

**А. Н. Стрехлетов  
Г. Ю. Шведенков**

**РАСТВОРИМОСТЬ  
АЗОТА  
В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ  
РАСПЛАВАХ**

**НОВОСИБИРСК 1991**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ  
ГЕОЛОГИИ, ГЕОФИЗИКИ И МИНЕРАЛОГИИ

А. Н. Стрехлетов  
Г. Ю. Шведенков

**РАСТВОРИМОСТЬ  
АЗОТА  
В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ  
РАСПЛАВАХ**

Научный редактор  
к.г.-м.н. В.В. Хлестов

НОВОСИБИРСК 1991

УДК 541.123

ББК Г 564

С 847

Стрехлетов А.Н., Шведенков Г.Ю. Растворимость азота в алюмосиликатных расплавах/ РАН, Сиб. отд-ние; Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии. Науч. ред. В.В.Хлестов.-Новосибирск, 1991.- 97 с.

ISBN 5-7623-0272-5

Представлены результаты экспериментальных исследований условий и механизмов растворимости азота в алюмосиликатных расплавах, моделирующих природные базит-ультрабазитовые и гранитные системы.

Впервые показано, что аммонийсодержащий полевой шпат плавится без разложения в азотсодержащей атмосфере в смесях с кварцем. Приведены данные по изучению поведения минералов глубинных пород при субликвидусных температурах в восстановительной обстановке в присутствии азота. Рассмотрены методические подходы, используемые в экспериментах при высоких температурах, и проблемы анализа азота в стеклах и минералах.

Монография рассчитана на специалистов в области петрологии, геохимии и минералогии.

#### Рецензенты

д.г.-м.н. Г.Г.Лелезин (Новосибирский ун-т)

к.г.-м.н. О.Н.Толстых (ОИГГМ СО РАН)

ISBN 5-7623-0272-5

© А.Н.Стрехлетов,  
Г.Ю.Шведенков,  
1991

## ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

### Название минералов

Аб - альбит	Ор - ортоклаз
Ан - анортит	Пер - периклаз
Бадд - баддингтонит	Пир - пироп
Кв - кварц	Пш - полевой шпат
Кр - кристобалит	Силл - силлиманит
Му - мусковит	Шп - шпинель
Мулл - муллит	Энст - энстатит
Ол - оливин	

### Физические и химические константы

$I$ - интенсивность
$\Delta G$ - стандартная энергия Гиббса
$f_i$ - фугитивность
$P$ - давление
$R$ - газовая постоянная, 8,31441 Дж/моль*град
$T$ - температура, $^{\circ}\text{C}$ , $\text{K}$
$\tau$ - длительность
$V$ - объем
$X_i$ - мольная доля

### Прочие сокращения

$A, B, \dots$ - коэффициенты уравнений
$a, b, c, \dots$ - параметры элементарных ячеек минералов
$hkl$ - кристаллографические символы граней
крист. - кристалл

## ВВЕДЕНИЕ

---

В последнее время отмечается повышенный интерес петрологов к проблеме участия азота в геологических процессах, что связано с накоплением большого количества данных по анализу флюидных включений в минералах (Kreulen, Shuiling, 1982; Долгов и др., 1984; Glassley et al., 1984) и составе вулканических газов (Соколов, 1966). При этом отмечается корреляция повышенных содержаний азота с восстановленными формами флюида, содержащими водород, метан, моноокись углерода (Kreulen, Shuiling, 1982; Кравцов, 1979; Лутц и др., 1976).

Необходимо выделить постоянное присутствие азота в природных алмазах, вплоть до 0.55 мас.% (Sellshop et al., 1980), и сосуществующих с ними минералах (Кравцов, 1979), определение азота в расплаве, захваченном ксенолитом в алмазоносных лампроитах (Рябчиков и др., 1986). Обращают на себя внимание определения аномально высоких содержаний азота в некоторых образцах глубинных пород (Лутц и др., 1976).

Имеющиеся материалы и геологические наблюдения однозначно свидетельствуют о глубинном происхождении источников азота и об их связи с восстановительными условиями среды. Поэтому актуальное значение приобретает экспериментальное изучение влияния азота на петрогенезис, где важнейшей задачей является определение условий и форм его существования и механизмов накопления.

