовавшегося центра и связать их с основными характеристиками соответствующего спектра ЭПР (главные значения g -тензора и СТС).

Как показали исследования минералов-силикатов, для них наиболее характерными центрами окраски являются следующие.

1. Молекулярные ионы-радикалы, возникающие в результате захвата электронов или дырок примесными анионными комплексами. Замещаются главным образом комплексы $[\text{SiO}_4]^{4-}$, например, в фенаките — на $[\text{PO}_4]^{5-}$ и $[\text{AlO}_4]^{3-}$, в турмалине — на $[\text{BO}_4]^{3-}$, в кварце — на $[\text{AlO}_4]^{3-}$ и т. д.

2. Ион-радикал O^- , образующийся в результате потери электрона ионом O^{2-} , изоморфно замещает ион F^{1-} , входящий в состав октаэдров (чаще всего это Са-, Mg- или Al-октаэдры, в которые входят изоморфные примеси — топаз, фторфлогопит, апофиллит, апатит и т. д.). Изовалентный или гетеровалентный изоморфизм в катионной части минералов также часто сопровождается образованием центра O^- (например, при изоморфизме $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{I}^{3+}$ в цирконе). Очень распространено образование парамагнитного центра O^- , расположенного в тетраэдре при гетеровалентных замещениях. Например, $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ (полевые шпаты), $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Li}^{1+}$ (берил) и т. д.

3. Молекулярные ионы-радикалы, образовавшиеся при захвате электронов или дырок анионными комплексами, расположенными в структурных пустотах. Центры окраски этого типа (SO_2^- , SO_3^- , SO_4^- , SO_2^+ , CO_3^- , CO_2^- , O_2^{2-} , S_2^- и т. д.) особенно характерны для алюмосиликатов, в структуре которых имеются большие полости, образованные кремне-алюмокислородным каркасом (канкринит, содалит, скаполит, цеолиты, уссингит и т. д.).

4. Водородсодержащие центры, которые имеют ряд характерных особенностей, позволяющих выделить их в отдельную подгруппу. К ним относится атомарный водород (берилл, кварц, флюорит), OH , H_2O^+ , CN_3 (берилл) и некоторые другие радикалы, наблюдавшиеся в силикатах.

Рассмотрим несколько подробнее наиболее характерные центры окраски в таких распространенных минералах, как кварц, берилл, топаз, апатит и т. д. Для кварца имеются четыре разновидности радиационных окрасок: дымчатая, цитриновая, морионовая и аметистовая [155]. Первые три типа окрасок связаны с Al-цент-

рами ($\text{Al} \rightarrow \text{Si}$), а последняя — с Fe-центрами ($\text{Fe} \rightarrow \text{Si}$) [103, 104, 105, 155, 128]. Оказалось, что при изоморфном замещении ионов Si^{4+} ионами Al^{3+} в структурных каналах рядом размещаются для зарядовой компенсации щелочные ионы (Li^{1+} , Na^{1+}) или протоны. При этом Al образует нормальные sp^3 гибридные связи. При облучении слабо связанный электрон «выбивается» и захватывается в других дефектных местах решетки кварца, а щелочной ион диффундирует от Al-центра к электронному центру. Так образуются дырочные центры окраски $[\text{AlO}_4]^{4-}$ и электронные центры.

В различных кристаллах роль электронных ловушек могут выполнять различные дефекты; заметим, что глубина уровня захвата как раз и определяет температуру термолюминесценции. Если в дымчатых кристаллах кварца центрами окраски являются описанные выше Al-центры, то в кварцах с радиационной цитриновой окраской это Al-центры, вблизи которых размещаются одновременно ионы Li^{1+} и H^{1+} . В морионах наряду с повышенной концентрацией Al-центров всегда присутствуют электронные и дырочные центры, связанные с вакансиями и дивакансиями кислорода и кремния [104]. Следует также отметить, что в случае, когда ионом-компенсатором является один водород, при облучении при $T > 150 \text{ K}$ центрами дымчатой окраски не образуются, так как водород не отходит от Al-центра (сильно связан с кислородом), и выбитый электрон рекомбинирует с образовавшимся дырочным центром. Этот процесс идет непрерывно в случае облучения при комнатной температуре, но облучая при температуре жидкого азота можно получить Al (H)-центры дымчатой окраски.

Центры аметистовой окраски представляют собой дефекты типа O^- , образующиеся в тетраэдрах, в которых ионы кремния замещены ионами Fe^{3+} . Для кварца также известны радиационные центры окраски, образующиеся при вхождении ионов Ti, W, Ga, Ge вместо Si [9, 71, 125, 149, 164]. Исследуя эти центры окраски, изменение их типа и концентрации по зонам роста кристалла или в кристаллах различных месторождений, можно судить о геохимических особенностях роста кварца в природе. Особенно эффективно в этом отношении применение метода ЭПР в сочетании с инфракрасной спектроскопией, когда, определяя отношения щелочных и водородных Al-центров окраски, можно делать определенные выводы об изменении степени кислотности (щелочности) в системе роста.

Другим интересным примером минерала с центрами окраски I типа является фенакит. Было показано [70], что в фенаките имеет место микроизоморфизм такого типа: $2[\text{SiO}_4]^{4-} \rightarrow [\text{AlO}_4]^{3-} + [\text{PO}_4]^{3-}$. При облучении образуется два типа ионов-радикалов (одновременно возникает радиационная желтая окраска, обусловленная этими центрами) — $[\text{PO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{4-}$. Описанные центры окраски являются наиболее рас-

пространственными в фенаките. Кроме них, в некоторых образцах наблюдались также Ge-центры.

Как отмечалось выше, имеется несколько разновидностей центров окраски, связанных с ионом-радикалом O^- [102]. Например, в топазе янтарно-коричневая окраска обусловлена центрами O^- , образующимися при замещении ионов F^{1-} на ионы O^{2-} . Хорошо известно, что в топазах распространен изоморфизм типа $F^{1-} \rightarrow OH^+$. Однако в тех случаях, когда на место F^{1-} входит не гидроксил, а кислород, образуются радиационные центры окраски вследствие локальной зарядовой нескомпенсированности. Очевидно, различия в характере кислотности среды приводят к такого рода микроизоморфным замещениям (по данным ИК-спектроскопии в окрашивающихся топазах интенсивности линий, связанных с OH -группами, выше, чем в неокрашивающихся).

Аналогичный центр O^- наблюдался в апатите ($F^{1-} \rightarrow O^{2-}$), полевых шпатах (при замещении $Si \rightarrow Al$, так что в двух соседних тетраэдрах располагаются ионы Al) и во фторфлогопите. В последнем наблюдался следующий тип микроизоморфизма:



т. е. центр O^- на месте одного из F^- [137].

С центрами типа O^- связана, как правило, коричневая, желто-коричневая или дымчатая окраска, что обусловлено особенностями его электронного строения. Характерным примером центра O^- в тетраэдре являются центры, образующиеся в щелочных бериллах, когда замещение ионов Be^{2+} на ионы Li^{1+} или образование вакансий ионов Be^{2+} приводит в ряде случаев при радиационном воздействии к образованию дырочных центров O^- , расположенных в таких тетраэдрах.

Для кристаллов алюмосиликатов с дополнительными анионами характерно образование центров окраски в виде ионов-радикалов, расположенных в структурных полостях. Например, в синем скаполите (глауколит) наблюдались три парамагнитных центра окраски — SO_3^- , SO_2^+ , SO_2^- , в лиловом — CO_2^- -центр, в синем канкрините и вишневите — $S_2O_3^-$ -центры, в фиолетовом уссингите — SO_4^- -центры, в содалите — SO_2^+ и S_2^- -центры [75, 76, 92].

Как правило, серосодержащие ионы-радикалы дают радиационную синюю окраску, а углеродсодержащие радикалы — желтую и желто-зеленую радиационные окраски. Здесь приведены наиболее типичные и часто встречающиеся ионы-радикалы, которые размещаются в структурных пустотах. Этот список следует также продолжить следующими парамагнитными центрами: Cl_2^- , S^- , $S_2O_2^-$, $S_2O_3^-$, SO^- , CO_3^{3-} , NO_2 , NO_2^{2-} [102]. Связь этих центров окраски с микроизоморфизмом в «основной» решетке минерала изучена еще недостаточно, но уже на примере канкринита (изменение соотношений концентрации SO_4^{2-} и CO_3^{2-}

ионов-радикалов) видно, как по центрам окраски можно судить об изменении химизма минералообразующей среды.

