

А. М. ДОРОШЕВ, И. Ю. МАЛИНОВСКИЙ

## ВЕРХНЯЯ ПО ДАВЛЕНИЮ ГРАНИЦА УСТОЙЧИВОСТИ САПФИРИНА

(Представлено академиком В. С. Соболевым 29 I 1974)

Сапфирин является одной из основных фаз системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ . Однако поле устойчивости его до сих пор недостаточно изучено. В связи с петрологией верхней мантии особый интерес представляет верхняя по давлению граница устойчивости сапфирина. Относительно последней известно, что поля устойчивости сапфирина и пирона в какой-то мере перекрываются (<sup>1</sup>). Ф. Р. Бойд и Дж. Л. Ингланд (<sup>2</sup>) из общих соображений допускали, что сапфирин может быть устойчив даже при  $P=40$  кбар,  $T=1400^\circ C$ . В. Шрейер и Ф. Зейферт (<sup>3</sup>) получили некоторые предварительные данные о разложении сапфирина при  $P=22-30$  кбар и  $T=950^\circ$ . Однако ими не была изучена соответствующая моновариантная ассоциация, что могло поставить под сомнение стабильность полученных ассоциаций. Впоследствии В. Шрейер (<sup>4</sup>), ссылаясь на неопубликованные данные, схематически обрисовал границы поля устойчивости сапфирина в системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . Но в отношении верхней по давлению границы он сослался на свою прежнюю работу (<sup>3</sup>). И поэтому неясно, опирался ли он на более полные данные при построении интересующей нас границы.

Задача нашего исследования заключалась в изучении моновариантной реакции  $Сапф = Шп + Пир + Кор^*$  в интервале температур  $950-1400^\circ$ , которая ограничивает поле сапфирина со стороны высоких давлений.

Исследование проведено в аппарате типа «поршень — цилиндр» (<sup>5</sup>). Давление определялось как давление нагрузки за вычетом усилия 1,6 кбар на преодоление трения рабочего штока о стенки цилиндра и потерь в гидросистеме. Это усилие определялось по превышению давления перехода  $В_{I-II}$  при комнатной температуре в таблетке из хлористого серебра, помещенной непосредственно над рабочим штоком. Калибровка давления при  $T=1200^\circ$  производилась по кварц-коэситовому переходу. При  $P=36$  кбар коэсит с затравками кварца превращается в кварц, при  $P=37$  кбар кварц с затравками коэсита переходит в коэсит, что с учетом указанной выше поправки хорошо согласуется с данными (<sup>6</sup>).

Исходный состав, соответствующий стехиометрии сапфирина  $Mg_2Al_4SiO_{10}$ , набирался из окислов марки о.ч. и использовался для синтеза сапфирина и ассоциации  $Шп + Пир + Кор$ . Смесь этих фаз в нужных пропорциях помещали в платиновую ампулу, которую после прокаливании до  $700^\circ$  герметизировали при помощи электросварки. При подготовке опытов с температурой  $950^\circ$  смесь не прокаливали, а только высушивали, в результате чего в образце оставалось небольшое количество воды (около 0,2–0,5 вес. %), способствующей протеканию реакции.

Диагностику фаз производили рентгеновским и оптическим методами. Рентгеновское исследование проведено на дифрактометре ДРОН-1, в качестве внутреннего стандарта использовался кремний марки о.ч. 12–5. Параметры элементарной ячейки рассчитывались методом наименьших квадратов.

\* Здесь и далее Сапф — сапфирин, Шп — шпинель, Пир — пирон, Кор — корунд.

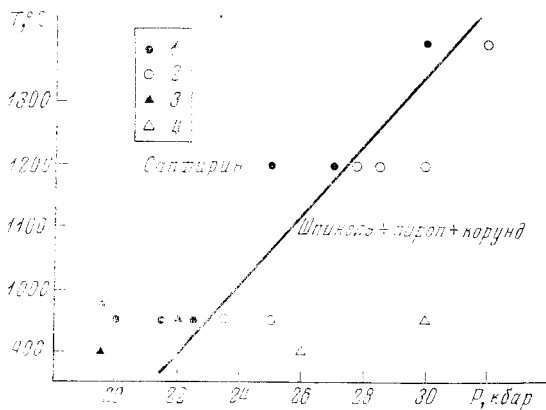


Рис. 1. Верхняя по давлению граница устойчивости сапфирина. 1 – сапфирин устойчив; 2 – сапфирин разлагается; 3, 4 – по данным (3)

$\text{Å}$ ,  $\beta_0 = 110,75(9)^\circ$ ,  $v_0 = 1309,98 \text{ Å}^3$  в пределах точности отвечают сапфиристу состава  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{10}$  и значительно отличаются от сапфиринов состава  $\text{Mg}_7\text{Al}_8\text{SiO}_{10}$ , синтезирующихся при атмосферном давлении (3, 4). Показатели преломления сапфирина  $N_g = 1,700(3)$ ,  $N_p = 1,696(3)$ , так же

