

УДК 552.158+548.53

ГЕОФИЗИКА

Е. И. БАЮК, Р. С. АКУЛОВА

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА В ГАЛОГЕНИДАХ КАЛИЯ
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ УЛЬТРАЗВУКОВЫМ МЕТОДОМ

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 28 X 1975)

Для объяснения сейсмических разрывов в Земле и некоторых аспектов механизма очагов землетрясений важно изучение полиморфизма в породообразующих минералах. Полиморфные превращения в минералах обычно определяются по изменению объема или с помощью рентгеноструктурных исследований. В связи с тем, что породообразующие минералы имеют сложный состав, изменения свойств при полиморфизме удобно рассмотреть на более простых соединениях. В настоящей работе показано, что полиморфизм в KCl и KJ можно изучать ультразвуковым импульсным методом (¹⁻³). Образцы диаметром 13,5 мм и длиной 20 мм готовили из поликристаллического порошка KCl (например, образец № 8) и KJ (образец № 1) марки х.ч. прессованием при давлении 5 кбар по технологии, описанной в литературе (⁴). Подобным способом готовили образцы из смеси порошков 50% KCl и 50% NaCl (образец № 14). Испытывали также образцы (№ 5) из кернов сильвина (83% KCl, 12% NaCl, 2% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др.), отобранного из скважины в Волгоградской обл. с глубины 1500 м.

В установке высокого давления типа цилиндр — поршень одновременно измеряли скорость распространения продольных упругих волн v и декремент объема $\Delta V/V$ (⁵). Давление в опытах поднималось до 22–23 кбар. В качестве среды, передающей давление, использовали свинец. Для определения скорости упругих волн применяли ультразвуковой импульсный метод на частоте 1,8 Мгц. Декремент объема определяли методом смещения поршня.

Типичные зависимости $v(p)$ и $\Delta V/V(p)$ для сильвина приведены на рис. 1. Возрастание скорости продольных волн с давлением происходит почти линейно вплоть до 15 кбар. Лишь для природных образцов имеет место резкое изменение скорости от атмосферного давления до 1,5–2 кбар, что обусловлено закрытием микротрещин и щелевых пор, которые свойственны всем горным породам (⁶).

В области давлений от 16,5 до 19,5 кбар для всех испытанных образцов наблюдалось скачкообразное увеличение скорости продольных волн. Для естественных образцов скачку скорости соответствовало несколько меньшее давление (16,5–18 кбар), а для образцов из чистого KCl — самое большее 19,5 кбар. Как правило, при том же давлении резко изменяется угол наклона кривой $\Delta V/V(p)$.

Скачкообразное возрастание скорости, очевидно, свидетельствует о перестройке структуры типа NaCl в структуру типа CsCl, после чего изменение скорости с давлением для новой более плотной фазы становится незначительным. Присутствие примесей в сильвине (галита, гипса и др.) влияет на величину скорости, на давление, при котором происходит полиморфное превращение, и на интенсивность процесса. Скорость продольных волн в галите и гипсе выше, чем в сильвине (^{5, 6}), поэтому такие примеси способствуют увеличению скорости в образцах. Будучи более прочными и жесткими, зерна галита и гипса сдавливают зерна сильвина и создают зоны концентрации напряжения, вследствие чего полиморфное превраще-

ние происходит при меньшем общем давлении. Самая большая величина скачка скорости (3,5–4%) характерна для химически чистого KCl, в природных образцах она снижается до 2,5–3%, потому что уменьшается относительный объем KCl в образцах.

Новая более плотная фаза вещества обладает и отличным от первоначального изменением декремента объема с давлением. До давления полиморфного превращения объем образцов уменьшился на 12–14%, а объем

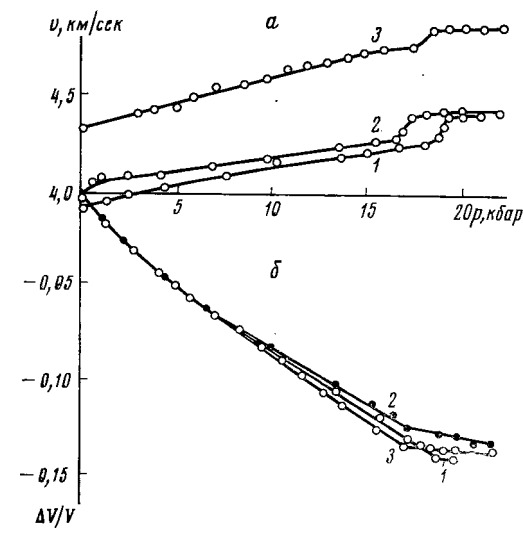


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости продольных волн (а) и декремента объема (б) от давления для образцов: 1 – химически чистого KCl, 2 – природного сильвина, 3 – смеси 50% KCl и 50% NaCl