Последнюю выделенную группу центров окраски составляют водородсодержащие радикалы. Роль водорода при явлениях микроизоморфизма изучена еще недостаточно. Лишь сравнительно недавно было установлено, что в минералах водород может входить не только в составе гидроксильных групп или воды, но и в виде отдельного протона, переходящего в атомарный водород при облучении. Так было установлено, что в щелочных бериллах при недостатке ионов бериллия в пустых тетраэдрах размещаются протоны. Рядом для зарядовой компенсации в структурном канале располагается щелочный ион Na^{1+} (K^{1+}). Кроме берилла, атомарный водород наблюдался в кварце, турмалине, флюорите, бразилианите и в ряде других минералов. В щелочных бериллах наблюдались ионы-радикалы H_2O^+ , OH , CH_3^- [101]. Образование этих парамагнитных центров окраски связано с необходимостью зарядовой компенсации, обусловленной недостатком (в стехиометрическом смысле) ионов бериллия и присутствием вследствие этого щелочных ионов.

Таким образом, в каждом отдельном случае микроизоморфизма возникновение радиационных центров окраски связано с проявлением стремления кристалла к локальной зарядовой компенсации. Ионизирующая радиация образует в минерале свободные электроны и дырки, которые, захватываясь на центрах окраски, своеобразно «проявляют» наличие различного рода микроизоморфных замещений. Поскольку примесный состав минерала отражает физико-химические условия его формирования, то изучение центров окраски с качественной и количественной стороны таким чувствительным методом, как ЭПР, позволяет получать обширную информацию о природном минералообразовании.

17. ВОПРОСЫ СОЗДАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАТВОРОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ СОСУДОВ ДЛЯ СИНТЕЗА МИНЕРАЛОВ

Проведение технологического режима выращивания кристаллов повышенного качества в значительной степени связано с созданием работоспособной крупногабаритной аппаратуры высокого и сверхвысокого давления и повышенной температуры. Особые условия технологии предъявляют к уплотнительным устройствам применяемых сосудов дополнительные требования: удобство сборки и разборки с учетом возможного «запаразичивания» внутренних полостей затвора, полная непроницаемость соединения для обеспечения постоянства рабочих параметров внутри аппарата, надежная работа при повышенных температурах. В настоящее время в отечественной промышленности синтеза минералов используются сосуды конструкции ВНИИСИМС на давление до 1500 кгс/см^2 и температуру до 400°C с двумя типами уплотнений — модернизированный затвор Уде и затвор с двухконусным

вой для опорного кольца (см. рис. 31, б). Первое обстоятельство может привести к снижению контактного давления на уплотнительной поверхности корпуса, а второе — к крайне нежелательному повороту разрезных сухарей, возможному вследствие образования зазора между ними и опорным кольцом из-за различного температурного расширения материала деталей. Указанные явления неблагоприятно сказываются на условиях герметичности затвора и являются, по всей вероятности, причиной нарушения плотности соединения. Следует оговориться, что изменение температур опорного кольца и разрезных сухарей само могло явиться следствием разгерметизации соединения в связи с воздействием истекающей из узкого зазора струи пара; этот вопрос требует дополнительной проверки.

Исходя из общих принципов герметичности, для обеспечения нормальной работы затвора в условиях повышенных температур были проведены испытания с обтюраторами пониженной (примерно на 35% по сравнению с проектной) твердостью и повышенной ($\nabla 9$; ранее было $\nabla 7$) чистотой обработки уплотнительных поверхностей. Кроме того, исследовалась работа соединения с обтюратором повышенной податливости. Перечисленные усовершенствования не привели к положительному результату, что может свидетельствовать о связи между нарушением плотности соединения и недопустимыми деформациями обтюратора в осевом направлении из-за существенного смещения от проектного положения разрезных колец. Последнее определяется перераспределением при установке верхнего теплоизолирующего кожуха температурных полей во взаимосвязанных деталях затвора, которое, в свою очередь, приводит к дополнительным неблагоприятным деформациям деталей (опорного кольца и корпуса), ограничивающих смещение разрезных сухарей. Наблюдение за работой пробковых самоуплотняющихся затворов других типоразмеров (как немецких с горловиной до 500 мм, так и отечественных на давление до 1500 кгс/см²) показало, что установка верхних теплоизоляционных устройств, как правило, приводит к нарушению плотности соединения; при этом более благоприятным является случай, когда сосуд имеет малый диаметр горловины и габаритные размеры разрезных сухарей.

Затвор с двухконусным обтюратором

Экспериментальные исследования проводились на сосуде емкостью 190 л с диаметром горловины 500 мм при рабочем давлении до 1500 кгс/см² на обтюраторе без прокладки; основные размеры деталей затвора и места установки термопар и тензометров указаны на рис. 32. Термопары, замеряющие температуру внутренней среды (в трех точках по высоте), размещались в специальных карманах. Специальные термостойкие тензометры, изготовленные по технологии института машиноведения АН СССР

[65], были установлены на четырех шпильках для замера растяжения и изгиба¹. Теплоизоляционное устройство (см. рис. 32) включало верхние (3, 4) и нижние (5) металлические кожухи, заполненные шлаковатой. Пространство под верхней площадкой обслуживания (6) заполнялось специальным изоляционным кирпичом. От нижней площадки (7) торец корпуса изолировался

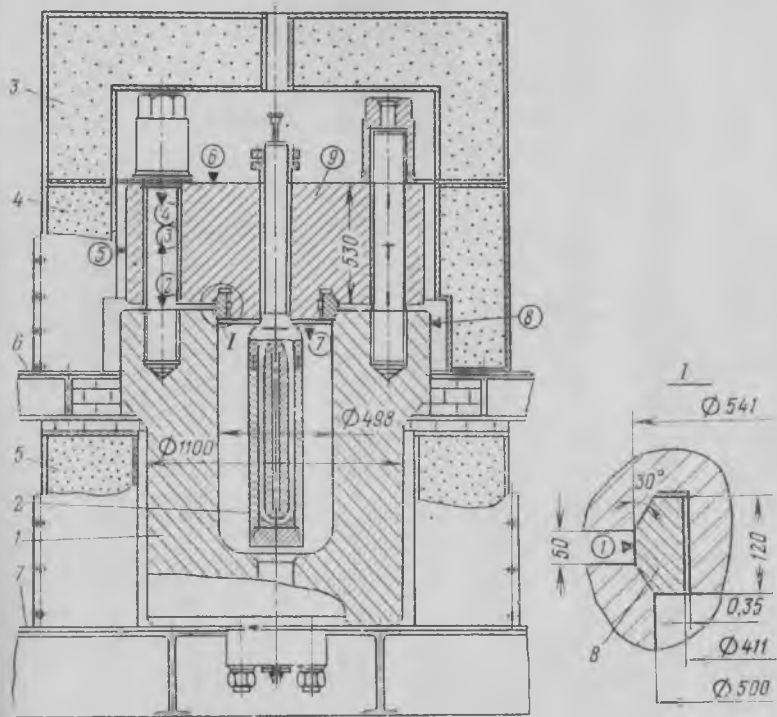


Рис. 32. Установка сосуда емкостью 190 л с двухконусным уплотнением для исследований при повышенной температуре:
1 — корпус; 2 — нагреватель; 3—4 — верхние теплоизоляционные кожухи; 5 — нижние кожухи; 6, 7 — площадки обслуживания; 8 — обтюратор; 9 — крышка.
○ ▼ — место установки термопар; I — место установки тензометра.

листовым асбестом. Нагрев сосуда осуществлялся внутренним электронагревателем (2), состоящим из трех трубчатых секций мощностью 6,35 кВт каждая, помещенных в трубу высокого давления и залитых чугуном. Регулировка процесса выполнялась с пульта оператора вручную или автоматически приборами ДСР-1-04, связанными электрической схемой с манометрами СВИ-2500 и автотрансформатором РТТ-25/05.

¹ В проведении тензометрических исследований принимали участие Г. К. Уйк и А. С. Фоломеев.

