

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
им. Г.И. Будкера СО РАН

С.В. Горяйнов, А.Ю. Лихачева, А.Ю. Манаков,
А.И. Анчаров, М.А. Шеромов, М.В. Колмаков

АМОРФИЗАЦИЯ ЛЕЙЦИТА,
НАТРОЛИТА И ЭДИНГТОНИТА
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

ИЯФ 2004-80

Новосибирск
2004

Аморфизация лейцита, натролита и эдингтонита при высоких давлениях

С.В. Горяйнов², А.Ю. Лихачева², А.Ю. Манаков³,
А.И. Анчаров¹, М.А. Шеромов¹, М.В. Колмаков¹

¹ Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера

² Институт минералогии и петрографии

³ Институт неорганической химии

630090, Новосибирск, Россия

Аннотация

Приводятся результаты исследования кристаллических фазовых переходов и аморфизации в природном лейците, натролите и эдингтоните при сжатии в непроникающей среде до 18 ГПа в аппарате с алмазными наковальнями. Применялся метод спектроскопии КР в сочетании с рентгеновской дифрактометрией на основе синхротронного излучения. Кристаллические структуры данных минералов квазистабильны до очень высоких давлений – около 16 ГПа для лейцита и 10-11 ГПа для натролита и эдингтонита. Показано, что аморфизация каркасных алюмосиликатов под давлением – кинетически заторможенный процесс, и длительность выдержки может существенно влиять на параметры давления аморфизации. Способность цеолита частично восстанавливать структуру при снятии давления после аморфизации (память структуры) сохраняется у натролита, по данным КР, до 9 ГПа, и по рентгеновским данным – до 10.7 ГПа, у эдингтонита – до 11 ГПа.

Amorphization of leucite, natrolite and edingtonite at high pressure

S.V. Goryainov, A.Yu. Likhacheva, A.Yu. Manakov,
A.I. Ancharov, V.A. Sheromov, M.V. Kolmakov

Budker Institute of Nuclear Physics

Institute of Mineralogy and Petrography

Institute of Inorganic Chemistry

630090, Novosibirsk, Russia

Abstract

Crystalline phase transitions and amorphization of natural leucite, natrolite and edingtonite, compressed in methanol-ethanol using diamond anvil cell, were investigated up to 18 GPa by Raman spectroscopy and X-ray powder diffraction (with synchrotron radiation). These minerals are quasi-stable up to rather high pressures – 16 GPa for leucite and 10-11 GPa for natrolite and edingtonite. It is shown that amorphization of the framework aluminosilicates under pressure is kinetically prohibited, and the duration of compression may strongly influence the parameters of amorphization pressure. Partial reversibility of amorphised zeolite to crystal structure (structure memory) is observed in natrolite up to 9 GPa (by Raman data) or 10.7 GPa (by diffraction data), and in edingtonite – up to 11 GPa.

© Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН

1. Влияние давления и времени выдержки на аморфизацию лейцита

В последнее время широко исследуются индуцированные давлением кристаллические переходы и аморфизация цеолитов (Hazen, 1983; Gillet et al., 1996; Miroshnichenko & Goryainov, 2000). В литературе имеется ряд противоречивых данных по аморфизации цеолитов, где указан широкий диапазон давлений аморфизации P_a для различных цеолитов (Hazen, 1983; Rutter et al., 2000). Причины разброса P_a могут быть разные (негидростатичность среды, трение порошковых частиц, частичное вхождение молекул среды в каналы и др.).

В настоящей работе в результате исследования методом комбинационного рассеяния (КР) поведения природного лейцита при высоких давлениях до ~18 ГПа мы показали, что время выдержки образца под высоким давлением может существенно влиять на величину P_a .

Спектры КР записаны на спектрометре DILOR OMARS 89 с многоканальным детектором LN/CCD-1100 PB (Princeton Ins.) и голографическим notch-фильтром. Кристаллы лейцита размером ~0.1×0.05×0.1 мм помещались в аппарат с алмазными наковальнями, в гидростатическую среду (метанол/этанол 4/1). Давление определялось по смещению R₁-полосы рубина с точностью ±0.03 ГПа.

Лейцит – безводный цеолит группы анальцима. Каркас имеет систему пересекающихся узких каналов (диаметр около 3 Å), где расположены катионы K⁺ (Gottardi & Galli, 1985). Изучался лейцит (Orvietto, Италия) состава K_{14.76} Na_{0.55} Ca_{0.07} Mn_{0.05} [Al_{15.58} Fe_{0.04} Si_{32.39} O₉₆] 0.17H₂O, близкого к идеальному составу K₁₆[Al₁₆Si₃₂O₉₆].

КР-спектры лейцита при давлениях 0 – 18.3 ГПа приведены на рис.1. Зависимости частот (ν) полос от давления представлены на рис.2. При атмосферном давлении спектр КР содержит нерасщепленный дублет сильных КР-полос (рис.1), которые соответствуют модам типа «дыхания» четверных алюмосиликатных колец (Miroshnichenko & Goryainov, 2000). Форма этого дублета сохраняется вплоть до фазового перехода (ФП) при 2.3 ГПа, ранее наблюдаемого в лейците (Горайнов и др., 2000). При 2.3 ГПа происходит обратимый ФП L1↔L2 и возникает фаза с триплетом сильных КР полос, причем при давлениях 2.3-3 ГПа три полосы сливаются в дублет. С ростом давления эти три полосы смещаются с разной скоростью (рис.2). При высоких давлениях триплет полос имеет характерный вид, например, спектр

при 15.8 ГПа на рис.1. Даже при столь высоких давлениях не было обнаружено признаков аморфизации: полосы не уширялись и их интенсивность сохранялась в течение 1 – 1.5 суток.