Одной из возможных форм нахождения связанного азота в глубинных породах могут быть азотсодержащие кристаллические фазы. Это прежде всего нитриды и соединения на их основе. Если рассматривать метеоритное вещество в качестве аналога глубинного вещества Земли, то необходимо принять во внимание присутствие нитрида титана в энстатитовых ахондритах (Bannister, 1941; Ramdohr, 1973), нитрида хрома в железистых метеоритах (Buchwald, Scott,

1971), оксинитрида кремния (синоита) в ряде энстатитовых хондри-тов (Keil, Andersen, 1965; Mason, 1966). О существовании глубин-ного гипотетического минерала мариньякита - нитрида кремния - упоминал в своих работах В.И.Вернадский (1983).

Другими азотсодержащими кристаллическими фазами наряду с нитридами являются аммонийсодержащие алюмосиликаты, такие, как баддингтонит (Erd et al., 1964; Gulbransen, 1974; Loughnan, Roberts, 1983),  $\text{NH}_4$ -биотит (Itihara, Nomma, 1979; Itihara, Suwa, 1985),  $\text{NH}_4$ -иллит (Higashi, 1978). Среди них наиболее распростра-нен аммониевый аналог полевых шпатов - баддингтонит.

Еще одним возможным путем накопления азота в природных усло-виях может быть его растворение в расплавах, о чем свидетельству-ют работы по изучению этого процесса, выполненные в металлургии и материаловедении (Mulfinger, 1966; Sakka, 1986). Возможность реализации необходимых для фиксации азота в силикатных расплавах критериев, а именно: наличие газа либо его источников, восстано-вительной обстановки, высоких температур, по-видимому, вероятно и относится к области существования глубинных пород, ориентиро-вочно к базитам-гипербазитам. В связи с этим нами были проведены экспериментальные исследования растворимости азота в расплавах состава  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , моделирующих вышеупомянутые системы:

Для изучения возможности существования содержащих азот расп-лагов в области составов, близких к гранитам, были поставлены эксперименты по плавлению смеси баддингтонит+кварц.

Исследования в этой области знаний имеют важное прикладное значение. Как показали работы по изучению свойств содержащих азот - оксинитридных стекол в материаловедении, их применение имеет большие перспективы в электронике, оптике, а также при утили-зации ядерных отходов.

# І. РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА В РАСПЛАВАХ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

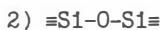
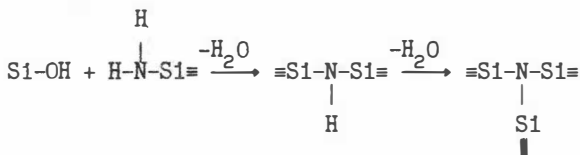
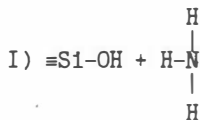
Известно, что физическое растворение молекулярного азота в силикатных расплавах не велико и лежит на уровне растворимости инертных газов, составляя величины порядка  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  % (Mulfinger, Meyer, 1963). Однако при изучении металлургических процессов исследователи фиксировали в силикатных шлаках содержания азота на уровне нескольких сотых долей процента (Чуйко, 1936). Отмечалось также влияние количества углерода в металле на уровень связывания азота в шлаке. Предполагалось возможное участие в процессе растворения азота цианамид кальция или нитридов других элементов, в том числе и кремния.

Шагом вперед явилось доказательство химической природы процесса растворения азота. Мулфингер с коллегами в серии работ показал, что величина растворимости этого газа в силикатных расплавах в восстановительных условиях по сравнению с окислительными может увеличиваться на пять порядков и достигать нескольких весовых процентов (Mulfinger, Meyer, 1963; Mulfinger, Franz, 1965; Mulfinger, 1966).