Испытания включали ряд операций, последовательность которых выбиралась по аналогии с нормальным технологическим режимом:

предварительный затяг усилием 825 т [116]; опрессовка до $P=1500$ кгс/см² с последующим сбросом воды до коэффициента заполнения $\sim 85\%$ (для достижения рабочего давления 1500 кгс/см² при $t \approx 300^\circ\text{C}$);

ввод в режим с теплоизоляционным устройством (см. рис. 32) без верхнего кожуха (3) и выдержка при достигнутых параметрах;

установка верхнего теплоизоляционного кожуха (3) и перевод на новый температурный режим с выдержкой при достигнутых параметрах;

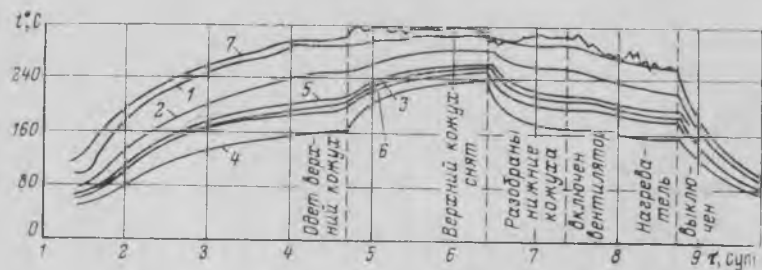


Рис. 33. Экспериментальные графики температур основных деталей сосуда с двухконусным уплотнением:

1 — обтюратор; 3 — середина шпильки; 2, 4 — соответственно нижняя и верхняя часть шейки шпильки; 5, 6 — соответственно середина боковой поверхности и торец крышки; 7 — внутренняя среда.

снятие верхнего теплоизоляционного кожуха, перевод на первоначальный режим и последующий вывод из режима.

В процессе испытания производилась автоматическая запись давления приборами ДСР-1-04, температур — приборами ЭПП-09 и деформаций — электронными потенциометрами ЭПТ-209, фиксировалась мощность, потребляемая нагревателем.

На основании экспериментальных графиков температур основных деталей затвора, а также внутренней среды в процессе эксперимента (рис. 33) можно сделать следующее заключение:

1. Средние температуры шпилек и крышки близки по величине при всех рассматриваемых режимах (максимальная разница 10°C).

2. При всех рассматриваемых режимах температура обтюратора превышает температуру шпилек (разница между средней температурой шпилек и обтюратора колебалась в пределах $50 \div 90^\circ\text{C}$) и температуру наружной поверхности фланца (разница составила $15 \div 20^\circ\text{C}$).

3. Установка верхнего теплоизолирующего кожуха привела к

некоторому выравниванию температур шпилек и обтюратора (разница в первом режиме $\sim 90^\circ\text{C}$, а после установки термоста-та $\sim 50^\circ\text{C}$). Кроме того, произошло общее повышение уровня средней температуры деталей затвора примерно с 240 до 280°C в основном за счет повышения температур шпилек и крышки.

Таким образом, дополнительные линейные деформации шпилек и крышки взаимно компенсируются. Вследствие положительной разности температур обтюратора и шпилек дополнительная радиальная деформация обтюратора приводит к увеличению коэффициента жесткости α'' [117], улучшая условия самоуплотнения. По той же причине изменение упругих свойств материала при повышенной температуре также благоприятно сказывается на работе затвора, так как податливость обтюратора возрастает больше, чем податливость шпильки. Установка верхнего теплоизоляционного кожуха, приводящая к уменьшению разности температур обтюратора и шпилек, несколько снижает действие двух последних факторов.

Изложенные соображения справедливы в случае изготовления основных деталей затвора из материалов, имеющих близкие коэффициенты линейного расширения и модули упругости при нормальных и повышенных температурах. Наблюдения за сосудами в рабочих режимах показали, что использование обтюраторов, изготовленных из стали с меньшим коэффициентом линейного расширения, нежели корпус и шпильки, привело к нарушению непроницаемости соединения. Следует также избегать применения наружного обогрева в зоне расположения обтюратора, что в первую очередь увеличивает температурную деформацию фланца, ухудшая эффект самоуплотнения затвора.

Неравномерный нагрев крышки, вызывающий появление перепада температурой по толщине ($\Delta t_{кр}$), обуславливает ее выгибание, которое, в свою очередь, может привести к дополнительному растяжению и изгибу шпилек [95].

Упругая линия диаметрального сечения крышки вследствие возникающего перепада температур $\Delta t_{кр}$ (сравни кривые 6 и 7, рис. 33) направлена выпуклостью вниз, т. е. в сторону, противоположную деформациям изгиба крышки от действия давления; это также благоприятно сказывается на характере самоуплотнения затвора.

При разогреве сосуда из-за значительной разности температур $\Delta t_{кр}$ возникли дополнительные растягивающие и изгибающие напряжения шпилек (рис. 34). Так, в момент появления давления при температуре внутренней среды 208°C перепад температур по толщине крышки составил $\Delta t_{кр} = 91^\circ\text{C}$. При этом дополнительные растягивающие напряжения достигли $\sigma_{ш}^0 = 290$ кгс/см², а дополнительные изгибающие напряжения для верхней части шейки шпильки $\sigma_{ш.в}^0 = -320$ кгс/см², для нижней части $\sigma_{ш.н}^0 = 350$ кгс/см² (знак + для изгибающих напря-

жений соответствует растянутым волокнам на поверхности шпильки, ближайшей к внутренней полости сосуда). Дополнительные растягивающие напряжения шпилек фактически привели к увеличению усилия предварительного затяга примерно на 60%,

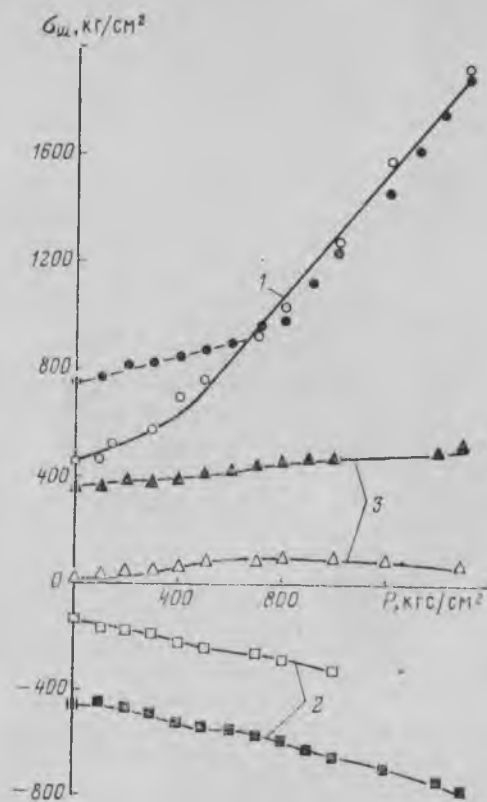


Рис. 34. Экспериментальные зависимости растягивающих и изгибающих напряжений шпильки в рабочем режиме и при гидравлическом испытании (затемненные значки относятся к рабочему режиму):
1 — растягивающее напряжение; 2 — верхний изгиб
3 — нижний изгиб.

что, положительно сказываясь на условиях герметичности в рабочих условиях, не затруднило в дальнейшем разборку сосуда (при выводе из режима эти дополнительные напряжения, естественно, снимаются). Вследствие указанного роста усилия предварительного затяга увеличилась длина начального участка подъема давления (см. рис. 34). Характер изменения изгибающих напряжений шпилек при росте температур и давления был близок к таковому при гидравлическом испытании (см. рис. 34). Это

можно объяснить незначительным увеличением перепада $\Delta t_{кр}$ (в интервале давления $0 \rightarrow 1500$ кгс/см² $\Delta t_{кр}$ изменилось от 91 до 110°C), а следовательно, определяющей ролью давления. Однако можно отметить, что максимальные изгибающие напряжения в режимах с рабочим давлением 1500 кгс/см² имели место при наибольшем $\Delta t_{кр}$: до установки верхнего кожуха на пятые сутки эксперимента при $t_{среды} = 299^\circ\text{C}$, $\Delta t_{кр} = 110^\circ\text{C}$, $\sigma_{ш} = 1910$ кгс/см², $\sigma_{н.в} = -770$ кгс/см², $\sigma_{н.н} = 515$ кгс/см²; после снятия верхнего кожуха и перевода на прежний режим (седьмые сутки эксперимента) при $t_{среды} = 307^\circ\text{C}$, $\Delta t_{кр} = 107^\circ\text{C}$, $\sigma_{ш} = 2140$ кгс/см², $\sigma_{н.в} = -750$ кгс/см², $\sigma_{н.н} = 495$ кгс/см². В установившемся температурном режиме с теплоизоляцией ($P = 1500$ кгс/см²) при некотором уменьшении $\Delta t_{кр}$ также несколько снизились напряжения шпилек. Например, на шестые сутки эксперимента при $t_{среды} = 315^\circ\text{C}$; $\Delta t_{кр} = 64^\circ\text{C}$; $\sigma_{ш} = 1740$ кгс/см²; $\sigma_{н.в} = 690$ кгс/см²; $\sigma_{н.н} = 170$ кгс/см².