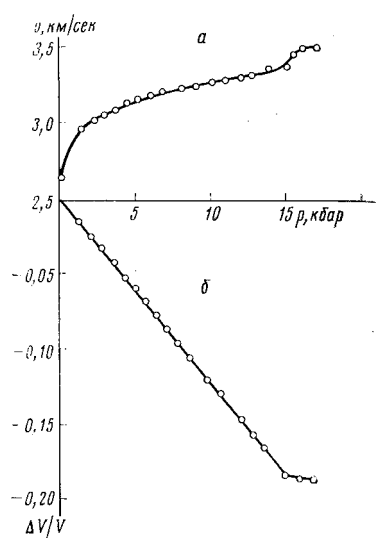


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости продольных волн (а) и декремента объема (б) от давления для образца химически чистого KJ

новой фазы изменяется значительно слабее. В опытах не наблюдалось скачка в изменении объема, так как испытывали довольно большие образцы и превращение происходило не одновременно во всех точках. Процесс сопровождался ясно слышимыми тресками.

Таким образом, скорость продольных волн оказалась более чувствительной характеристикой, чем изменение объема при исследовании полиморфного превращения в больших образцах.

Для химически чистых образцов KJ на кривых $v(p)$ был отмечен скачок скорости при давлении 16 кбар; при этом скорость увеличилась на 3%. К моменту полиморфного превращения в KJ объем уменьшился на 18%, для новой плотной фазы наклон графика $\Delta V/V(p)$ к оси давления оказался меньше, чем для начальной фазы (рис. 2).

Таблица 1

Давление полиморфных переходов (кбар) в поликристаллических образцах KCl и KJ при температуре +25° С

Соединение	Теория		Эксперимент				Данные авторов
	(7, 8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	
KCl	26,00	23,59	19,70	19,28	19,27	19,55	19,55 19,50
KJ	21,00	20,80	19,80	17,48	17,34	18,27	16,00

В табл. 1 величины давления полиморфного превращения в KCl и KJ, полученные по нашим данным, сопоставляются с имеющимися в литературе — теоретическими и экспериментальными, определенными методом смещения поршня и с помощью рентгеноструктурных исследований. Хорошее совпадение наблюдалось для испытанных образцов из химически чистого KCl, эти данные и приведены в табл. 1.

Таким образом, импульсный ультразвуковой метод изучения явлений полиморфизма в твердых телах при высоких давлениях является эффективным и весьма чувствительным.

На графиках зависимости $v(p)$ четко выделяются скачки скорости упругих продольных волн, соответствующие моменту полиморфных превращений в веществе при высоких давлениях.

Примеси NaCl и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в образцах KCl снижают величину давления фазового перехода.

В точках образования новой фазы кривая зависимости декремента объема меняет угол наклона (численные величины давлений перехода по нашим данным хорошо совпадают с величинами других авторов, определенными статическими методами).

Применение ультразвукового импульсного метода для изучения явления полиморфизма в хлоридах и иодидах калия позволяет не только судить о наличии при высоком давлении полиморфного перехода, но можно, по-видимому, оценить активность процесса, а по величине скачка решать вопрос о наличии примесей инородного вещества в исследуемом.

Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. И. Баюк, М. П. Волярович, Г. А. Ефимова, Физика Земли, № 8, 85 (1974).
- ² Е. И. Баюк, М. П. Волярович, Г. А. Ефимова, Колл. журн., т. 36, 937 (1974).
- ³ S. Kondo, K. Suito, Sh. Matsushima, J. Phys. Earth., v. 20, 245 (1942). ⁴ Ф. Ф. Воронов, В. А. Гончарова, С. Б. Григорьев, ФТТ, т. 13, 1353 (1971). ⁵ М. П. Волярович, Е. И. Баюк и др., Физико-механические свойства горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах, М., «Наука», 1974. ⁶ Е. И. Баюк, Физика Земли, № 8, 24 (1969). ⁷ P. W. Bridgman, Phys. Rev., v. 48, 904 (1935). ⁸ A. May, Phys. Rev., v. 54, 629 (1938). ⁹ И. П. Базаров, В. В. Котенок, ЖФХ, т. 47, 2239 (1973). ¹⁰ P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts. Sci., v. 76, 1 (1945). ¹¹ G. C. Kennedy, P. N. Lamori, Geophys. Res., v. 67, 851 (1962). ¹² C. W. F. T. Pistorius, J. Phys. Chem. Solids, v. 25, 1477 (1964). ¹³ A. J. Darnell, W. A. McCollum, J. Phys. Chem. Solids, v. 31, 805 (1970).