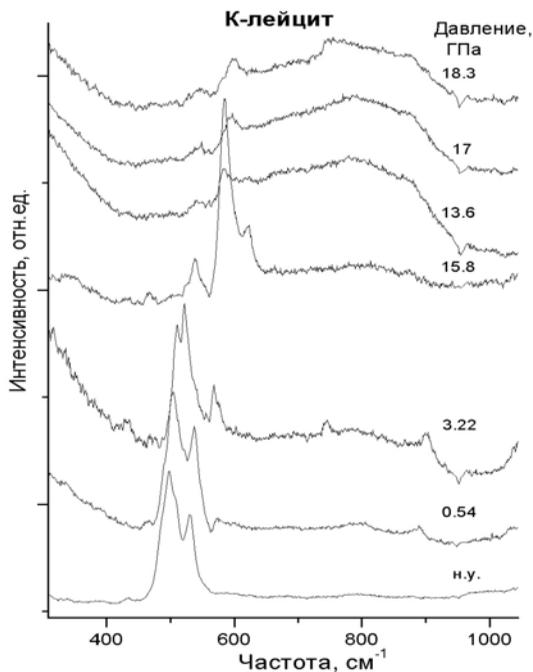


Рис. 1. Спектры КР природного лейцита при давлениях до 18.3 ГПа.

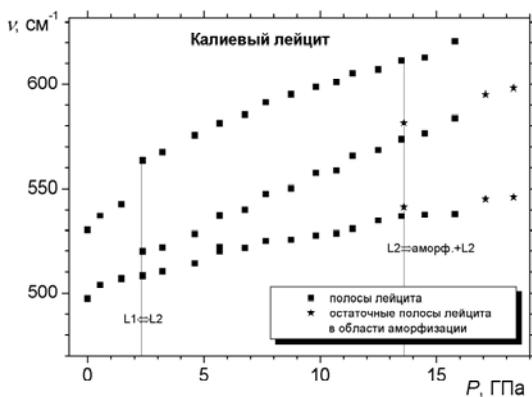


Рис. 2. Зависимость частот интенсивных КР-полос природного лейцита от давления.

Выдержка образца лейцита при постоянном давлении 13.6 ГПа ($T = 23^\circ\text{C}$) в течение 2 недель привела к его значительной аморфизации. Интенсивность кристаллических КР-полос ослабла в $\sim 15 - 20$ раз, а частоты этих остаточных полос несколько изменились (рис.3). Дальнейшее увеличение P до 18.3 ГПа за 1 час и выдержка в течение 1 часа не привели к усилению аморфизации.

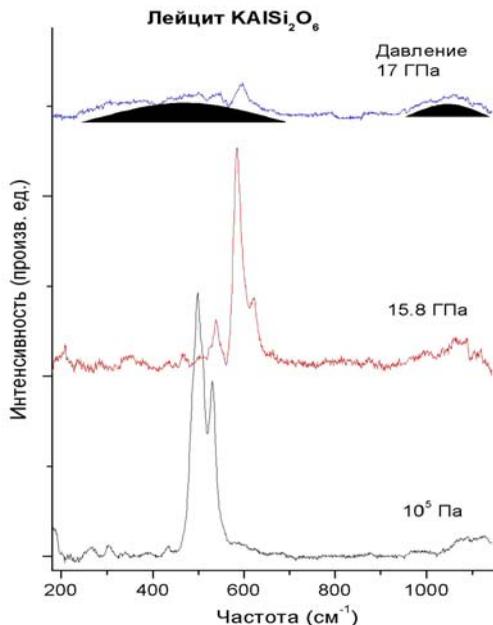


Рис. 3. Спектры КР лейцита при н.у. (фаза L1) и давлениях 15.8 (фаза L2) и 17 ГПа (следы фазы L2). Горбы КР аморфной фазы при 17 ГПа выделены залитыми контурами.

Методом микро-КР было выполнено зондирование (с шагом 20 микрон) образцов, находящихся при давлениях 14 – 18 ГПа. Это исследование не выявило ламеллярной микроструктуры в лейците (чередования слоев аморфной и кристаллической фаз, которое было ранее обнаружено группой K.J.Kingma в SiO_2 (Kingma et al., 1993b), сжатом до давлений 17 – 25 ГПа). Эти исследования не исключают наличия ламеллярной структуры в лейците на данном (в случае усреднения КР спектров) и более низком масштабе.

Таким образом, можно заключить, что аморфизация каркасных алюмосиликатов под давлением – кинетически заторможенный процесс, и длительность выдержки может существенно влиять на параметры давления аморфизации. Этот вывод является новым, поскольку ранее считалось, что аморфизация цеолитов контролируется только величиной давления (Gillet et al., 1996; Goryainov et al., 1999).

2. Аморфизация натролита и эдингтонита при высоких давлениях

Натролит $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и эдингтонит $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – волокнистые цеолиты группы натролита. Их относительно простая структура состоит из алюмокремнекислородных цепочек, вытянутых вдоль оси *c* и образующих трехмерную систему каналов, в которых находятся внекаркасные катионы и молекулы H_2O . Молекулы H_2O в натролите занимают позиции W1, а позиции W2 остаются пустыми (Ambruster & Gunter, 2001; Lee et al., 2002a,b). Катионы Na^+ занимают позиции одного типа с 6-ной координацией, включающей 4 каркасных атома кислорода и две молекулы H_2O .

В эдингтоните при нормальных условиях позиции W1 и W2 практически полностью заняты молекулами H_2O (Galli, 1976; Ambruster & Gunter, 2001). Катионы Ba^+ имеют 10-ную координацию с 6-ю каркасными атомами кислорода и 4-мя молекулами H_2O .