Таким образом, температурные деформации крышки привели к изменению условий распределения усилий и деформаций как на стадии предварительного затяга, так и подъема давления.

Следует отметить, что в рассматриваемом эксперименте обтюратор был затянут в контакте с упорным буртом крышки. При работе обтюлятора в пределах зазора δ_0 эффект увеличения усилия предварительного затяга от выгибания крышки будет, по всей вероятности, значительно меньше, так как температурные деформации шпилек приведут лишь к небольшому сжатию относительно податливого обтюлятора. Этим же можно объяснить близкую величину растягивающих напряжений шпильки на рабочем участке подъема давления при гидравлическом испытании и рабочем режиме (см. рис. 34).

Изгибающие напряжения шпилек в рабочем режиме составили 30 ÷ 35% от растягивающих. Уточнение методов прочностного расчета шпилек выходит за рамки настоящей статьи, однако наличие значительных изгибающих напряжений подтверждает правомерность выбора повышенных запасов прочности при расчете шпилек. Здесь уместно отметить, что большая жесткость шпилек, увеличивая коэффициент α_2'' , обеспечивает лучшие условия самоуплотнения затвора (это также свидетельствует в пользу повышенных запасов прочности).

Следует также отметить, что при повышенных температурах и высоких давлениях нецелесообразно применение обтюраторов с мягкими прокладками, так как на уплотнительных поверхностях возникают значительные напряжения смятия, которые могут привести к нарушению прочности прокладки, механические свойства которой снижаются при повышенных температурах. Кроме того, ограничением использования прокладок является агрессивное действие технологической среды.

Проведенное экспериментальное исследование затворов с

двухконусным уплотнением при повышенных температурах показало, что для рассматриваемых технологических режимов дополнительные температурные деформации, как правило, несколько улучшают условия герметичности соединения; поэтому при расчете затвора можно использовать основные уравнения, полученные при аналитическом исследовании для нормальной температуры [116, 117] с учетом изменения механических свойств материала деталей. Что касается изменяющихся с повышением температуры некоторых физических свойств, а также особенностей технологической среды (содовый, щелочной или другой растворы), то они учитываются коэффициентом η при выборе минимального усилия предварительного затяга [116]. Однако практические данные по выбору величины этого коэффициента могут быть получены только экспериментальным путем.

Таким образом, исследования, проведенные на сосуде емкостью 190 л, а также наблюдения за работой сосудов других параметров подтвердили работоспособность соединения с двухконусным уплотнением в случае установки теплоизоляционных устройств на затворную часть сосуда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., Госстройиздат, 1959, с. 20—21.
2. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электропный парамагнитный резонанс. М., Физматгиз, 1961. 368 с.
3. Андрусенко Н. И., Лушников В. Г. О газовождких включениях в синтетическом исландском шпате. — «Тр. ВНИИСИМС», 1966, т. 9, с. 221—224.
4. Аникин И. Н. Морфологические особенности и свойства кристаллов синтетической слюды, полученной из расплава и газовой фазы. — В кн.: Рост кристаллов. М., «Наука», 1967, т. 7, с. 315—318.
5. Аникин И. Н. Некоторые условия кристаллизации фторфлогопита из системы $K_2O - MgF_2 - Al_2O_3 - MgO - SiO_2$. — «Изв. АН СССР. Неорган. материалы». 1967, т. 3, № 11, с. 2061—2066.
6. Аникин И. Н., Петров Т. Г., Трейвус Е. Б. Некоторые особенности дефектного строения кристаллов искусственной слюды (фторфлогопита.) — «Изв. АН СССР. Неорган. материалы», 1970, т. 6, № 3, с. 537—541.
7. Аникин И. Н., Рудич К. Н. Условия кристаллизации и некоторые свойства искусственного фторфлогопита и других продуктов синтеза. — «Тр. ВНИИП», 1960, т. IV, вып. 2, с. 111—131.
8. Архипов Р. Г., Варфоломеева Т. Д., Попова С. В. К вопросу о возникновении зародышей и механизма действия металлических катализаторов в процессе синтеза искусственного алмаза. — «Докл. АН СССР», 1971, т. 199, № 1. 55 с.
9. Балицкий В. С., Самойлович М. И., Цинобер Л. И. О структурной примеси вольфрама и галлия в кристаллах синтетического кварца. — «Докл. АН СССР», т. 191, № 3, 1970, с. 580—583.
10. Балицкий В. С., Цинобер Л. И. Некоторые особенности перекристаллизации кварца в гидротермальных фторсодержащих растворах. — «Докл. АН СССР», 1969, т. 187, № 5, с. 1142—1145.
11. Баум Б. А., Актенцев Ю. Н., Гельд П. В. Плотность и поверхностная энергия жидких сплавов марганца с кремнием, железом и углеродом. — «Журнал прикладной химии», 1971, т. 44, вып. 2. с. 268.
12. Безруков Г. Н., Бутузов В. П., Лаптев В. А. Кинетика роста искусственных кристаллов алмаза различных габитусных типов. — «Докл. АН СССР», 1971, т. 200, № 5. с. 1088.
13. Безруков Г. Н., Морохова Р. П. Изучение твердых включений в минералах-спутниках алмазов. — «Тезисы докл. III Всесоюз. совещ. по минералогической термобарометрии и геохимии глубинных минералообраз. растворов». М., Изд-во ВНИИСИМС. 1968. с. 35.
14. Бовенкерк Х. Некоторые исследования морфологии и физических характеристик искусственного алмаза. — В кн.: Свенсон К. Физика высоких давлений. М., Изд-во иностр. лит., 1963. 176 с.

15. Буслаев Ю. А., Петросянец С. П., Тарасов В. П. Фторкомплексы германия в водном растворе. — «Журнал структурной химии», 1969, т. 10, № 3, с. 411—416.
16. Бутузов В. П., Брятов Л. В. Исследование фазовых равновесий части системы $H_2O - SiO_2 - Na_2CO_3$ при высоких температурах и давлениях. — «Кристаллография», 1957, т. 2, № 5, с. 670—675.
17. Бутузов В. П., Икорникова Н. Ю. Жидкие включения в искусственном кварце. — «Докл. АН СССР», 1955, т. 104, № 1, с. 76—77.
18. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. М., изд-во иностр. лит., 1962, 584 с.
19. Верещагин Л. Ф., Штеренберг Л. Е., Слесарев В. П. О роли карбида Fe_3C в синтезе алмаза. — «Докл. АН СССР», 1970, т. 192, № 4, 768 с.
20. Вукалович М. П. Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара. М., «Энергия», 1965, 399 с.
21. Ганеев И. Г. Комплексообразование в высокотемпературных растворах. — «Журнал неорганической химии», 1972, т. 17, № 11, с. 3048—3051.
22. Ганеев И. Г. О механизме растворения и формах миграции кремнезема в щелочных гидротермальных растворах. — «Геохимия», 1968, № 6, с. 727—729.
23. Ганеев И. Г. Строение и свойства силикатных растворов. — «Геохимия», 1974, № 3, с. 434—443.
24. Ганеев И. Г., Румянцев В. Н. К вопросу о природе расслоения в системе $H_2O - SiO_2 - NaOH$ при повышенных давлениях и температурах. — «Изв. АН СССР. Неорган. материалы», 1971, т. 7, № 12, с. 2191—2194.
25. Ганеев И. Г., Румянцев В. Н. О растворении и кристаллизации кварца в гидротермальных условиях. — «Изв. АН СССР. Неорган. материалы», 1971, № 7, № 5, с. 882—883.
26. Гаррис Дж. У., Генрикс Р. К., Мейер Г. О. А. Ориентация включений силикатных минералов в природном алмазе. — В кн.: Рост кристаллов, М., «Наука», 1967, т. 7, с. 116—123.
27. Георгобидани А. Н. Широкозонные полупроводники $A^{III}B^{VI}$ и перспективы их применения. — «Успехи физических наук», 1974, т. 113, вып. 1, с. 129—157.
28. Герасименко Н. Н., Лежейко Л. В., Смирнов Л. С. Некоторые электрофизические и оптические свойства синтетических алмазов и их изменение при облучении электронами. — «Синтетические алмазы», 1970, № 2, с. 24.
29. Гневушев М. А., Николаева Э. С. Твердые включения в алмазах месторождений Якутии. — «Тр. Якут. фил. СО АН СССР. Сер. геол.», 1968, т. 6, с. 97—105.
30. Григорьев Д. П. Строение кубооктаэдрических кристаллов синтетического алмаза. — «Алмазы», 1969, вып. 3, с. 3—7.
31. Джексон К. Основные представления о росте кристаллов. — В кн.: Проблемы роста кристаллов. М., «Мир», 1968, с. 13—26.
32. Джексон К., Ульман Д., Хант Д. О механизме роста кристаллов из расплава. — В кн.: Проблемы роста кристаллов. М., «Мир», 1968, с. 27—86.