Рентгенографические данные для сапфирина, синтезированного из состава  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{10}$ , приведены в табл. 1. Все отражения удовлетворительно индицируются на основе моноклинной ячейки с пространственной группой  $P2_1/c$ . Наши результаты хорошо согласуются с данными, полученными В. Шрейером и Ф. Зейфертом (3) в области малых углов ( $d > 2,3 \text{ Å}$ ), за исключением отражения с  $d = 2,768$ , ошибочно проиндицированного ими как (212). Параметры элементарной ячейки сапфирина  $a_0 = 9,821(8)$ ,  $b_0 = 14,430(10)$ ,  $c_0 = 9,885(10)$

Таблица 1

Дифрактограмма сапфирина, синтезированного из состава  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{10}$  (Со-излучение, внутренний стандарт Si)

| I   | hkl | $d_{\text{ЭКС}}, \text{Å}$ | $d_{\text{ВЫЧ.}}, \text{Å}$ | I  | hkl | $d_{\text{ЭКС}}, \text{Å}$ | $d_{\text{ВЫЧ.}}, \text{Å}$ | I  | hkl    | $d_{\text{ЭКС}}, \text{Å}$ | $d_{\text{ВЫЧ.}}, \text{Å}$ |
|-----|-----|----------------------------|-----------------------------|----|-----|----------------------------|-----------------------------|----|--------|----------------------------|-----------------------------|
| 3   | 110 | 7,75                       | 7,747                       | 92 | 233 | 2,0152                     | 2,0159                      | 44 | 0.10.0 | 1,4424                     | 1,4430                      |
| 4   | 020 | 7,22                       | 7,215                       |    | 442 |                            | 2,0137                      | 62 | 391    | 1,4388                     | 1,4398                      |
| 4   | 211 | 4,600                      | 4,601                       |    | 424 |                            | 1,9513                      | 54 | 390    | 1,4202                     | 1,4203                      |
|     | 200 |                            | 4,591                       | 2  | 351 | 1,9490                     | 1,9480                      |    | 156    |                            | 1,4098                      |
| 18  | 202 | 4,062                      | 4,054                       |    | 044 |                            | 1,9459                      |    | 542    |                            | 1,4091                      |
| 4   | 022 | 3,885                      | 3,892                       |    | 271 |                            | 1,8974                      | 21 | 640    | 1,4087                     | 1,4089                      |
|     | 220 |                            | 3,874                       | 12 | 431 | 1,8966                     | 1,8966                      |    | 354    |                            | 1,3945                      |
| 18  | 040 | 3,697                      | 3,698                       |    | 063 |                            | 1,8959                      |    | 453    |                            | 1,3939                      |
| 10  | 301 | 3,275                      | 3,272                       | 2  | 072 | 1,8820                     | 1,8827                      | 12 | 414    | 1,3934                     | 1,3930                      |
| 8   | 232 | 3,100                      | 3,100                       |    | 270 |                            | 1,8806                      |    | 712    |                            | 1,3923                      |
| 54  | 310 | 2,996                      | 2,994                       | 4  | 204 | 1,8214                     | 1,8213                      |    | 713    |                            | 1,3923                      |
| 52  | 012 | 2,845                      | 2,844                       | 4  | 514 | 1,7631                     | 1,7635                      |    | 373    |                            | 1,3834                      |
| 59  | 240 | 2,839                      | 2,837                       | 2  | 333 | 1,7387                     | 1,7397                      | 2  | 2.10.1 | 1,3830                     | 1,3832                      |
| 17  | 051 | 2,768                      | 2,755                       |    | 463 |                            | 1,6489                      |    | 561    |                            | 1,3830                      |
| 3   | 212 | 2,700                      | 2,695                       | 4  | 282 | 1,6477                     | 1,6480                      |    | 424    |                            | 1,3739                      |
| 4   | 301 | 2,636                      | 2,640                       |    | 206 |                            | 1,6472                      |    | 722    |                            | 1,3733                      |
| 34  | 330 | 2,580                      | 2,582                       |    | 373 |                            | 1,6390                      | 4  | 723    | 1,3724                     | 1,3732                      |
| 100 | 104 | 2,455                      | 2,457                       | 5  | 540 | 1,6374                     | 1,6367                      |    | 456    |                            | 1,3726                      |
| 9   | 060 | 2,407                      | 2,405                       |    | 216 |                            | 1,6365                      |    | 513    |                            | 1,3713                      |
|     | 342 |                            | 2,355                       |    | 602 |                            | 1,6361                      |    | 631    |                            | 1,3711                      |
| 25  | 252 | 2,352                      | 2,351                       |    | 552 |                            | 1,6225                      |    | 255    |                            | 1,3564                      |
| 10  | 340 | 2,335                      | 2,334                       | 2  | 442 | 1,6207                     | 1,6218                      | 2  | 325    | 1,3559                     | 1,3561                      |
|     | 341 |                            | 2,1305                      | 10 | 336 | 1,5424                     | 1,5412                      |    | 546    |                            | 1,3555                      |
| 12  | 260 | 2,130                      | 2,1304                      |    | 006 |                            | 1,5406                      |    | 475    |                            | 1,3176                      |
| 6   | 034 | 2,0840                     | 2,0830                      |    | 254 |                            | 1,5402                      |    | 574    | 1,3459                     | 1,3458                      |
| 6   | 104 | 2,0745                     | 2,0739                      | 2  | 545 | 1,4790                     | 1,4789                      |    | 616    |                            | 1,3453                      |