Несмотря на интенсивные исследования, механизмы аморфизации алюмосиликатов под давлением остаются неясными (Richet & Gillet, 1997). Из природных цеолитов аморфизация изучалась методом КР спектроскопии в сколеците, мезолите (Gillet et al., 1996) и вайраките (Goryainov et al., 1999), и методом рентгеновской дифракции в бикитаите и югаваралите (Ferro et al., 2002; Arletti et al., 2003). По натролиту и эдингтониту данные отсутствуют.

До аморфизации многие цеолиты при высоких давлениях испытывают фазовые переходы. Важным моментом здесь является возможность проникновения компонентов сжимающей среды в каналы цеолитов. Для цеолита Na-A показано (Hazen, 1983), что его поведение при сжатии в проникающей и непроникающей среде сильно различается. Водная среда постепенно заполняет каналы этого цеолита, уменьшая его сжимаемость. Это приводит к отсутствию фазовых переходов при сжатии Na-A в воде, тогда как в смеси метанол-этанол методом рентгеновской дифрактометрии обнаружено несколько фазовых переходов (Hazen, 1983).

В отличие от Na-A, натролит при сжатии в воде испытывает два резких фазовых превращения при 0.85 и 1.2 ГПа, тогда как в непроникающей среде переходы не наблюдались до 3 ГПа (Kholdeev et al., 1987; Belitsky et al., 1992). Аномальное структурное поведение цеолитов группы натролита в проникающей водосодержащей среде изучено методом дифрактометрии синхротронного излучения в недавних работах Lee et al. (2002a,b). Зафиксировано резкое объемное расширение (2.5% в натролите) при 0.8 – 1.5 ГПа, связанное с эффектом сверхгидратации – количество молекул H_2O в каналах цеолитов увеличивается почти в два раза.

В то же время, в эдингтоните фазовых переходов не наблюдается до 7 ГПа как в непроникающей, так и в проникающей средах (Goryainov et al.,

2003; Gatta et al., 2004; Lee et al., 2004). Такая разница в поведении натролита и эдингтонита может быть объяснена исходя из структурных особенностей этих цеолитов. Катионы Ba^+ , находящиеся на оси C_2 в эдингтоните, при нормальных условиях имеют уже «насыщенную» 10-ную координацию (6 каркасных атомов O и 4 H_2O), аналогичную той, которую имеют катионы Na^+ в натролите в сверхгидратированном состоянии при высоком давлении (Calli, 1976; Lee et al., 2004). Это насыщение предупреждает дальнейшее повышение координационного числа катионов в эдингтоните путем дополнительной гидратации.

Переходы кристалл-кристалл, предшествующие и сопровождающие аморфизацию, наблюдались во многих веществах, например, в кварце, где при аморфизации появляется сложная ламеллярная структура (Kingma et al., 1993a,b; Tse et al., 1997; Hemley & Ashcroft, 1998). Эта микроскопическая структура, состоящая из перемежающихся кристаллических и аморфных ламелл, рассматривалась как промежуточное состояние между кристаллическим и аморфным. Подобная структура наблюдалась и в вайраките (Goryainov et al., 1999), а в минералах группы натролита она не исследовалась (Gillet et al., 1996).

Ранее предполагалось, что в натролите не должно быть фазовых переходов при сжатии в непроникающей среде (Belitsky et al., 1992; Goryainov et al., 2000). Тогда натролит представлял бы собой идеальный объект для исследования и компьютерного моделирования аморфизации, так как этот процесс здесь не осложнен фазовыми переходами. Однако, на основе расчетов кинематического взаимодействия акустических мод со статическим напряжением, индуцированным давлением, в натролите был предсказан переход кристалл-кристалл при давлении около 3 ГПа (Ovsyuk & Goryainov, 2002). Для проверки этих предположений мы в настоящей работе фокусируем внимание на аморфизации натролита и эдингтонита и предшествующих ей фазовых превращениях.

2.1. Методика исследования

Для КР измерений использовались монокристаллы природного натролита ($\text{Na}_{1.88} \text{K}_{0.02} \text{Ca}_{0.04} [\text{Al}_{1.96} \text{Si}_{3.03} \text{O}_{10}] 2.03\text{H}_2\text{O}$, простр.гр. *Fdd2* (Хибины, Кольский п-ов), и монокристаллы природного эдингтонита ($\text{Ba}_{0.97} \text{Na}_{0.03} \text{K}_{0.04} [\text{Al}_{1.98} \text{Si}_{3.02} \text{O}_{10}] 3.69\text{H}_2\text{O}$, простр.гр. *P2₁2₁2* (Белет, Швеция). Монокристалльные блоки размером $\sim 30 \times 30 \times 100$ мкм³ и маленькие кусочки рубина помещались вместе со смесью метанол-этанол (4:1) в ячейку высокого давления с алмазными наковальнями (ДАС). Давление определялось по смещению R_1 -полосы рубина с точностью ± 0.03 ГПа (Mao et al., 1986). Спектры КР записаны на спектрометре DILOR OMARS 89 с многоканальным детектором LN/CCD-1100 PB (Princeton Ins.), в геометрии 180°C . В геометрии обратного рассеяния лазерный луч фокусировался до

диаметра 2 мкм объективом Карл Цейсс ($\times 30/0.6$), спектральное разрешение составляло 3 cm^{-1} .

При измерениях в ДАС неполяризованное рамановское рассеяние постоянной геометрии регистрировалось от маленьких монокристаллов цеолитов, ось удлинения которых лежала в видимой плоскости микроскопа. Угол между вектором электрического поля падающего лазерного пучка и осью удлинения c кристаллов составлял $\sim 45^\circ$. Натролит сжимали до давлений 7.7 и 9 ГПа, эдингтонит – до 11 ГПа.