33. Динс Д., Виньярд Р. Радиационные дефекты в твердых телах. М., Изд-во иностр. лит., 1960, 321 с.
34. Долгов Ю. А., Базаров Л. Ш. Камера для исследования включений минералообразующих растворов и расплавов при высоких температурах. — В кн.: Минерал. термометрия и барометрия. М., 1965, с. 118—122.
35. Дронов А. В., Ганеев И. Г. О поведении сульфида кадмия в гидротермальных растворах. — «Геология рудных месторождений», 1968, т. 10, № 6, с. 87—94.
36. Евзикова Н. З. Принципы структурно-геометрического анализа граней кристаллов. — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1965, № 2, с. 350—356.
37. Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов. Изд-во Харьков. ун-та, 1960, 460 с.
38. Ермаков Н. П., Калюжный В. А. О возможности выявления истинных температур минералообразования растворов. — «Тр. ВНИИП», 1957, т. 1, с. 41—51.
39. Иванова К. Н., Войцеховский В. Н. О морфологии кристаллов соединений $A^{III}B^{VI}$, выращенных гидротермальным методом. — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1973, ч. 102, вып. 2, с. 228—231.
40. Изменение пиропса в условиях высоких (до 15 кбар) давлений и температур. — «Тр. ВНИИСИМС», 1970, т. XII, с. 108—111. Авт.: Г. Н. Безруков, С. С. Горохов, А. Г. Давыдченко, Е. Е. Лисицына.
41. Изменение пиропса и алмадина в условиях высоких давлений и температур. — «VIII Всесоюз. совещ. по эксперим. и техн. минералогии и петрографии» (тезисы докладов). Новосибирск, 1968, с. 152—153. Авт.: Г. Н. Безруков, С. С. Горохов, А. Г. Давыдченко, Е. Е. Лисицына.
42. Икорникова Н. Ю., Егоров В. М. Экспериментальные РТГС-диаграммы водных растворов хлоридов Li, Na, K, Cs. — В кн.: Гидротермальный синтез кристаллов. М., «Наука», 1968, с. 58—76.
43. Калашников Я. А. Катализатор и равновесие. Их взаимодействие в процессах, протекающих при высоких давлениях и высоких температурах. — «Докл. АН СССР», 1968, т. 182, № 2, с. 382—385.
44. Калюжный В. А. Методы и результаты геобарометрии по газожидким включениям. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М., «Наука», 1965, т. 2, с. 43—47.
45. Калюжный В. А. Усовершенствованная микрокамера для анализа жидких включений. — «Тр. ВНИИП», 1958, т. 2, с. 43—47.
46. Каи Д. О морфологической устойчивости растущего кристалла. — В кн.: Проблемы роста кристаллов. М., «Мир», 1968, с. 127.
47. Кирова Н. Ф., Безруков Г. Н., Хателишвили Г. В. О некоторых свойствах кристаллов синтетических алмазов, легированных азотом. — «Алмазы», 1972, вып. 10, с. 3—7.
48. Клецов П. В., Леммлейн Г. Г. Поправки на давление к температурам гомогенизации водных растворов NaCl. — «Докл. АН СССР», 1969, т. 128, № 6, с. 1250—1253.
49. Козлова О. Г. Гониметрия флогопита Слюдянки. — «Вестн. МГУ. Геология», 1961, № 3, с. 34—40.
50. Королев Д. Ф., Бутузов В. П., Безруков Г. Н. Физико-химические особенности образования синтетических алмазов — В кн.: Физико-хими-

- ческие проблемы кристаллизации. Алма-Ата, Каз. ун-т, 1971, вып. 2, с. 57—61.
51. Коттрелла А. Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах М., Металлургиздат, 1958, 226 с.
52. Кохановска А. Влияние механического размола графита на повышение содержания ромбоэдрической структуры. — «Чехословацкий физический журнал», 1953, т. 3, с. 193.
53. Кристаллизация кварца из водных растворов фтористого аммония. — «Симпозиум по росту кристаллов в память Е. С. Федорова (тезисы докладов)». М., «Наука», 1960. 69 с. Авт.: Г. М. Сафронов, В. Ф. Чурбаков, В. В. Попов, А. А. Лепков.
54. Кричевский И. Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М., Госхимиздат, 1952, с. 67—70.
55. Куширо И., Симидзу Н., Накамура И. Частичное плавление перидотитов в присутствии воды и в безводных условиях при высоких давлениях и генезис магм. — «Международный геохимический конгресс. Тезисы докладов». М., изд. ВИНТИ, 1971, с. 8—9.
56. Ландау Л. Д., Лифшиц И. М. Теория упругости. М., изд-во физико-математической литературы, 1965. 168 с.
57. Лапин В. В., Курцева Н. Н. Дифференциация силикатных расплавов в производственных условиях и их геологическое значение. — «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1958, № 5, с. 50—59.
58. Леммлейн Г. Г., Клевцов П. В. Влияние концентрации на температуру гомогенизации систем, состоящих из водных растворов солей. — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1956, ч. 85, вып. 3, с. 310—320.
59. Литвин Ю. А. Механизм образования алмаза и метастабильного монокристаллического графита в системах металл—углерод. — В кн.: Механизм и кинетика кристаллизации. Минск, «Наука и техника», 1969, с. 472—476.
60. Маллинз В., Секкерка Р. Морфологическая устойчивость частицы, растущей за счет диффузии или теплоотвода. — В кн.: Проблемы роста кристаллов. М., «Мир», 1968, с. 89—105.
61. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. М., «Металлургия», 1972. 382 с.
62. Минералообразование в кимберлитах в экспериментальных условиях высоких давлений и температур. — «Геология и геофизика», 1970, № 1, с. 129—135. Авт.: А. Г. Давыдченко, Е. Е. Лисицына, Г. Н. Безруков, С. С. Горохов.
63. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957. 867 с.
64. Найдич Ю. В., Колесниченко Г. А. Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. Киев, «Наукова думка», 1966. 56 с.
65. Напряжение и деформации в деталях и узлах машин. Под ред. Н. И. Пригорского. М., Машгиз, 1961. 564 с.
66. Наумов В. Б., Балицкий В. С., Хетчиков Л. Н. О соотношении температур образования, гомогенизации и декрепитации газовой-жидких включений. — «Докл. АН СССР», 1966, т. 171, № 1, с. 183—185.
67. Наумов В. Б., Малинин С. Д. Новый метод определения давления по газовой-жидким включениям. — «Геохимия», 1968, № 4, с. 432—441.

68. Некоторые экспериментальные данные по изменению серпентинитов в области высоких давлений и температур. — «Тр. ВНИИСИМС», 1970, т. XII, с. 112—115. Авт.: Г. Н. Безруков, С. С. Горохов, А. Г. Давыдченко, Е. Е. Лисицына.

69. Никитин А. В., Радянский В. М., Новожилов А. И. Синтетические алмазы с «аномальным» микрораспределением дисперсной примеси азота. — «Физика твердого тела», 1973, т. 15, с. 3080.

70. Новожилов А. И., Самойлович М. И., Карачковская А. Н. Электронный парамагнитный резонанс в облученном фенаките. — «Журнал структурной химии», 1970, т. 11, № 3, с. 428—432.

71. Новожилов А. И., Самойлович М. И., Цинобер Л. И. Короткоживущие парамагнитные центры в кварце с примесью германия. — «Журнал структурной химии», 1964, т. 5, № 4, с. 30—31.

