Список литературы

- 1. Collerson K D et al. Science 288 1215 (2000)
- 2. Пущаровский Ю М, Пущаровский Д Ю Геотектоника **33** (1) 3 (1999)
- 3. Dubrovinsky L S et al. *Nature* **388** 362 (1997)
- 4. Knittle E, Jeanloz R Geophys. Res. Lett. 13 1541 (1986)
- 5. Dubrovinsky L et al. Nature 412 527 (2001)
- 6. Mazin I I et al. Am. Mineral. 83 451 (1998)
- 7. Dubrovinsky L S et al. Eur. J. Mineral. 13 857 (2001)
- 8. Pasternak M P et al. Phys. Rev. Lett. 79 5046 (1997)
- 9. Funamori N, Jeanloz R Science 278 1109 (1997)
- 10. Helffrich G R, Wood B J Nature 412 501 (2001)
- 11. Finger L W, Hazen R M Acta Crystallogr. B 47 561 (1991)
- 12. Scott H P, Williams Q, Knittle E Phys. Rev. Lett. 88 015506 (2002)
- 13. Стишов С М, Попова С В Геохимия (10) 837 (1961)
- 14. Hazen R, Finger L Science **201** 1122 (1978)
- 15. Fiquet G Z. Kristallogr. 216 248 (2001)
- Казанцев С С и др., в сб. Тез. III Нац. конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ), Москва, 2001 (М.: Изд-во Института кристаллографии РАН, 2001) с. 83
- Пущаровский Д Ю Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов (М.: Недра, 1986)
- 18. Finger L W et al. *Nature* **341** 140 (1989)
- 19. Fleet M E, Henderson G S Phys. Chem. Mineral. 22 383 (1995)
- 20. Fleet M E Am. Mineral. 83 618 (1998)
- 21. Fleet M E Am. Mineral. 81 1105 (1996)
- 22. Gasparik T et al. Am. Mineral. 80 1269 (1995)

PACS number: 81.10.-h

Гидротермальное выращивание стишовита (SiO₂)

Н.А. Бенделиани

1. Введение

Монокристаллы стишовита выращены гидротермальным методом в системе SiO_2-H_2O при давлении 9– 9,5 ГПа в температурном интервале 1170–770 К. Получены хорошо ограненные, прозрачные кристаллы призматического габитуса с гранями (110) и (111) и максимальным размером 500 × 500 × 2400 мкм³.

Успехи в получении и исследовании монокристаллов стишовита, достигнутые за 40 лет с момента открытия этого чрезвычайно важного для геофизики и планетологии объекта, были ограничены результатами трех экспериментальных работ [1-3]. На полученных случайным образом монокристаллических зернах размером 200-300 мкм измерены показатель преломления и микротвердость [1] и расшифрована кристаллическая структура [2]. В работе [3] исследовано внедрение водорода в решетку, и там же упоминаются игольчатые кристаллы длиной до 1000 мкм, но шириной всего 25 мкм. Неуклонно возрастающий интерес к свойствам стишовита привел к необходимости разработки достаточно простого и надежного способа получения более крупных и совершенных монокристаллов этой фазы. Такая задача была решена в отделе монокристаллов Института физики высоких давлений РАН [4].

2. Эксперимент

Для выращивания использована камера высокого давления типа "Конак" с автоматическим контролем нагрузки и программным управлением мощностью тока на нагревателе. Зависимость температуры от мощности была установлена в предварительном опыте. Схема ячейки



Рис. 1. Схема ячейки высокого давления. *1* — токоввод, *2* — металлический диск, *3* — графитовый нагреватель, *4* — ампула, *5* — контейнер.

высокого давления изображена на рис. 1. Рабочий объем герметической платиновой ампулы составлял ~ 25 мм³. Температурный градиент по высоте ампулы не превышал 20 при 1200 К. В качестве исходных материалов использованы порошок природного кварца с размером зерна 10–20 мкм и дистиллированная вода. Количество воды в навеске оценивалось по соотношению объемов компонентов и ампулы.

