

О СОЗДАНИИ ФАЗОВЫХ ПОРТРЕТОВ ВЕЩЕСТВА.

Михайлов М.А.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, Иркутск, e-mail: mikmik@igc.irk.ru

В многогранной проблеме организации кристаллообразующих систем основными являются вопросы *дифференциации видообразующих элементов*¹ при изменении Р-Т-условий и *структурных взаимоотношений* между возникающими при этом фазами. Рассматриваемая проблема, на наш взгляд, все еще находится на стадии накопления данных по конкретным (особенно многокомпонентным) системам и выработки методов исследования. Для адекватного отображения поведения конкретного равновесного вещества при изменении Т-Р-условий (т.е. вдоль *изоплеты*) нами развивается представление о его фазовом портрете. **Под фазовым портретом вещества понимается описание локального, фазового и текстурного уровней организации элементов, составляющих это вещество.** Можно выделить *мгновенный* фазовый портрет (отвечающий определенным Т и Р), *частные* портреты: а) *субсолидусной* или *надликвидусной* областей; б) определенного уровня, например, фазового. *Полным* фазовым портретом вещества для определенного Р можно считать описывающий формирование фаз на всех трех уровнях в субсолидусной и надликвидусной областях при постоянстве Р (т.е. в температурном интервале от возникновения новообразованных фаз ниже Т плавления до температуры, максимально достигнутой выше ее). Понятно, что полный фазовый портрет является *политермическим* и включает как *равновесное* соединение $A_k B_m D_n$, так и *метастабильные*, состоящие из видообразующих элементов А, В и D в различных количественно-качественных сочетаниях, определяемых Т-условиями при заданном Р.

На основе этих представлений получен *полный* фазовый портрет бериллиевого индиалита (БИст, идеальный состав $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$) для Р = 1 атм. Это соединение изначально привлекало ожидаемой вариативностью фазовых ассоциаций при создании фазового портрета, поскольку два его компонента (Mg и Al) способны менять свое координационное число (КЧ). *Методом проявления структуры расплава* (атм.² Ат, метод Стокбаргера, $\Delta T_{распл/кр} = 80-180^\circ/см$, $V_{кр} = 0,53-0,60$ мм/ч [Михайлов и др., 2007, 2009а]) было выявлено, что в *надликвидусной* области с ростом температуры в расплаве БИст (предварительно синтезированного из стехиометричной смеси оксидов $2MgO \cdot BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, где SiO_2 - рентгенаморфный реактив) происходит *уменьшение* $KЧ^{Mg}$ при *увеличении* $KЧ^{Al}$ по *эстафетному механизму*: $MgO_6 + AlO_4 \rightarrow (MgO_6)_{1-x} + (MgO_4)_x + (AlO_4)_{1-y} + (AlO_6)_y$, [$0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 0,5$]. Такая трансформация катион-кислородных полиэдров (первичных

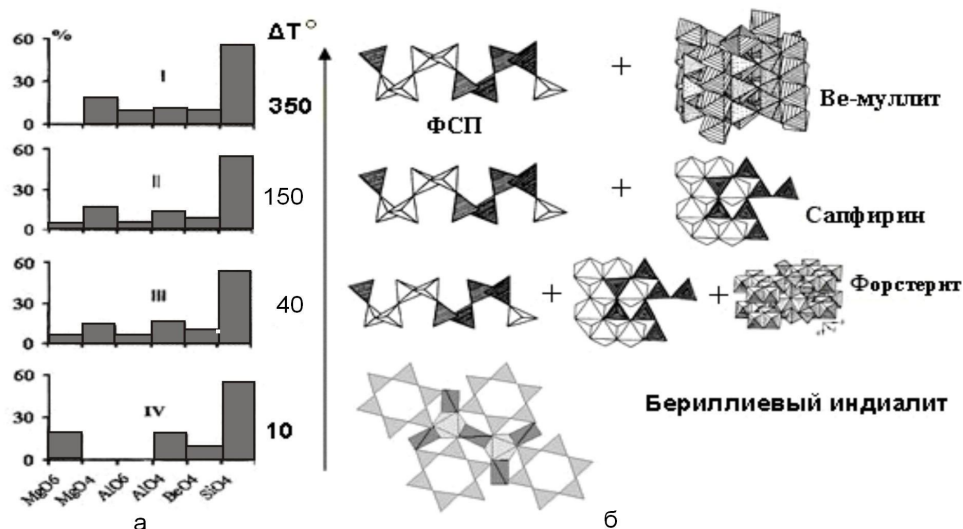


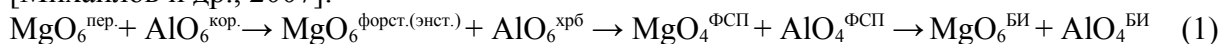
Рис. 1. Фазовые портреты расплава БИст на локальном (а) и фазовом (б) уровнях

¹ - *видообразующим* называется химический элемент, без которого данный минеральный вид не существует [Фекличев, Титова, 1981], это в полной мере относится и к метастабильным фазам.