Условия и результаты экспериментов по реакции Саф = Шп + Пир + Кор

| Т, °С | Р, кбар | τ, час. | Исходные вещества              | Конечные фазы *        |
|-------|---------|---------|--------------------------------|------------------------|
| 950   | 20,0    | 10      | Шп + Пир + Кор                 | Саф + Шп + Пир + Кор   |
| 950   | 21,5    | 6       | Оксиды                         | Шп + Пир + Кор + Саф   |
| 950   | 21,5    | 6       | 90% Саф + 10% (Шп + Пир + Кор) | Саф + Шп + Пир         |
| 950   | 21,5    | 6       | 20% Саф + 80% (Шп + Пир + Кор) | Саф ↑ + Шп + Пир + Кор |
| 950   | 22,5    | 7       | Оксиды                         | Шп + Пир + Кор + Саф   |
| 950   | 22,5    | 7       | 20% Саф + 80% (Шп + Пир + Кор) | Шп + Саф ↑ + Пир + Кор |
| 950   | 23,5    | 7       | 10% Саф + 90% (Шп + Пир + Кор) | Шп + Пир + Кор         |
| 950   | 23,5    | 7       | 90% Саф + 10% (Шп + Пир + Кор) | Шп + Пир + Кор + Саф ↓ |
| 950   | 25,0    | 10      | 50% Саф + 50% (Шп + Пир + Кор) | Шп + Пир + Кор         |
| 1200  | 25,0    | 4       | Оксиды                         | Саф + Шп + Пир         |
| 1200  | 27,0    | 4       | "                              | Саф + Шп + Пир         |
| 1200  | 27,8    | 3       | 80% Саф + 20% (Шп + Пир + Кор) | Шп + Пир + Кор         |
| 1200  | 27,8    | 3       | 10% Саф + 90% (Шп + Пир + Кор) | Шп + Пир + Кор         |
| 1200  | 28,5    | 4       | 90% Саф + 10% (Шп + Пир + Кор) | Шп + Пир + Кор         |
| 1200  | 30,0    | 4       | Оксиды                         | Шп + Пир + Кор         |
| 1400  | 30,0    | 3       | 50% Саф + 50% (Шп + Пир + Кор) | Саф                    |
| 1400  | 32,0    | 1,5     | 50% Саф + 50% (Шп + Пир + Кор) | Шп + Пир + Кор         |

\* Стрелками отмечено изменение количества сапфирина: вверх — увеличение, вниз — уменьшение.

как и параметры элементарной ячейки, не испытывают существенных колебаний в зависимости от температуры.

Остальные фазы — пирон, шпинель и корунд — имеют обычные для них рентгеновские и оптические характеристики.

Условия и результаты экспериментов по реакции Саф = Шп + Пир + Кор приведены в табл. 2 и на рис. 1. При высоких температурах за 3–4 часа реакция проходит практически до конца. Но при  $T=950^\circ$ , несмотря на присутствие воды, реакция протекает значительно медленнее. Здесь приходится ориентироваться главным образом на изменение количества сапфирина в сравнении с начальным. Тем не менее, характер протекания реакции устанавливается отчетливо, так как принималось во внимание только многократное изменение относительной интенсивности основных рефлексов сапфирина и других фаз. Из полученных данных следует, что линия реакции Саф = Шп + Пир + Кор может быть описана уравнением

$$T(^{\circ}\text{C}) = 56,25 P \text{ (кбар)} - 344.$$

Таким образом, верхняя по давлению граница устойчивости сапфирина в интервале температур  $950-1400^\circ$  расположена в области более низких давлений и имеет значительно больший наклон  $dT/dP$ , чем предполагалось прежде. Это обстоятельство, очевидно, является одной из основных причин, ограничивающих роль сапфирина в составе пород верхней мантии.

Институт геологии и геофизики  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Новосибирск

Поступило  
8 I 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> F. R. Boyd, J. L. England, Carnegie Inst. Wash. Year Book, v. 58 (1959). <sup>2</sup> F. R. Boyd, J. L. England, *ibid.*, v. 62 (1963). <sup>3</sup> W. Schreyer, F. Seifert, Am. J. Sci., v. 267-A (1969). <sup>4</sup> W. Schreyer, Fortsch. Mineral., v. 47, № 1 (1970). <sup>5</sup> А. А. Годовиков, С. А. Смирнов и др., Приборы и тех. эксл., № 6 (1971). <sup>6</sup> F. R. Boyd, P. M. Bell et al., Carnegie Inst. Wash. Year Book, v. 65 (1966).