

СУЩЕСТВУЕТ-ЛИ ФАЗА КАЛЬЦИТ-IV?

Слущкий А.Б.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.В. Вернадского РАН, г. Москва
slutskiy@geokhi.ru

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №№ 00-05-64990 и 00-05-65423)

Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20)'2002

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#faza-8

Экспериментально зафиксировано пять полиморфных превращений в CaCO_3 , обозначаемых как кальцит-I, кальцит-II и т.д. Фазы кальцит-IV и кальцит-V относятся к области высоких температур в интервале давлений до 25 кбар. Фазы кальцит-II и кальцит-III, существующие в области высоких давлений и относительно низких температур в настоящем сообщении не рассматриваются. Поскольку полиморфные превращения в кальците обратимы, для их изучения необходимо использовать *in situ* методы исследования при высоких температурах и давлениях. Косвенные *in situ* методы, основанные на изучении изменения физических свойств при фазовых превращениях (ДТА, электропроводность или импедансная спектроскопия, вискозиметрия, дилатометрические измерения), позволяют с высокой точностью определить условия и кинетику фазовых превращений, но они не содержат прямой информации о характере структурных изменений. Прямые *in situ* методы (рентгеновский анализ, ИК и рамановская спектроскопия, дифракция нейтронов) позволяют исследовать изменение структуры при фазовом превращении, однако при высоких давлениях возникает необходимость решения очень сложных технических задач. В ряде случаев сопоставление результатов исследования с использованием косвенных методов при высоких T , P с данными изучения структурных изменений при тех же превращениях в области низких давлений позволяет получить не только общий вид фазовой диаграммы, но и выяснить характер структурных изменений.

Первоначально существование высокотемпературного фазового превращения в кальците (кальцит-V) было установлено методом ДТА. Позднее по данным рентгеновских исследований при близком к атмосферному давлению было показано, что это превращение связано с дискретным вращательным разупорядочением CO_3 групп. В 1976 г. П. Мирвальд методом ДТА при давлениях до 25 кбар определил существование промежуточной фазы, обозначенной как кальцит-IV. Однако ряд авторов утверждали, что промежуточная фаза кальцит-IV является метастабильной фазой. Предполагалось, что это может быть связано с высокой скоростью нагревания при использовании метода ДТА.

По результатам измерения электрических свойств кальцита в диапазоне температур 600-1200°C и давлений до 25 кбар нами построена фазовая диаграмма полиморфных превращений в кальците. В отличие от ДТА, метод, основанный на электрических измерениях, не ограничен во времени выдержки при фиксированных P, T параметрах, что позволяет в каждой точке достигать условий термодинамического равновесия. На построенной по нашим данным фазовой диаграмме также выделяется область существования промежуточной фазы, следовательно, трудно согласиться, что так называемая фаза кальцит-IV отражает только условия метастабильного равновесия. Прецизионные рентгеновские исследования и данные рамановской спектроскопии, проведенные при близком к атмосферному давлению, показали, что при пересечении линии равновесия кальцит-I –IV отмечаются слабо выраженные эффекты разупорядочения, аналогичные переходу в фазу кальцит-V, т.е. при сохранении основной упорядоченной симметрии $R3c$, появляются элементы $R3m$ симметрии.

Из недавно разработанной модели структурных переходов в кальците (Harris, 1999) следует важный вывод о непрерывном характере процесса ориентационного разупорядочения, что согласуется с теорией Ландау переходов порядок-беспорядок (переходы 2-го рода), включающей параметр степени порядка- Q . Зависимость Q от температуры характеризует увеличение относительного объема разупорядочения. Следовательно, граница перехода в так называемую фазу кальцит-IV на самом деле отражает начало процесса непрерывного ориентационного разупорядочения, которое полностью завершается при пересечении линии перехода в кальцит-V.