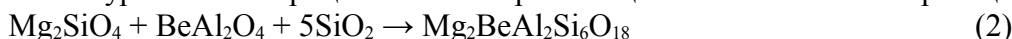
² - атм. – сокращение слова «атмосфера», возд. атм. – воздушная атмосфера; $\Delta T_{распл/кр}$ – градиент температуры на границе расплав-кристалл, $V_{кр}$ – скорость кристаллизации.

строительных блоков фаз) расплава БИст вдоль изоплеты (рис. 1а) характеризует эволюцию его структуры на *локальном уровне*. Этот процесс на *фазовом уровне* отражает смену ассоциаций *метастабильных* структурных мотивов расплава (рис. 1б): БИст → фаза со структурой петалита (ФСР) + сапфирин + форстерит + кристобалит → ФСР + сапфирин → ФСР + Ве-содержащий муллит. На *текстурном уровне* выявлено, что рост перегрева расплава БИст, ликвировавшего в интервале $40^\circ \leq \Delta T^+ \leq 350^\circ\text{C}$, вызвал изменение морфологии ликватов, рождающих метастабильные ФСР: ячеистая → столбчатая → капельная [Михайлов и др., 2007].

В *субсолидусной* же области при твердофазном синтезе (ТФС) БИст из смеси сухих оксидов $2\text{MgO} \cdot \text{ВеО} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ {где MgO (пер.)³, ВеО (рам., частично бр.), Al₂O₃ (кор.) и SiO₂ (рам. реактив)} обнаружено, что при нагреве исходной шихты на *локальном уровне* реализуется *маятниковый механизм* для КЧ^{Mg} и *векторный* (однонаправленный) – для КЧ^{Al} [Михайлов и др., 2007]:



На фазовом уровне этот процесс отвечает реализации пяти химических реакций:



Сопоставление динамики выделения метастабильных фаз здесь вплоть до образования равновесного БИ (рис. 2) указывает на протекание частично перекрывающихся по температуре и времени реакций между промежуточными фазами, вызывающих соответствующие структурные преобразования.

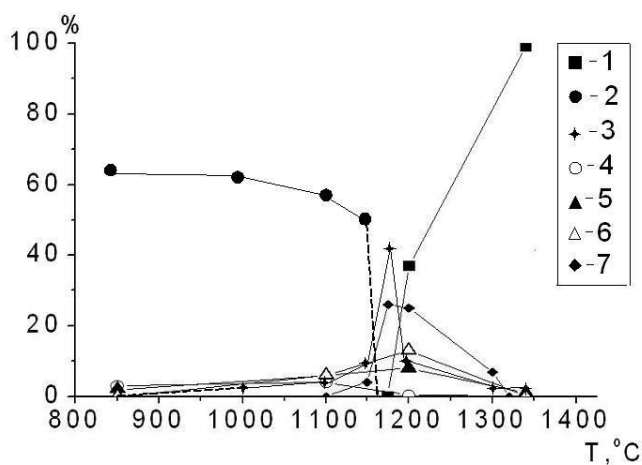


Рис. 2. Эволюция фазового состава продуктов ТФС при нагреве смеси $2\text{MgO} \cdot \text{ВеО} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (по [Михайлов и др., 2007] с дополнением). Обозначения: 1 – БИ; 2 – рентгенаморфная часть смеси; 3 – кристобалит; 4 – форстерит; 5 – энстатит; 6 – хризоберилл; 7 – ФСР.