2.2. Результаты и обсуждение

2.2.1. Спектры КР натролита при высоких давлениях. Данные о фазовом переходе кристалл-кристалл.

Спектры КР натролита, сжатого в смеси метанол-этанол в ДАС, приведены на рис.4 (эксперимент 1). Как видно, эти спектры претерпевают значительные изменения с повышением давления. Согласно расчетам динамики решетки (Goryainov & Smirnov, 2001), полосы высокой и средней

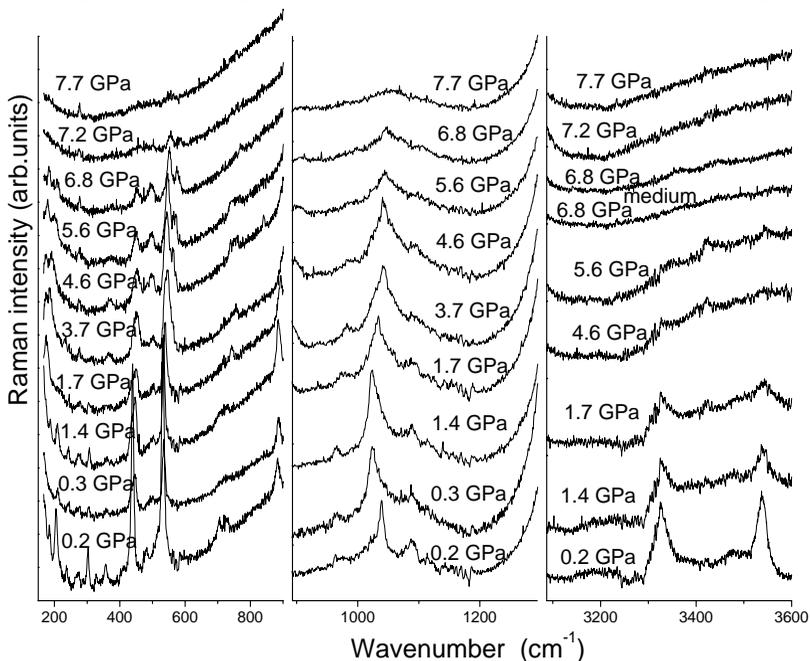


Рис. 4. Спектры КР природного натролита при давлениях до 7.7 ГПа. Полоса 890 cm^{-1} относится к сжимающей жидкости (метанол-этанол).

интенсивности с частотами ниже 400 см^{-1} относятся к внешним колебаниям тетраэдров $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ (TO_4). Интенсивности этих полос сильно колеблются от измерения к измерению, хотя корреляция между всеми полосами натролита прослеживается до 3.7 ГПа в зависимостях частот от давления (рис.5). Самая интенсивная полоса на 534 см^{-1} , относимая к моде типа «дыхания» четверных алюмосиликатных колец, сохраняется до 7.7 ГПа. Вторая по интенсивности полоса 443 см^{-1} , приписываемая моде схлapyвания 8-ного кольца, прослеживается до 7.2 ГПа.

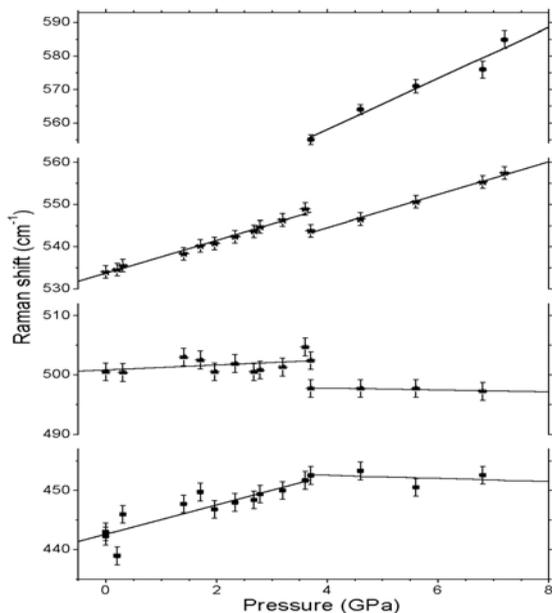


Рис. 5. Зависимости частот интенсивных КР-полос натролита 443, 500, 534 and 564 см^{-1} от давления при сжатии в смеси метанол-этанол. Положение прямых линий определялось по методу наименьших квадратов отдельно для фаз 1 и 2.

Уменьшение и исчезновение полос КР с повышением давления связывается нами с аморфизацией, хотя прямым доказательством аморфизации считается появление широкого стеклоподобного гало. Как показано во многих работах (Gillet et al., 1995; Richet & Gillet, 1997), вещества, аморфизованные под давлением, имеют спектры, типичные для стекла, и особенно уплотненного стекла. Качество спектров, полученных нами под давлением *in situ* (рис.4), не позволяет различить малоинтенсивный широкий спектр аморфизованного натролита. С другой стороны, спектр,

снятый после нагружения до 9 ГПа (рис.6), указывает на полную аморфизацию натролита. В непроникающей среде аморфизация натролита не сопровождается образованием ламеллярной структуры, по крайней мере в масштабе наших наблюдений до 2 мкм.