72. Ноздрин В. Г., Цинобер Л. И. Спонтанная кристаллизация корунда в гидротермальных условиях. — «Кристаллография», 1966, т. 11, № 3, с. 475—476.

73. О выращивании крупных бездислокационных кристаллов кварца гидротермальным методом. — «Кристаллография», 1969, т. 14, № 3, с. 539—541. Авт.: Л. А. Гордиенко, В. Ф. Миусков, В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобер.

74. Одновалентный европий в NaCl и KCl. — «Докл. АН СССР», т. 180, № 6, 1968, с. 1351—1354. Авт.: Б. С. Горобец, А. И. Новожилов, М. И. Самойлович, Л. М. Шамовский.

75. О природе окраски уссингита. — В кн.: Конституция и свойства минералов. Киев, «Наукова думка», 1969, № 3. 172 с. Авт.: В. П. Беличенко, А. И. Новожилов, А. Н. Платонов, А. С. Поваренных, М. И. Самойлович.

76. О природе синей окраски кристаллов группы канкринита. — «Зап. Всесоюз. минерал. об-ва», 1966, т. 95, № 6, с. 736—738. Авт.: А. И. Новожилов, М. И. Самойлович, Е. К. Микульская, Л. А. Парусникова.

77. Орлов Ю. Л. Разновидности кристаллов и поликристаллических сростков алмазов. — «Тр. Минерал. музея АН СССР», 1965, вып. 16, с. 141—159.

78. Орлов Ю. Л. Сингенетические и эпигенетические включения в кристаллах алмаза. — «Тр. минерал. музея АН СССР», 1960, вып. 10, с. 103—120.

79. Особенности строения природных алмазов V-разновидности. — «Кристаллография», 1974, т. 19, № 4, с. 412—415. Авт.: Ю. П. Солодова, Л. Д. Подольских, Л. Т. Литвин, В. М. Кулаков, В. П. Бутузов, М. И. Самойлович.

80. Особенности ЭПР и ИК-спектров алмазов, легированных изотопом № 15. — «Докл. АН СССР», 1974, т. 216, № 4, с. 484—488. Авт.: М. И. Самойлович, Г. Н. Безруков, В. П. Бутузов, Л. Д. Подольских.

81. О состоянии примесного азота в искусственном алмазе. — ФТТ, 1968, т. 10, с. 268. Авт.: Е. В. Соболев, Ю. А. Литвин, Н. Д. Самсоненко, В. Е. Ильин, О. Е. Ленская, В. П. Бутузов.

82. Отопков П. П., Ножкина А. В., Зубков В. М. Механизм образования кристаллов алмаза из нестабильной карбидной фазы. — «Алмазы», 1970, вып. 5, с. 1—7.

83. Петрова Н. И., Безруков Г. Н. Кинетика и особенности превращений различных видов углерода при кристаллизации алмаза. — В кн.: Тезисы

докладов Всесоюзного совещания по физике и технике высоких давлений. Донецк. Изд. Донецкого физ.-техн. ин-та АН СССР, 1973, с. 141.

84. Петрография и минералогия кимберлитовых пород Якутии. М. «Недра», 1964. 190 с. Авт.: А. П. Бобривич, И. П. Луниц, Н. Т. Козлов, Л. И. Лебедева, А. А. Панкратов, Г. И. Смирнов, А. Д. Харьков.

85. Превращение меймечитов при высоких давлениях и температурах. — «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1968, № 12, с. 31—41. Авт.: Ю. С. Генштафт, В. В. Наседкин, Ю. Н. Рябинин, В. П. Петров.

86. Превращение флогопита при высоких давлениях и температурах. — «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1966, № 6, с. 10—20. Авт.: В. К. Марков, В. П. Петров, И. С. Делицин, Ю. Н. Рябинин.

87. Превращения биотита и лепидомелана при высоких давлениях и температурах. — «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1968, № 2, с. 41—51. Авт.: В. К. Марков, В. П. Петров, И. С. Делицин, Ю. Н. Рябинин.

88. Преснов В. А., Ротнер Ю. М., Лаптев В. А. О механизме роста синтетических алмазов в условиях высоких давлений. — В кн.: Тезисы докладов Всесоюзного совещания по физике и технике высоких давлений. Донецк, Изд. Донецкого физ.-техн. ин-та АН УССР, 1973, с. 163.

89. Пригожин И., Дефай Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, «Наука», 1966. 310 с.

90. Равич М. И., Боровая Ф. Е. Кристаллизация сплавов хлоридов калия и натрия в присутствии водяного пара. — «Изв. сектора физико-химического анализа АН СССР», 1950, т. 79, № 20, с. 165—168.

91. Равич М. И., Ястребова Л. Д. Фазовые равновесия в системе LiCl—H₂O при высоких давлениях и температурах. — «Журнал неорганической химии», 1963, т. 8, № 1, с. 202—207.

92. Радиационная окраска кристаллов группы скаполита. — В кн.: Минерал. сб. Львов. минерал. об-ва, т. 22, № 3, 1969, с. 228—234. Авт.: В. П. Беличенко, А. И. Новожилов, А. Н. Платонов, А. С. Поваренных, М. И. Самойлович.

93. Распространенность, морфология и физические характеристики алмазов III разновидности. — «Тр. Минерал. музея АН СССР», 1974, вып. 23, с. 172—181. Авт. Ю. П. Солодова, Л. Д. Подольских, Л. Т. Литвин, М. И. Самойлович.

94. Реакция серпентинизации и десерпентинизации. — «Геохимия», 1969, № 10, с. 1188—1194. Авт.: В. А. Пугин, Н. И. Хитаров, А. Б. Слуцкий, Н. И. Ревин, О. Л. Кусков.

95. Румянцев О. В. Напряжение в крепежных шпильках при температурных деформациях круглых пластин. — «Вопросы прочности в химическом машиностроении», ВНИИХИММАШ, 1958, № 21, с. 78—105.

96. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратации ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957, с. 105—111.

97. Самойлович Л. А. Зависимости между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов (Справочное пособие). М., 1969. 46 с.

98. Самойлович Л. А., Хетчиков Л. Н. О соотношениях между давлением, плотностью и температурой водного раствора хлористого аммония

при повышенных температурах и давлениях. — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1968, ч. 97, № 6, с. 719—722.

99. Самойлович Л. А., Хетчиков Л. Н. О соотношениях между давлением, температурой и плотностью в водных растворах хлористого натрия и хлористого калия. — «Докл. АН СССР», 1968, т. 180, № 6, с. 1450—1452.

100. Самойлович М. И., Безруков-Г. Н., Бутузов В. П. Электронный парамагнитный резонанс никеля в синтетическом алмазе. — «Письма в ЖЭТФ», 1971, т. 14, вып. 10, с. 325.

101. Самойлович М. И., Новожилов А. И. Спектры ЭПР радикалов (H₃C), (H₂O)⁺, (HO) и атомарного водорода в берилле. — «Журнал неорганической химии», 1970, т. 15, № 1, с. 84—86.

102. Самойлович М. И., Цинобер Л. И. Особенности радиационных центров окраски и микронизоморфизм в кристаллах. — «Кристаллография», 1969, т. 14, № 4, с. 755—766.

103. Самойлович М. И., Цинобер Л. И., Крейскоп В. Н. О природе радиационной цитриновой окраски кварца. — «Кристаллография», 1968, т. 13, № 4, с. 727—730.

104. Самойлович М. И., Цинобер Л. И., Крейскоп В. Н. Особенности дымчатой окраски природных кристаллов кварца-морнона. — «Кристаллография», 1970, т. 15, № 3, с. 519—522.

105. Самойлович М. И., Цинобер Л. И. Центры окраски в кварце. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Петрография. (Итоги науки. ВИНТИ АН СССР). М., 1969, с. 118—138.

106. Самсонов Г. З., Дроздова С. В. Сульфиды. М., «Металлургия», 1972, 54 с.

107. Сафронов Г. М., Хаджи В. Е. Термометрические исследования жидких включений в искусственном кварце. — «Тр. ВНИИП», 1957, т. 1, № 2, с. 53—56.

108. Синтез монокристалльного оптического кварца. — «Симпозиум по росту кристаллов в память Е. С. Федорова (Тезисы докладов). М., «Наука», 1969, с. 50—51. Авт.: В. П. Бутузов, Л. А. Гордненко, В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобер, В. С. Доладугина.