Таким образом, установлено, что ФСР – при подходе к температуре плавления БИст как снизу, так и сверху – является главной фазой-донором структурных блоков для формирования второго. При этом гофрированные сетки

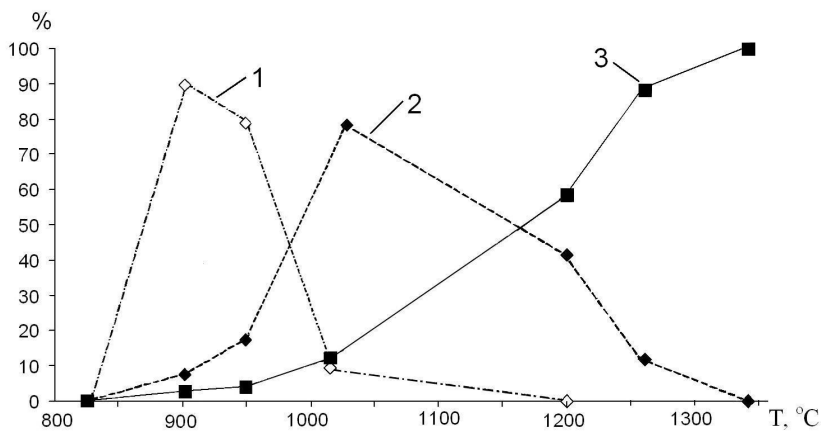
ФСР преобразуются в кольцевой силикат БИ {каркас из слоев дискретных шестичленных колец Si₆O₁₈, перемежающихся с плоскими крупноячеистыми непрерывными сетками из чередующихся октаэдров MgO₆ и тетраэдров AlO₄ (ВеО₄), соединенных ребрами [Михайлов и др., 2009б]}. Частичное «перекрытие» составов реальных БИ {Mg_{1.81}Ве_{1.00}Al_{2.30}Si_{5.89}O₁₈ – Mg_{1.96}Ве_{1.11}Al_{2.25}Si_{5.78}O₁₈} и ФСР {Mg_{1.24}Ве_{0.76}Al_{2.07}Si_{6.36}O₁₈(Fe_{0.01}Са_{0.03}Na_{0.12}К_{0.14}) – Mg_{1.91}Ве_{1.00}Al_{1.90}Si_{6.04}O₁₈•(Fe_{0.03}Са_{0.02}Na_{0.13}К_{0.06})} подтверждает взаимность структурных преобразований этих фаз друг в друга, что *дополняет* описанные выше частные фазовые портреты БИст в надликвидусной и субсолидусной областях.

Кристаллизация расплава нестехиометричного БИ_{нест-1} (возд. атм.², метод Штебера, $\Delta T^{\text{распл/кр.}} = 5^\circ/\text{см}$, $V_{\text{кр.}} = 0.61\text{мм/ч}$), предварительно синтезированной твердофазно из смеси сухих оксидов $1.81\text{MgO} \cdot 1.09\text{ВеО} \cdot 1.14\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.84\text{SiO}_2$ (где SiO₂ – рам.³ реактив), завершилась с

³ - в работе приняты следующие сокращения: пер. – периклаз, кор. – корунд, бр. – бромеллит, фор. – форстерит, энст. – энстатит, хрб – хризоберилл, крб – кристобалит, рам. – рентгенаморфный

фазовым портретом другого типа. Так, рост первичного слоя *БИНест* состава $Mg_{1.79}Cr_{0.01}Fe_{0.01}Be_{1.06}Al_{2.33}Si_{5.83}O_{18} \cdot Na_{0.07}$ (на затравке кордиерита) прервался формированием ассоциации: 85% фазы со структурой β -кварца (ФСКВ, состава $Mg_{0.18}Be_{0.12}Al_{0.25}Si_{10.66}O_2 - Mg_{0.20}Be_{0.12}Al_{0.25}Si_{10.70}O_2$) + 15% ФСП. Близость реальных составов *БИНест* и ФСКВ ($Mg_{1.79}Fe_{0.01}Be_{1.09}Al_{2.22}Si_{5.88}O_{18} \cdot Na_{0.03}$ в пересчете на 18 кислородов) позволяет предположить реализацию здесь реконструктивного полиморфного перехода: БИ \rightarrow ФСКВ. Превышение суммы катионов в структуре ФСКВ ($\Sigma_{кат.}=1.27$ форм. ед., по данным рентгеноспектрального микроанализа, РСМА) по отношению к материнской формуле SiO_2 (1.00 форм. ед. в идеале) говорит о том, что ФСКВ, как отражение основной кристаллической ассоциации полиэдров MgO_4 , BeO_4 , AlO_4 и SiO_4 расплава, является «начинённой производной силикатной структурой» («stuffed derivatives of silica structure») по Бюргеру [Дэна и др., 1966]. Вероятнее всего, эта «начинка» (1.27 форм. ед. \sim 27 отн.%) состоит из полиэдров MgO_4 и части BeO_4 .