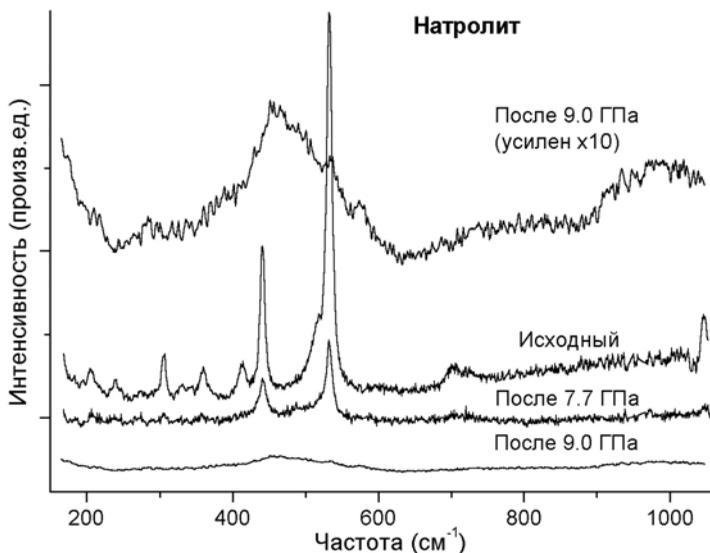


Рис. 6. Спектры КР природного натролита до и после сжатия при 7.7 и 9 ГПа, полученные при нормальных условиях. Спектр после сжатия при 7.7 ГПа демонстрирует частичную память структуры. Стеклоподобный спектр после 9 ГПа демонстрирует потерю структурной памяти.

В зависимости частоты от давления для интенсивных полос натролита 534 и 500 см^{-1} наблюдается разрыв около 3.7 ГПа, а для полосы 443 см^{-1} – изменение наклона кривой. При давлении около 4.6 ГПа в спектре появляется новая отчетливая полоса на 564 см^{-1} с большим наклоном кривой (рис.5). Как видно из рис.4, спектр фазы 2 высокого давления сильно отличается от спектра фазы 1. Эти данные, по-видимому, доказывают существование фазового перехода в области 3.7 ГПа. Этот переход может быть связан с собственным ферроэластическим переходом, возникающим из-за акустической нестабильности натролита при ~ 3 ГПа, предсказанной ранее Овсюком и Горайновым (Ovsyuk & Goryainov, 2002).

Более того, спектры КР на рис.4, снятые при 0.2 и 0.3 ГПа, сильно различаются по интенсивности и частоте полос, что может указывать на еще одно фазовое превращение.

2.2.2. Обратимость аморфизации натролита

Аморфизация в натролите начинается между 6.8 и 7.2 ГПа (рис.4) и заканчивается около 9 ГПа, как показано в эксперименте 2 (восстановленный спектр на рис.6). После нагружения до 7.7 ГПа наблюдается частичное восстановление исходного спектра натролита, с полосами меньшей интенсивности, по форме близкими к полосам исходного спектра. При нагрузке выше 9 ГПа спектр КР натролита исчезает и не восстанавливается при снятии давления. После аморфизации натролита его спектр становится подобен спектру стекла (Richet & Gillet, 1997).

2.2.3. Аморфизация подрешетки H_2O натролита

В спектре КР натролита можно выделить три области, различающиеся по поведению при повышенном давлении:

- 1) деформационные моды О-Т-О и моды внешних колебаний тетраэдров TO_4 с частотами ниже 740 см^{-1} ;
- 2) валентные Т-О колебания в области $950\text{-}1150 \text{ см}^{-1}$;
- 3) валентные моды О-Н.

Данные КР спектроскопии показывают, что в начале аморфизации в водно-катионной подсистеме происходят изменения, предшествующие аморфизации каркаса. Полосы О-Н в спектрах на рис.4 заметно меняются уже при 1.7 – 5.6 ГПа и практически исчезают при 6.8 ГПа, что говорит о разупорядочении (аморфизации) водной подсистемы. Возможно, здесь происходит разупорядоченный сдвиг катионов Na^+ и молекул H_2O из их исходных позиций, и увеличивается число этих позиций. Интенсивность мод первого типа (О-Т-О и внешние колебания TO_4 -тетраэдров) резко снижается при 7.2 ГПа. Эти моды исчезают при 7.7 ГПа, тогда как наиболее интенсивные моды Т-О сливаются в единую широкую полосу малой интенсивности. Полностью моды Т-О исчезают при 9 ГПа. Таким образом, аморфизация начинается в наиболее подвижных элементах структуры и завершается в наиболее жестких структурных единицах, каковыми являются связи Т-О. Возможно, последняя стадия аморфизации связана с неупорядоченным увеличением координационных чисел каркасных атомов (Badro et al., 1996; Tse et al., 1997), что и отражается в полном исчезновении спектров КР.

Разупорядочение водной подрешетки на начальной стадии аморфизации, наблюдаемое нами, согласуется с поведением ряда гидроксидов при высоком давлении (Nguyen et al., 1997). Согласно рентгеноструктурным и спектроскопическим данным (Nguyen et al., 1997), в гидроксиде $\text{Co}(\text{OH})_2$ при повышении давления до 8 – 12 ГПа происходит разупорядочение водородной подрешетки, тогда как связи Co-O остаются стабильными до гораздо более высоких давлений.

2.2.4. Аморфизация эдингтонита. Сравнение поведения натролита и эдингтонита при высоких давлениях

В эдингтоните значительная степень аморфизации достигается при 8.3 ГПа (рис.7). При максимальном нагружении до 11 ГПа полосы КР кристаллического эдингтонита в спектре отсутствуют, есть только следы в области $570 - 580 \text{ см}^{-1}$. После 11 ГПа в образце наблюдается частичное восстановление кристаллической структуры, причем восстановленный спектр подобен исходному по положению и ширине полос, а интенсивность полос составляет $\sim 50\%$ от исходного.