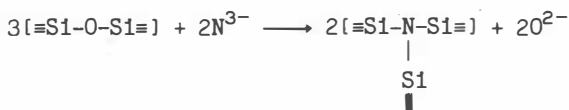
В качестве восстановителей в рассматриваемых опытах использованы углерод, моноокись углерода и водород. Кроме того, зафиксирована значительная величина растворимости азота при барботировании аммиака через расплав дисиликата натрия - 0.75 мас.%. Наибольшие содержания азота наблюдались при добавлении к расплаву нитрида кремния - 1.2 мас.%. При этом систематического исследования влияния типа восстановителя и источников азота на его растворимость не проводилось.

В случае растворения аммиака в инфракрасных спектрах стекол фиксировалось присутствие азот-водородных групп с линией поглощения в районе 3000 нм. Предполагалось образование  $[\text{NH}_2^-]$  либо  $[\text{NH}]$  групп по реакции взаимодействия аммиака, либо с гидроксильными группами (водосодержащий расплав), либо с  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  связями, что в более восстановительных условиях должно приводить к образованию нитридоподобных групп,  $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{Si}\equiv$ , по схеме:





Образование нитридоподобных групп в структуре расплава, по-видимому, происходило и при растворении в восстановительных условиях кристаллического нитрида кремния, для которого авторами была предложена следующая схема растворения:



Почти одновременно с работами Мулфингера в нашей стране металлургами проводились исследования растворимости азота в безжелезистых шлаках системы  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  пропусканием смесей азота с моноокисью углерода через расплав, помещенный в графитовый тигель. Было показано, что растворимость азота в шлаках зависит от его парциального давления в газовой смеси и от содержания в расплаве окиси кальция (Камышов и др., 1964). Это позволило предположить, что наиболее вероятным химическим агентом, определяющим растворимость азота в шлаках, является цианамид кальция. На основе результатов экспериментов было высказано предположение, что замене на азот подвергаются немостиковые кислороды структуры расплава, и процесс растворения идет следующим образом:



ИЛИ





Различие в подходе к объяснению механизма растворения азота и отсутствие достаточного количества данных по этому вопросу потребовали дальнейших исследований.

Дэвис и Михерали изучили растворимость азота в шлаках  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в присутствии углерода. Авторы показали зависимость растворимости азота от состава шлака. Однако в отличие от других исследователей они определили, что изменение содержания  $\text{CaO}$  или замена  $\text{CaO}$  на  $\text{MgO}$  не влияет на величину растворимости, которая напрямую определяется лишь содержанием в шлаке кремнезема (рис. I) (Davies, Miherali, 1971). С этой точки зрения, вероятно, замене на азот подвергается мостиковый кислород структуры расплава, связанный с двумя атомами кремния.

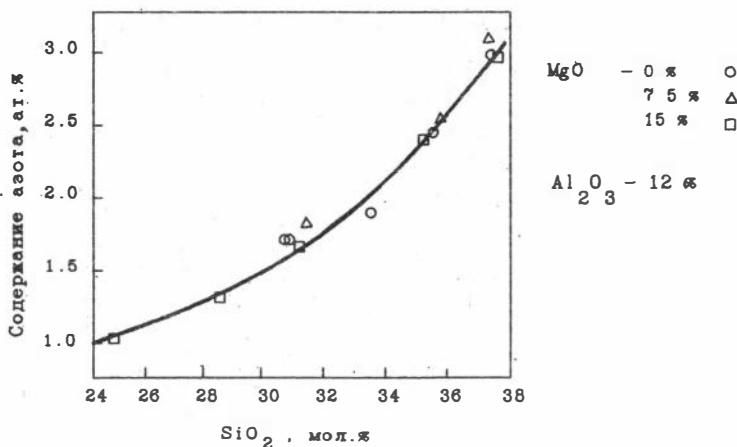
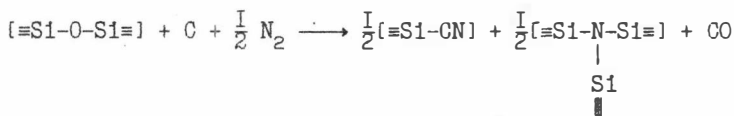


Рис. I. Содержание азота в шлаках состава:  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в зависимости от содержания кремнезема в присутствии углерода и газа, содержащего 50%  $\text{N}_2$ , 40%  $\text{CO}$ , 10%  $\text{Ar}$  (Davies, Miherali, 1971).