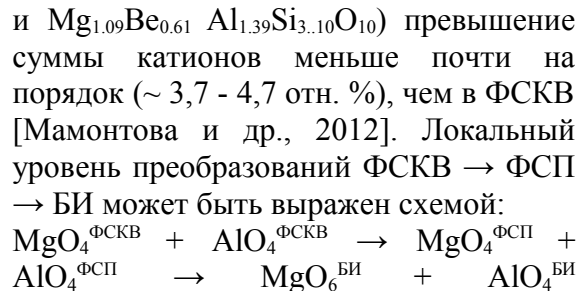
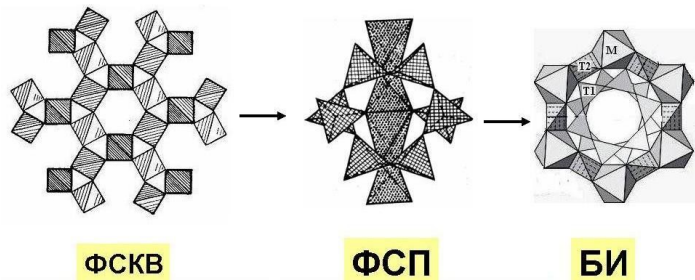
Реальность таких полиморфных переходов в наиболее полном и ясном виде выявилась при оценке результатов ТФС^{ТЭОС} *БИНест-1* из прекурсора, отвечающего составу $1.81MgO \cdot 1.09BeO \cdot 1.14Al_2O_3 \cdot 5.84SiO_2$, приготовленного золь-гель методом, где источником кремнезема служил ТЭОС $\{(C_2H_5O)_4Si\}$ [Мамонтова и др., 2012]. Рентгенофазовый анализ продуктов ТФС^{ТЭОС} *БИНест-1* (рис. 3) показал кардинальное отличие его фазового портрета по отношению к твердофазным взаимодействиям в смеси $2MgO \cdot BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (рис.2).



по отношению к твердофазным взаимодействиям в смеси $2MgO \cdot BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (рис.2).

Рис. 3. Фазовый портрет формирования *БИНест-1* в субсолидусной области (на фазовом уровне) из смеси $1.81MgO \cdot 1.09BeO \cdot 1.14Al_2O_3 \cdot 5.84SiO_2$ при ТФС^{ТЭОС}. Обозначения: 1 – ФСКВ, 2 – ФСП, 3 – БИ

Видно, что промежуточный рентгенаморфный ксерогель, сформировавшийся в ТФС^{ТЭОС} к 825°C, далее эволюционирует по наиболее полной схеме: ФСКВ \rightarrow ФСП \rightarrow БИ – практически без примесных фаз. Последнее позволило более обоснованно предположить реализацию реконструктивного полиморфного перехода в рассмотренном ряду структур (рис. 4). Исследование составов этих фаз с помощью РСМА подтвердило такую гипотезу и показало, что метастабильные ФСКВ и ФСП здесь также являются «начинёнными производными структурами». Так, в ФСКВ состава $Mg_{0.19}Be_{0.12}Al_{0.24}Si_{10.67}O_2$ сумма катионов превышает необходимое для этой структуры значение на 0.22 форм. ед. (\sim 22 отн.%). Это, видимо, также порождено внедрением всего магния и части бериллия в полости рассматриваемой структуры (рис. 4). Отметим, что для ФСП (состава $Mg_{1.68}Be_{0.62}Al_{1.27}Si_{2.89}O_{10}$ и $Mg_{1.09}Be_{0.61}Al_{1.39}Si_{3.10}O_{10}$) превышение суммы катионов меньше почти на порядок (\sim 3,7 - 4,7 отн. %), чем в ФСКВ [Мамонтова и др., 2012]. Локальный уровень преобразований ФСКВ \rightarrow ФСП \rightarrow БИ может быть выражен схемой:



(7)

Рис 4. Схема реконструктивного полиморфного преобразования структуры ФСКВ → ФСП → БИ при $T_{\text{ФСТ}}^{\text{ТЭОС}}$. Полиэдры в БИ: М - октаэдр MgO_6 , Т1 и Т2 – кольцевой и межкольцевой тетраэдры, соответственно.