3. Результаты и обсуждение

На примере кристаллов коэсита, менее плотной, чем стишовит, фазы высокого давления SiO₂, ранее было показано, что классические способы гидротермального выращивания в модифицированном виде реализуются без особых сложностей и в условиях сильного сжатия [5]. Поэтому при наличии соответствующего оборудования решение задачи сводилось главным образом к определению растворимости стишовита в водном флюиде.

Давление 9–9,5 ГПа (фазовый переход в Sn), при котором проводилось выращивание, оказалось достаточным для того, чтобы в продолжение всего эксперимента (6–7 ч) система не выходила из области устойчивости стишовита. Положение ликвидуса при этом давлении для смеси раствор + стишовит на T-x диаграмме удалось оценить путем регистрации размеров зерна стишовита в опытах с различным соотношением компонентов при охлаждении от разных температур. Построенная на основе полученных данных нужная часть фазовой диаграммы (рис. 2), не являясь корректной в деталях, вполне пригодна для использования в качестве рабочей схемы. Температура плавления льда-VII на диаграмме взята из работы [6].

Наилучшие результаты получены с 6 мол. % SiO₂ в исходной смеси. Температура снижалась в интервале 1170-770 К при скорости охлаждения ~ 1 К мин⁻¹. В



Рис. 2. Участок фазовой *T*-*x*-диаграммы системы SiO₂-H₂O при 9 ГПа.

указанном режиме растут прозрачные бесцветные, иногда светло-янтарные кристаллы призматического габитуса характерного размера $600 \times 600 \times 1200$ мкм³. Как правило, в каждом опыте одновременно с тремя-четырьмя такими кристаллами или их сростками (рис. 3) наблюдаются кристаллы большего или меньшего размеров, т.е. реализуется ситуация, неизбежная при спонтанной кристаллизации. Все кристаллы имеют одинаковый габитус, но различаются отношением ширины к длине, например, $750 \times 750 \times 1000$ мкм³ и $500 \times 500 \times 2400$ мкм³. Параметры элементарной ячейки, $a = 4,177 \pm 0,004$ Å, $c = 2,666 \pm 0,003$ Å, практически идентичны табличным значениям [1, 2]. Полный структурный анализ, выполнен-



Рис. 3. Сросток кристаллов стишовита.

ный с использованием монокристального дифрактометра РЭД-4, воспроизвел в пределах погрешности значения структурных и тепловых параметров, фигурирующих в работе [2].

Индексы граней определены путем рентгеновской дифракции оптически ориентированных кристаллов в прецессионной камере Бургера. Как и следовало ожидать, габитус кристаллов формируют наиболее плотно заселенные грани (110) и (111) (рис. 4).



Рис. 4. Морфология кристалла стишовита: реальный кристалл (а), символы граней (б).

Некоторые указания на роль примесей в появлении янтарной окраски кристаллов получены в опытах с растворителем в виде 1 М раствора NaOH при тех же значениях остальных параметров выращивания. Обнаруженный в осадке оксалат натрия (Na₂C₂O₄) позволил предположить, что происхождение центров окраски каким-то образом связано с диффузией углерода из нагревателя в ампулу.

Список литературы

- Стишов С М, Попова С В Геохимия (10) 837 (1961) 1.
- Sinclair W, Ringwood A E Nature 272 714 (1978)
- 2.3. Ramley A R, McMillan P F, Holloway J R Science 261 1024 (1993)
- Lityagina L M et al. J. Cryst. Growth 222 627 (2001) 4.
- 5. Дюжева Т И и др. Кристаллография 43 554 (1998)
- Pistorius C W et al. J. Chem. Phys. 38 600 (1963)

PACS numbers: 61.43.Er, 81.30.Hd

Твердофазная аморфизация стишовита при нагревании

С.В. Попова, В.В. Бражкин, Р.Н. Волошин, М. Гримсдич

То обстоятельство, что кремнезем является одним из основных породообразующих минералов Земли, определило особый интерес к интенсивному изучению (Р, Т)условий его образования. Эти исследования призваны были ответить на вопросы, связанные с нахождением разных фаз (кварца, коэсита, стишовита) в природе и об интервалах глубин в мантии Земли, в которых эти фазы устойчивы.

© С.В. Попова, В.В. Бражкин, Р.Н. Волошин, М. Гримсдич 2002