109. Сравнительные исследования природных и синтетических алмазов с дисперсной примесью азота. — «Синтетические алмазы», 1973, вып. 6, с. 14—17. Авт.: Л. Д. Подольских, Л. Т. Литвин, Ю. П. Солодова, В. П. Бутузов, М. И. Самойлович.

110. Структурные превращения при термической обработке алмаза. — В кн.: Тезисы докладов научно-технической конференции «Алмаз — промышленность». М., ВНИИАЛМАЗ, 1973, с. 5. Авт.: А. А. Хоменко, Л. Т. Ганатевич, Б. Г. Остропов, А. С. Котоносов, А. Ф. Кутейников, Н. И. Шипков.

111. Татарский В. Б. Инструкция по черчению кристаллов. Л., «Кучуб», 1934, с. 51—56.

112. Татэ И., Кояма, Даймон Н. Выращивание кристаллов фторфлогопита по способу Стокбаргера и их электронизоляционные свойства. — «Когэ кагаку дзасси», 1966, т. 69, № 2, с. 202—206.

113. Тугаринов А. И., Паумов В. Б. Зависимость температур декрепитации от состава газово-жидких включений и от прочности минералов. — «Докл. АН СССР», 1970, т. 195, № 1, с. 182—184.

114. Туттл О. Ф., Фридман И. И. Несмесимость жидкостей в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{В}$ кн.: Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. М., Изд-во иностр. лит., 1950, с. 9—22.

115. Уменьшение напряжений в алмазах под действием γ -лучей Co^{60} . — «Алмазы», 1970, вып. 5, с. 53—61. Авт.: В. И. Спицын, Г. Г. Пирогова, В. Е. Рожкова, В. М. Зубков, Ю. А. Ключев.

116. Фельдман Э. Б. Исследование герметичности и выбор оптимального усилия предварительного затяга затвора с двойным коническим затвором. — «Химическое и нефтяное машиностроение», 1970, № 2, с. 3—5.

117. Фельдман Э. Б., Румянцев О. В., Уйк Г. К. Исследование механизма работы двойного конического затвора сосудов высокого давления. — «Химическое и нефтяное машиностроение», 1968, № 7, с. 26—30.

118. Францессон Е. В. Петрология кимберлитов. М., «Недра», 1968, 200 с.

119. Футергендлер С. И., Шеманин В. И. Морфологическое и рентгеновское исследование синтетических алмазов. — «Тр. ВНИИМАШ», 1968, № 7, 154 с.

120. Футергендлер С. И., Шеманин В. И., Хателишвили Г. В. Включения синтетических алмазов. — «Алмазы», 1968, вып. 3, с. 1—5.

121. Хелгесон Г. Комплексообразование в гидротермальных растворах. М., «Мир», 1967, 184 с.

122. Хетчиков Л. Н., Балицкий В. С., Дернов-Пегарев В. Ф. О перекристаллизации кварца в гидротермальных растворах сульфидов и фторидов некоторых щелочных металлов. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия, т. I. М., «Наука», 1968, с. 91—95.

123. Хетчиков Л. Н., Дороговин Б. А., Самойлович Л. А. Зависимость поправки к температурам гомогенизации и взрывания газовой-жидких включений в минералах от давления, плотности и состава растворов. — «Геология рудных месторождений», 1968, № 3, с. 87—97.

124. Хетчиков Л. Н., Самойлович Л. А. К вопросу о возможностях метода декрепитации в термометрии минералов. — «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1970, № 7, с. 92—98.

125. Цинобер Л. И., Самойлович М. И., Гордиенко Л. А. Некоторые особенности дымчатой окраски кварца с примесью алюминия и германия. — «Кристаллография», 1965, т. 10, № 4, с. 279—283.

126. Цинобер Л. И., Ченцова Л. Г., Штериберг А. А. О зеленой и бурой окраске кристаллов искусственного кварца. — В кн.: Рост кристаллов. М., Изд-во АН СССР, 1959, т. II, с. 61—67.

127. Цыганов Е. М., Новожилова Ж. В. Включения акмита в искусственных кристаллах кварца. — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1966, ч. 95, № 3, с. 329—333.

128. Ченцова Л. Г., Цинобер Л. И., Самойлович М. И. Исследование кварца с аметистовой окраской. — «Кристаллография», 1966, т. 11, № 2, с. 236—245.

129. Чернов А. А. Теория устойчивости граничных форм роста кристаллов. — «Кристаллография», 1971, т. 16, вып. 4, с. 842—863.

130. Шапошников А. А., Ермаков Н. П. О величине расхожде-

ния температур гомогенизации газовой-жидких включений с истинными температурами кристаллизации консервирующего их искусственного кварца. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М., «Наука», 1968, т. 1, с. 95—102.

131. Шорыгин В. А., Румянцев В. Н., Ганеев И. Г. О кислотно-щелочной дифференциации в водных растворах карбоната натрия при гидротермальном выращивании кристаллов. — «Тезисы докл. на науч. конф. вузов СССР и научно-исслед. ин-тов по физике горн. пород и процессов (секция «Химия и биохимия горных пород»). МГИ, 1969, с. 44—45.

132. Штериберг А. А., Гордиенко Л. А., Цинобер Л. И. Декорирование дефектов кварца и повышение его радиационной устойчивости. — «Кристаллография», 1969, т. 14, с. 845—851.

133. Штеренберг Л. Е., Слесарев В. Н., Верещагин Л. Ф. Влияние легирующих элементов на количество алмаза, синтезируемого в присутствии металлов-катализаторов. — «Журнал физической химии», 1972, т. 46, № 6, с. 1476.

134. Эгли П., Зерфос С. Общие принципы роста кристаллов. — В кн.: Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии. М., Изд-во иностр. лит., 1950, с. 51.

135. Электронномикроскопическое и рентгенографическое исследование природных алмазов. — «Изв. АН СССР. Неорган. материалы», 1974, т. 10, № 12, с. 2346—2350. Авт.: Л. Д. Подольских, Л. Т. Литвин, Ю. П. Солодова, В. П. Бутузов, М. И. Самойлович.

136. Электронномикроскопическое и рентгенографическое исследования природных алмазов II разновидности. — «Алмазы», 1974, вып. 3, с. 212—215. Авт.: Л. Т. Литвин, Л. Д. Подольских, Ю. П. Солодова, В. П. Бутузов, М. И. Самойлович.

137. ЭПР в облученном фторфлогопите. — «Журнал структурной химии», 1969, т. 10, № 3, с. 450—453. Авт.: А. И. Новожилов, М. И. Самойлович, А. А. Сергеев-Бобр, И. Н. Аникин.

138. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959, 199 с.

139. Allen E. T., Greenshaw J. L., Merlin H. E. The sulphides of zinc, cadmium and mercury: their crystalline forms and genetic conditions. — «Amer. J. Sci.», 1912, vol. 34, p. 341.

140. Amano T., Daimon N. Etching of the plane with HF perpendicular to cleavage plane of fluorphlogopite grown by Stockbarger technique. — «Kogyo Kagaku Zasshi», 1965, vol. 68, N 5, p. 917—919.

141. Amano T., Daimon N. Etching with HF of crystal cleavages of fluorphlogopite grown by internal electric resistance melting method. — «Kogyo Kagaku Zasshi», 1964, vol. 67, N 11, p. 1860—1864.

142. Bacon G. E. X-ray diffraction Studies of graphite. — «Acta Crystallogr.», 1950, vol. 3, p. 320.

143. Boehm H. P., Hofmann U. Die Struktur von Kristallinem Graphit. — «Z. anorg. und allgem. Chem.», 1955, Bd. 278, N 1—2, s. 58.

144. Bowen N. L., Schairer I. F. The system $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$. — «Amer. J. Sci.», 1935, ser. 5, N 29, p. 197.

145. Bradley R. S. The effect of pressure on the rate of solide reactions

with special reference to diamond synthesis. — «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1971, vol. 33, p. 1969—1973.

146. Brauer K. H. Die Resultate der Atzmethode an Kristallen des Glimmergruppe. — «Wiss. Beitr. M. — Luther — Univ. Halle — Wittenberg», 1971, Bd. 73, N 1, S. 150.

147. Cannon P., Conlin E. T. Formation of diamond. IV. The behavior of the diamond-forming reaction with respect to catalyst composition. — «J. Phys. Chem.», 1971, vol. 75, N 14, p. 2158.