Таким образом, частный фазовый портрет БИ_{нест-1} (при использовании ТЭОС как компонента субсолидусной области) может быть представлен в виде блок-схемы (рис. 5).

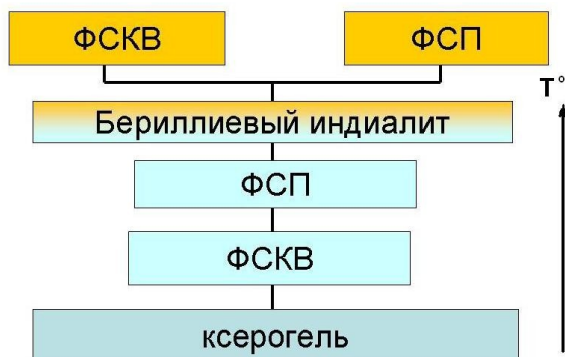


Рис. 5 Частный фазовый портрет формирования БИ_{нест-1} (на фазовом уровне)

Итак, примеры различных фазовых портретов образования БИ позволяют говорить о многовариантности процессов формирования этого вещества как «снизу», в субсолидусной области (в зависимости от выбранных прекурсоров), так и «сверху» (при кристаллизации из расплава). Последнее свидетельствует о наличии в расплавах, из

которых формируются БИ в системе «БИ – кордиерит (Корд, $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) - берилл (Б, $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$)», областей, контрастно различающихся по строению на фазовом и, соответственно, на локальном уровнях даже при относительно небольших вариациях соотношения видообразующих компонентов в исходных шихтах.

Исследование строения расплавов над всей областью проявления БИ в системе «БИ – Корд – Б» (с полным набором соотношений видообразующих компонентов) позволит представить эту неоднородность в исчерпывающем виде. Под «полным набором» понимается совокупность составов твердых растворов на основе БИ, которым на поверхности ликвидуса отвечают экстремумы. Отметим, что БИст отвечает минимум ($T_{\text{пл}} = 1360^\circ\text{C}$), БИ_{нест-1} – максимум (1371°C). Наличие других экстремумов на рассматриваемой поверхности, отвечающих иным нестехиометрическим составам ($T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$): 1371^{max} - ($75\%\text{БИ} + 16,7\%\text{Корд} + 8,3\%\text{Б}$), 1369^{min} - ($63,3\%\text{БИ} + 24,29\%\text{Корд} + 12,41\%\text{Б}$), 1421^{min} - ($55\%\text{Корд} + 45\%\text{Б}$), 1443^{max} - ($60\%\text{Корд} + 40\%\text{Б}$), 1387^{min} ($66,7\%\text{Корд} + 33,3\%\text{Б}$) - и значительные вариации величин $T_{\text{пл}}$ позволяют предположить большее разнообразие частных фазовых портретов надликвидусной области системы «БИ – Корд – Б», чем известно до настоящего времени.

Знание фазовых портретов, кроме фундаментального значения, позволяет выбрать оптимальный путь получения целевых кристаллов различных веществ путем твердофазного синтеза и из собственных расплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-05-00712).

Литература

Дэна Дж., Дэна Э.С., Фрондель К. Система минералогии. Т. III. Минералы кремнезема. – М.: Мир, 1966. – 430 с.

Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Дёмина Т.В., Белозёрова О.Ю., Богданова Л.А. О структурных переходах от ксерогеля к бериллиевому индиалиту при твердофазном синтезе // Мат-лы Междунар. минерал. семинара «Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества», Сыктывкар. 2012. С. 284-286.

Михайлов М.А., Демина Т.В., Мамонтова С.Г., Богданова Л.А. О механизмах изменения координационных чисел Mg и Al в центральной части системы $\text{MgO-BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // ЗРМО. 2007. № 7. С. 199-213.

Михайлов М.А., Демина Т.В., Белозерова О.Ю. Метод описания структуры и эволюции силикатных расплавов на трех иерархических уровнях (локальном, фазовом и текстурном) // Тез. докл. IX Междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле», Москва, 2009а. С. 202.

Михайлов М.А., Рождественская И.В., Баннова И.И. и др. Особенности структуры и изоморфные замещения в Cr-Mg-содержащих бериллах и Cr-бериллиевом индиалите, полученных раствор-расплавным методом // Кристаллография. 2009б. Т. 54. № 2. С. 231-238.

Фекличев В.Г., Титова Л.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов // Диагностика и диагностические свойства минералов. – М.: Наука. 1981. – 248 с.