В качестве рабочей атмосферы в опытах были использованы газовые смеси, состоящие из азота, монооксида углерода и аргона. При изменении состава газовой смеси наблюдалась зависимость раствори-

мости не столько от абсолютного значения парциального давления азота, сколько от возрастания отношения  $P_{N_2}^{1/2}/P_{CO}$  (рис. 2), что соответствует константе равновесия в реакции растворения азота по следующей схеме:



и удовлетворяет экспериментально определенному факту зависимости растворимости от содержания  $SiO_2$ . Неоднозначность трактовки механизма растворения азота, зависимости растворимости от состава системы выдвинули необходимость изучения влияния на растворимость других параметров исследуемого процесса.

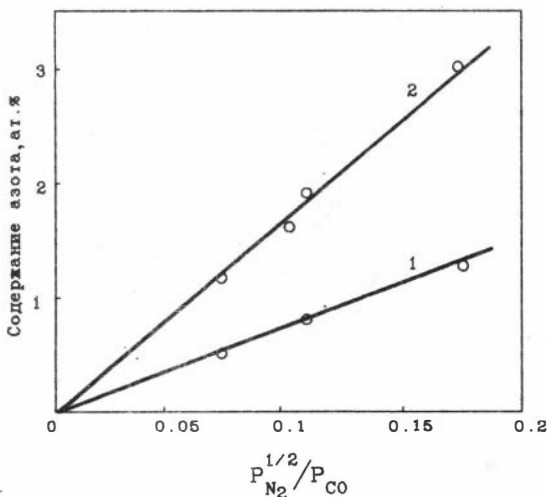


Рис. 2. Содержание азота в шлаке состава: 50 мас.%  $CaO$ , 38 мас.%  $SiO_2$ , 12 мас.%  $Al_2O_3$  в зависимости от состава газа в присутствии углерода (Davies, Miherali, 1971):

1 -  $T=1500^\circ C$ , 2 -  $T=1550^\circ C$ .

Данси и Янсен в 1976 году провели изучение растворимости азота в металлургических шлаках системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от времени азотирования, состава системы и выбора восстановителя (Dancy, Janssen, 1976) (табл. I). Эксперименты в данной области составов продемонстрировали растворимость азота в шлаках с углеродом от 0.18 до 2.51 мас.% N с наибольшими значениями в составах, богатых CaO и бедных  $\text{SiO}_2$ . На основании полученных результатов и термодинамического расчета возможных реакций, описывающих растворение азота, авторы пришли к выводу, что при высоком содержании CaO углерод принимает непосредственное участие в процессе растворения с образованием в структуре расплава иона  $\text{CN}^-$ . В то же время предполагалось, что увеличение содержания  $\text{CO}_2$  в окружающей расплав атмосфере и относительное уменьшение содержания CaO в расплаве должно приводить к прямому проникновению азота в силикатный каркас.

Таблица I

Содержание азота в шлаке в зависимости от времени азотирования (графитовый тигель) (Dancy, Janssen, 1976)

Шлак, мас.% $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	Т, °С	Содержание N, мас.%			
		5 ч	18 ч	24 ч	30 ч
40 - 40 - 20	1550	0.18	0.42	0.39	0.68
50 - 10 - 40	1550	1.56	2.30	2.51	2.39
50 - 10 - 40	1450	0.33	1.12	1.54	--

Данси и Янсен провели опыты по растворимости азота в силикатных расплавах с применением таких восстановителей, как кремний и алюминий, а также карбид кальция и нитрид кремния. Последний, сам по себе является еще и источником азота. Такие эксперименты в отсутствие углерода показали значительную растворимость азота - до 2.9 мас.% при использовании в качестве восстановителя металлического кремния, до 1.22 мас.% - Al, до 0.67 мас.% -  $\text{CaC}_2$ , что зна-

чительно ниже, чем при введении в исходную шихту  $Si_3N_4$ , где было фиксировано содержание 3.92 мас.% N. Поскольку насыщение расплава азотом в последнем случае происходит заметно быстрее, чем в опытах с углеродом (содержание азота после пятичасовой выдержки оставалось почти таким же, как и после двух часов плавления), вероятно, имеет место совершенно иной механизм растворения азота. Однако общая тенденция зависимости растворимости от состава шихты, наблюдавшаяся в присутствии графита, сохраняется.