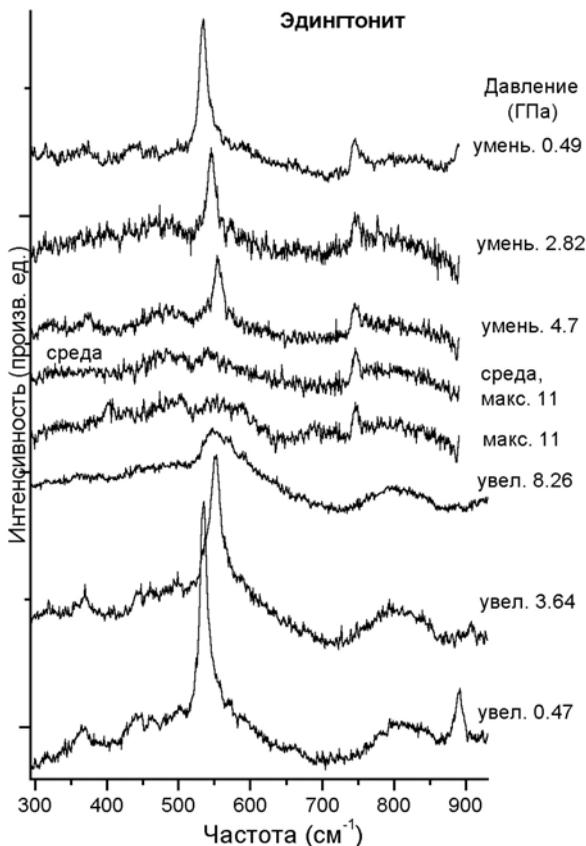


Рис. 7. Спектры КР эдингтонита, сжатого в смеси метанол-этанол, при повышении (inc) и сбросе (dec) давления. Восстановленные спектры (после аморфизации при 11 ГПа) демонстрируют частичную память структуры.

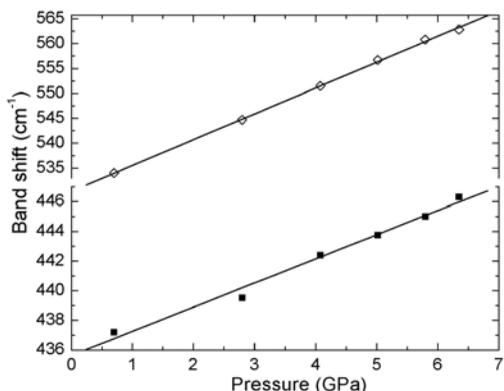


Рис. 8. Зависимость частот интенсивных КР-полос эдингтонита от давления (до аморфизации).

Сравнение поведения натролита $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и эдингтонита $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при сжатии в непроникающей среде показывает, что давление начала аморфизации для этих двух цеолитов практически одинаковое (первые признаки аморфизации эдингтонита при 6.4 ГПа приведены в работе Горяйнова и др. (Goryainov et al., 2003)), а различаются они по фазовому переходу кристалл-кристалл. В эдингтоните до начала аморфизации фазовых переходов не наблюдается (рис.8). Возможно, такая разница в поведении связана с наличием в структурных каналах натролита пустых позиций W2, которые в эдингтоните заполнены молекулами H_2O уже при атмосферном давлении. Пустые позиции в структуре натролита могут быть причиной коллапса при высоком давлении. Таким образом, структура эдингтонита более стабильна по сравнению с натролитом в отношении обратимой и необратимой аморфизации.

2.3. Заключение

Данные КР спектроскопии натролита, сжатого в смеси метанол-этанол, доказывают существование фазового перехода кристалл-кристалл при давлении ~ 3.7 ГПа, предшествующего аморфизации. Этот переход обнаруживается по сильным разрывам на зависимостях частот некоторых полос КР от давления, и по появлению новых полос. Причиной этого перехода, как предполагается, служит коллапс полостей вокруг пустых позиций W2.

Натролит, частично аморфизованный при сжатии в непроникающей среде до 6 – 8 ГПа, частично восстанавливает структуру при снятии нагрузки. Мы связываем это с особенностями аморфной фазы, содержащей ориентационно разупорядоченные группы TO_4 . После сжатия до 8 – 9 ГПа способность к восстановлению уменьшается, что видно по малой интенсивности восстановленных полос, и полностью исчезает при 9 ГПа, что может быть обусловлено разрывом связей Т-О и увеличением координационных чисел каркасных атомов.

Данные КР показывают, что изменения в водно-катионной подсистеме цеолитов наступают уже при 1.7 – 5.6 ГПа. При 6.8 ГПа полосы О-Н практически исчезают, что говорит о пред-аморфизации водной подсистемы. Интенсивность полос О-Т-О резко падает при 7.2 ГПа и исчезает при 7.7 ГПа, тогда как полосы Т-О пропадают только при 9 ГПа, что доказывает наибольшую стабильность Т-О подрешетки при аморфизации.

Сравнение поведения натролита и эдингтонита при сжатии в непроникающей среде показывает:

- близкие значения давления начала аморфизации для обоих цеолитов;
- различие в кристаллических фазовых переходах: эдингтонит не обнаруживает фазового перехода кристалл-кристалл и может рассматриваться как модельное соединение для изучения аморфизации;
- эдингтонит более стабилен: его аморфная фаза способна частично восстанавливаться до кристаллического состояния после сжатия до 11 ГПа.

2.4. Аморфизация натролита: данные рентгеновской дифрактометрии

С использованием синхротронного излучения (центр СЦСИ при ИЯФ СО РАН) получена серия дифрактограмм для природного натролита при сжатии его в непроникающей среде (метанол-этанол) до 10.7 ГПа. Съемки проводились на 4 канале ускорителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН (Ancharov et al., 2001). Порошок натролита с размером частиц ~20 – 60 мкм загружался в ячейку ДАС вместе со сжимающей жидкостью и кусочками рубина. Камера ДАС монтировалась на устройстве, позволяющем юстировать положение образца относительно рентгеновского пучка с помощью рентгеночувствительной видеокамеры. Диаметр выходящего пучка составлял 0.1 – 0.2 мм, $\lambda = 0.3675\text{\AA}$. Для регистрации дифракционных спектров использовался детектор Image Plate на основе запоминающего рентгеновского экрана MAR 345.