148. Cannon P., Conlin E. F. Formation of diamond III. Effects of silicon on the nucleation and growth of diamond. Comparison of effects with other light atom impurities. «J. Amer. Chem. Soc.», 1964, vol. 86, p. 1264.

149. Color centers in rose quartz. — «Nature», 1963, vol. 197, N 1, p. 304—306. Wright P. M., Weil J. A., Anderson J., Bush G.

150. Ellis A. I. Partial molal volumes of alkali chlorides in aqueous solutions to 200°C. — «J. Chem. Soc.», Part A, 1966, N 11, p. 1579—1584.

151. Evans T. Transmission electron microscopy of diamond. Physical properties of diamond. Oxford, Clarendon Press, 1965, p. 116—124.

152. Evans T., Phaal C. Imperfections in type I and type II diamonds.— «Proc. Roy. Soc.», 1962, vol. A270, p. 538—548.

153. Giardini A. A., Tydings T. E. Diamond synthesis: observations on the mechanism of formation. — «Amer. Miner.», 1962, vol. 47, N 11—12, p. 1939.

154. Goldschmidt V. Atlas der Kristallformen, 1918, Bd. 4, S. 34—42.

155. Griffith J. H., Owen J., Ward J. M. Paramagnetic resonance in neutron — irradiated diamond and smoky quartz. — «Nature», 1955, vol. 173, N 1, p. 439—440.

156. Hartman H. Über die Polymorphie untersn edlich präparierten Cadmiumsulfide. — «Kristall und Technik», 1966, vol. 1, N 2, S. 267—280.

157. Kennedy G. C. A portion of the system silica — water. — «Econ. Geol.», 1950, vol. 45, N 7, p. 629—653.

158. Kennedy G. C. Pressure — volume — temperature relations in water at elevated temperatures and pressure. — «Amer. J. Sci.», 1950, vol. 248, N 8, p. 225—241, p. 540—564.

159. Kohn J. A., Ecart D. W. X-ray study of synthetic diamond and associated phases. — «Amer. Miner.», 1962, vol. 47, p. 162.

160. Kolb E. D., Caporaso A. Y., Laudise R. A. Hydrothermal crystallization of some II—VI compounds. — «J. Cryst. Growth», 1968, vol. 3—4, p. 422—425.

161. Kopp O. C., Clark G. W. Hydrothermal synthesis, optical perfection and surface topography of quartz grown in RbOH and other alkali hydroxides.— «J. Cryst. Growth», 1968, vol. 2, N 5, p. 308—312.

162. Laudise R. A., Ballman A. A. The solubility of quartz under hydrothermal conditions. — «J. Phys. Chem.» 1961, vol. 65, N 8, p. 1396—1399.

163. Lientowers E. C., Collins A. I. Electrical Transport Measurements on synthetic semiconducting Diamond. — «Phys. Rev.», 1966, vol. 151, N 2, p. 171.

164. Mackey J. H. E. S. R. study of impurity — related color centers in germanium doped quartz. — «J. Chem. Phys.», 1963, vol. 39, N 1, p. 68—69.

165. Noda T., Kato H. Graphitization Processes of coke under pressure. — «Carbon», 1965, vol. 3, N 3, p. 280.

166. Patel A. R., Ramanathan S. Comparative study of the patterns on muscovite from different sources. — «Amer. Miner.», 1963, vol. 48, N 5—6, p. 691.

167. Patel A. R., Ramanathan S. Etching of mica cleavages.—«Acta crystallogr.», 1962, vol. 15, N 9, p. 860—862.

168. Ramasashan S. A theory of the crystal forms of diamond. — «Proc. Acad. Sci.», 1964, vol. 24A, N 1, p. 48—54.

169. Rau H., Rabenau A. Crystal synthesis and growth in strong acid ions under hydrothermal conditions. — «Solid State Commu», 1967, vol. 5, p. 331—332.

170. Roedder E. W. The system $K_2O - MgO - SiO_2$. — «Amer. J. Sci.», 1951, N 81, p. 224—249.

171. Sourirajan S., Kennedy G. S. The system $NaCl - H_2O$ at elevated temperatures and pressures. — «Amer. J. Sci.», 1962, vol. 260, p. 115—141.

172. Steinfink H. Crystal structure of a trioctahedral mica: phlogopite.— «Amer. Miner.», 1963, vol. 47, N 7—8, p. 886—896.

173. Strong H. M. The Nickel — Nickel carbide eutectic and its variation with pressure. — «Trans. Metallurg. Soc. AIME», 1965, vol. 233, april, p. 643.

174. Strong H. M., Hanneman R. E. Crystallization of diamond and graphite. — «J. Chem. Phys.», 1967, N 46, p. 3668.

175. Wentorf R. H. The Physica and Chemistry of High Pressures. — «J. Phys. Chem.», 1965, N 69, p. 3063.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Синтез минералов и методы их исследования	5
1. Объемные свойства растворов хлоридов щелочных металлов. <i>Самойлович Л. А., Хетчиков Л. Н., Остапенко Г. Т.</i>	5
2. Некоторые вопросы строения и свойств гидротермальных силикатных растворов. <i>Ганеев И. Г., Румянцев В. Н.</i>	14
3. Последовательность кристаллизации минералов в кимберлитах (по экспериментальным и геологическим данным). <i>Безруков Г. Н., Горохов С. С., Морохова Р. П.</i>	23
4. К вопросу происхождения серпентинизированных пироповых перидотитов трубки «Мир». <i>Горохов С. С.</i>	30
5. Термодинамическая оценка некоторых кинетических данных по фазовому переходу графит — алмаз в системе углерод-металл. <i>Санжарлинский Н. Г., Лаптев В. А.</i>	31
6. Некоторые особенности механизма превращения графита в алмаз. <i>Королев Д. Ф., Агапова Т. А.</i>	36
7. Влияние углеродной среды на примесный состав синтетических алмазов. <i>Петрова Н. И., Бутузов В. П., Клиентова Г. П.</i>	40
8. Кристаллизация сернистого кадмия в гидротермальных растворах. <i>Самойлович Л. А., Бабанский А. Д.</i>	44
9. Гидротермальная кристаллизация селенидов и теллуридов кадмия и цинка. <i>Самойлович Л. А., Бабанский А. Д.</i>	52
10. Некоторые особенности изменения формы кристаллов алмаза при различных условиях синтеза. <i>Бутузов В. П., Лаптев В. А., Хателишвили Г. В.</i>	61
11. Влияние легирующих добавок на габитус, облик и некоторые физико-механические свойства кристаллов синтетического алмаза. <i>Лаптев В. А., Бутузов В. П., Безруков Г. Н., Хателишвили Г. В.</i>	64
12. Морфологические особенности монокристаллов фторфлогопита (гоннометрия и фигуры травления граней) <i>Бондарева О. С., Аникин И. Н.</i>	70
13. Типоморфные особенности форстеритов, образующихся при синтезе-слюды. <i>Смирнова С. А., Аникин И. Н.</i>	73
14. Точечные дефекты и прочностные характеристики алмазов. <i>Самойлович М. И., Кирова Н. Ф., Подольских Л. Д., Литвин Л. Т., Бутузов В. П., Уваров В. А.</i>	77
15. Термометрическое исследование газовой-жидких включений в искусственных кристаллах кальцита и сфалерита. <i>Наумов В. Б., Андрусенко Н. И., Погодин Ю. В., Кузнецова В. А.</i>	82
16. Микроизоморфизм и радиационные центры окраски в некоторых силикатах. <i>Самойлович М. И., Новожилов А. И.</i>	84
17. Вопросы создания и исследования затворов промышленных сосудов для синтеза минералов. <i>Фельдман Э. Б., Шапошников А. А.</i>	89
Список литературы	99

Синтез минералов и методы их исследования

Редактор издательства *Л. С. Цаплина*
 Обложка художника *А. Е. Чучканова*
 Художественный редактор *В. В. Шутко*
 Технические редакторы: *А. Е. Матвеева,*
Л. Г. Лаврентьева
 Корректор *Э. Г. Агеева*

Сдано в набор 25/III 1976 г. Подписано в печать 22/X 1976 г. Т-18556 Формат 60×90^{1/16}.
 Бумага № 1. Печ. л. 7,0. Уч.-изд. л. 6,78.
 Тираж 800 экз. Заказ 817/11898-14. Цена 43 коп.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19.
 Объединение «Полиграфист», Саратов, пр. Кирова, 27.

43 коп.

НЕДРА