На рис.9 приведены дифракционные профили натролита, снятые при 0.46, 6.6, 10.7 ГПа, а также через 20 мин и 24 часа после сброса давления.

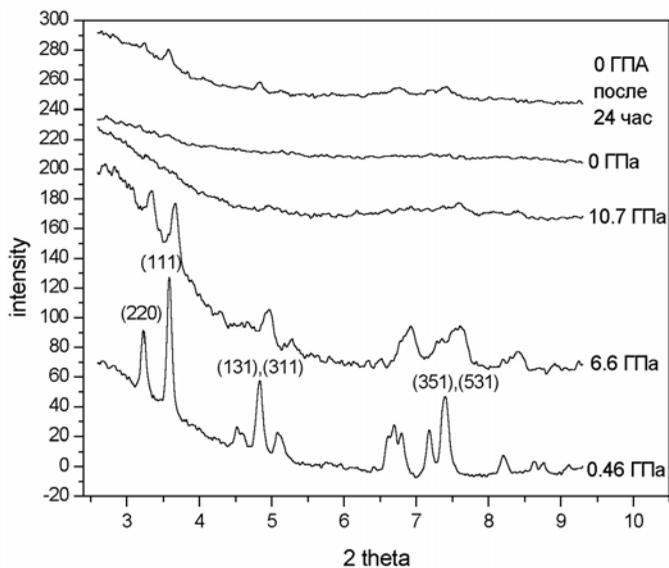


Рис. 9. Дифракционные профили, полученные от порошка природного натролита при сжатии его в смеси метанол-этанол до 10.7 ГПа, и после сброса давления.

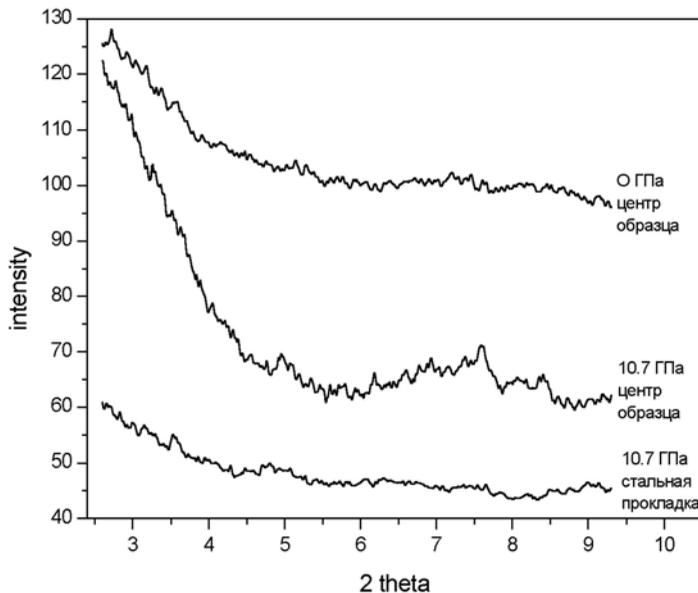


Рис. 10. Дифракционные профили аморфизованного натролита при 10.7 ГПа и после сброса давления.

Уширение и уменьшение интенсивности рефлексов натролита происходит при 5 – 6 ГПа, а при 10.7 ГПа они исчезают. На рис.10 показаны дифракционные профили аморфизованного натролита при 10.7 ГПа и после сброса давления. При 10.7 ГПа в области $2\Theta = 6 - 9^\circ$ виден горбообразный размытый пик, подобный рентгеновскому гало силикатных и алюмосиликатных стекол (Richet & Gillet, 1997). Сравнение с профилем, полученным от стальной прокладки (нижний профиль) показывает, что данный широкий пик относится именно к аморфизованному образцу. Таким образом, можно говорить о возникновении сильно разупорядоченного, стеклоподобного состояния в аморфизованном натролите. Это согласуется с данными КР о появлении стеклоподобного спектра при аморфизации натролита (рис.6). Интересно, что такой вид спектра исчезает сразу после сброса давления, что видно из верхнего профиля на рис.10.

Через 24 часа после сброса давления наблюдается частичное восстановление наиболее интенсивных дифракционных рефлексов натролита (220), (111), (131) (рис.9).

Эти данные свидетельствуют о том, что даже после нагружения выше 10 ГПа аморфизация натролита является частично обратимой. Это не согласуется с выводом на основе данных КР о необратимости аморфизации выше 9 ГПа. Такое расхождение может быть связано как различием методов (рентгеновская дифрактометрия более чувствительна к дальнему порядку), так и с тем, что спектры КР получены сразу после снятия давления, то есть не был учтен временной фактор. Между тем, как видно из наших данных, частичное восстановление структуры после аморфизации – кинетически заторможенный процесс, как и сама аморфизация под давлением.

В заключение данного раздела отметим несколько особенностей, касающихся подхода к изучению такого интересного явления, как аморфизация каркасных алюмосиликатов под давлением:

- критерии достижения аморфного состояния могут заметно меняться в зависимости от используемого метода, как это видно из сравнения данных КР и рентгеновской дифрактометрии;
- длительность выдержки может оказывать решающее влияние на аморфизацию при высоком давлении, хотя до сих пор в исследованиях аморфизации это практически не учитывалось;
- остается открытым вопрос о существовании верхней по давлению границы, выше которой наступает необратимая аморфизация цеолитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 02-05-65313 и 04-05-64351) и программы CRDF-BRHE (грант NO-008-X1).

Литература

- [1] Ambruster, T. & Gunter, M.E. (2001) Review in Mineralogy and Geochemistry, v.45, p.1-57, Washington, D.C.
- [2] Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentsev N.A., Tolochko B.P., Sheromov M.A., Tsukanov V.M. (2001) Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A, **470**, 80-83.
- [3] Arletti, R., Ferro, O., Quartieri, S., Sani, A., Tabacchi, G., Vezzalini, G. (2003) *Am. Mineral.*, **88**, 1416-1422.
- [4] Badro, J., Barrat, J.-L., Gillet, P. (1996) *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 772-775.
- [5] Belitsky, I.A., Fursenko, B.A., Gabuda, S.P., Kholdeev, O.V., Seryotkin, Yu.V. (1992) *Phys. Chem. Minerals*, **18**, 497-505.
- [6] Ferro, O., Quartieri, S., Vezzalini, G., Fois, E., Gamba, A., Tabacchi, G. (2002) *Am. Mineral.*, **87**, 1415-1425.
- [7] Galli, E. (1976) *Acta Crystallogr. (B)*, **32**, 1623-1627.
- [8] Gatta, G.D., Boffa Ballaran, T., Comodi, P., Zanazzi, P.F. (2004) *Phys. Chem. Minerals*, **31**, 288-298.
- [9] Gillet, P., Badro, J., Varel, B., McMillan, P.F. (1995) *Phys. Rev.*, **B51**, 11262-11269.
- [10] Gillet, P., Malezieux, J.-M., Itie, J.-P. (1996) *Am. Mineral.*, **81**, 651-657.
- [11] Горяйнов С.В., Белицкий И.А., Лихачёва А.Ю., Фурсенко Б.А. (2000) *Геология и геофизика*. **41**(5), 696-704.
- [12] Goryainov, S.V., Fursenko, B.A., Belitskii, I.A. (1999) *Doklady Akademii Nauk*, **369**(1), 70-73.
- [13] Goryainov, S.V., Smirnov, M.B., Shebanin, A.P. (2000) *Doklady Akademii Nauk*, **375**(6), 791-795.
- [14] Goryainov, S.V. & Smirnov, M.B. (2001) *Eur. J. Mineral.*, **13**, 507-519.
- [15] Goryainov, S.V., Kurnosov, A.V., Miroshnichenko, Yu.M., Smirnov, M.B., Kabanov, I.S. (2003) *Micropor. Mesopor. Materials*, **61**, 283-289.
- [16] Gottardi G., Galli E. Natural zeolites. Berlin: Springer-Verlag, 1985.

- [17] Hazen, R.M. (1983) *Science*, **219**, 1065-1067.
- [18] Hemley, R.J. & Ashcroft, N.W. (1998) *Phys. Today*, **51**(8), 26-32.
- [19] Kholdeev, O.V., Belitsky, I.A., Fursenko, B.A., Goryainov, S.V. (1987) *Doklady Akademii Nauk*, **297**(4), 946-950.
- [20] Kingma, K.J., Hemley, R.J., Mao, H.K., Veblen, D.R. (1993a) *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3927-3930.
- [21] Kingma, K.J., Meade, C., Hemley, R.J., Mao, H.K., Veblen, D.R. (1993b) *Science*, **259**, 666-669.
- [22] Lee, Y., Vogt, T., Hriljac, J.A., Parise, J.B., Artioli, G. (2002a) *J. Amer. Chem. Soc.*, **124**, 5466-5475.
- [23] Lee, Y., Vogt, T., Hriljac, J.A., Parise, J.B., Hanson, J.C., Kim, S.J. (2002b) *Nature*, **420**, 485-489.
- [24] Lee, Y., Hriljac, J.A., Studer, A., Vogt, T. (2004) *Phys. Chem. Minerals*, **31**, 22-27.
- [25] Mao, H.K., Xu, J., Bell, P.M. (1986) *J. Geophys. Res.*, **91**, 4673-4676.
- [26] Miroshnichenko Yu.M., Goryainov S.V. (2000) *Min. Mag.*, **64**(2), 301-309.
- [27] Nguyen, J.H., Kruger, M.B., Jeanloz, R. (1997) *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1936-1939.
- [28] Ovsyuk, N.N. & Goryainov, S.V. (2002) *Phys. Rev.*, **B66**, 012102-1 - 012102-4.
- [29] Richet, P. & Gillet, P. (1997) *Eur. J. Mineral.*, **9**, 907-933.
- [30] Rutter M.D., Secco R.A., Huang Y. (2000) *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 189-195.
- [31] Tse, J.S., Klug, D.D., Le Page, Y., Bernasconi, M. (1997): *Phys. Rev.*, **B56**, 10878-10881.

*С.В. Горяйнов, А.Ю. Лихачева, А.Ю. Манаков,
А.И. Анчаров, М.А. Шеромов, М.В. Колмаков*

**Аморфизация лейцита, натролита и эдингтонита
при высоких давлениях**

*S.V. Goryainov, A.Yu. Likhacheva, A.Yu. Manakov,
A.I. Ancharov, V.A. Sheromov, M.V. Kolmakov*

**Amorphization of leucite,
natrolite and edingtonite at high pressure**

ИЯФ 2004-80

Ответственный за выпуск А.М. Кудрявцев

Работа поступила 27.12.2004

Сдано в набор 28.12.2004

Подписано в печать 28.12.2004

Формат 60x90 1/16 Объем 1.1 печ.л., 0.9 уч.-изд.л.

Тираж 115 экз. Бесплатно. Заказ № 80

*Обработано на IBM PC и отпечатано
на ротапринтере ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН
Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева, 11*