Любая из предложенных схем растворения азота в силикатном расплаве вряд ли адекватно отражает этот процесс, представляя собой некоторое его суммарное выражение. Являясь, по сути, окислительно-восстановительными реакциями, эти схемы, однако, не учитывают возможное изменение валентности кремния. В то же время известно, что в условиях высоких температур кремнезем восстанавливается углеродом или CO до газообразного SiO, а в некоторых случаях до металлического кремния (Кайгородский, Дегтярева, 1963). Появление в присутствии углерода монооксида кремния отмечается в металлургических процессах (Есин, Гельд, 1966). Девис и Михерали отмечали образование в своих опытах продуктов газотранспортных реакций в виде налетов в холодных частях реакционной трубы и на внутренних поверхностях тиглей. Появление таких налетов связывалось с взаимодействием шлака и углерода в процессе плавления с образованием газообразного SiO:



Более поздние исследования показали, что восстановление кремнезема должно протекать через газовую фазу (Ozturk, Fruehan, 1985):

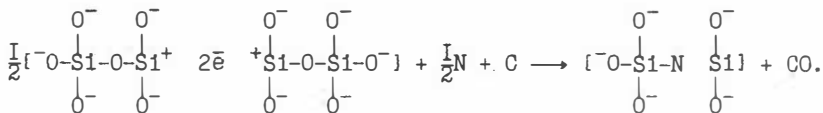


причем образующаяся двуокись углерода вовлекается в реакцию со свободным углеродом, вновь генерируя CO:



Констатируя образование при плавлении силикатного вещества в восстановительных условиях монооксида кремния, следует отметить, что при низкой fugitivity кислорода стеклообразный кремнезем проявляет нестехиометрию в форме кислородного дефицита (Weyl, Marboe, 1964), это эквивалентно растворению SiO в  $SiO_2$ . При чем атом кислорода в структуре расплава может замещаться электронной парой, давая  $SiO_{2-x} \cdot (2\bar{e})_x$  группы. Девис и Михерали использовали

эти данные с тем, чтобы представить еще один возможный механизм растворения азота в восстановительных условиях для расплавов, богатых кремнеземом. Предполагается, что образующиеся дефекты структуры могут вступать в реакцию с азотом, утилизируя электронные пары:



Влияние окислительно-восстановительной обстановки, выбор восстановителя сказывается на механизме растворения и на уровне растворимости азота. С этой точки зрения применение в качестве источников азота нитридов потребовало рассмотрения их участия в окислительно-восстановительных равновесиях. Леман в своем обзоре, посвященном оксинитридным стеклам, подчеркивает необходимость учета стабильности выбираемого состава по отношению к используемым нитридам (Loehman, 1983). Приводя график зависимости  $\Delta G_T^0$  реакций окисления от температуры (рис. 3), автор отмечает, что положение реакций на схеме определяет поведение компонентов системы, их окислительно-восстановительные тенденции. Если реакции окисления металлов лежат выше реакции окисления нитрида кремния, то он должен окисляться соответствующими оксидами ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ). В случае, когда реакции окисления металлов лежат выше реакции окисления  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , оксиды этих металлов в смесях с нитридом не должны приводить к его разложению (см. рис. 3, Mg, Al, Ca). Однако даже для вполне стабильных составов, например  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , потери азота обычно составляют порядка 70% от теоретического, рассчитываемого по количеству вводимого нитрида кремния (рис. 4) (Sakka, 1983). Использование же оксидов щелочных металлов, титана в качестве компонентов оксинитридных стекол на практике приводит к значительным потерям азота и образованию пенистых масс стекла (Brinker, 1982).

Высокие содержания азота в стеклах, образующихся при добавлении нитрида кремния к силикатному расплаву, сделали этот метод получения оксинитридных стекол наиболее распространенным. В качестве источника азота вместе с нитридом кремния стали использовать и другие нитриды: алюминия, бора, кальция, магния (Frischat, Schrimpf, 1980; Loehman, 1983; Sakka, 1986).

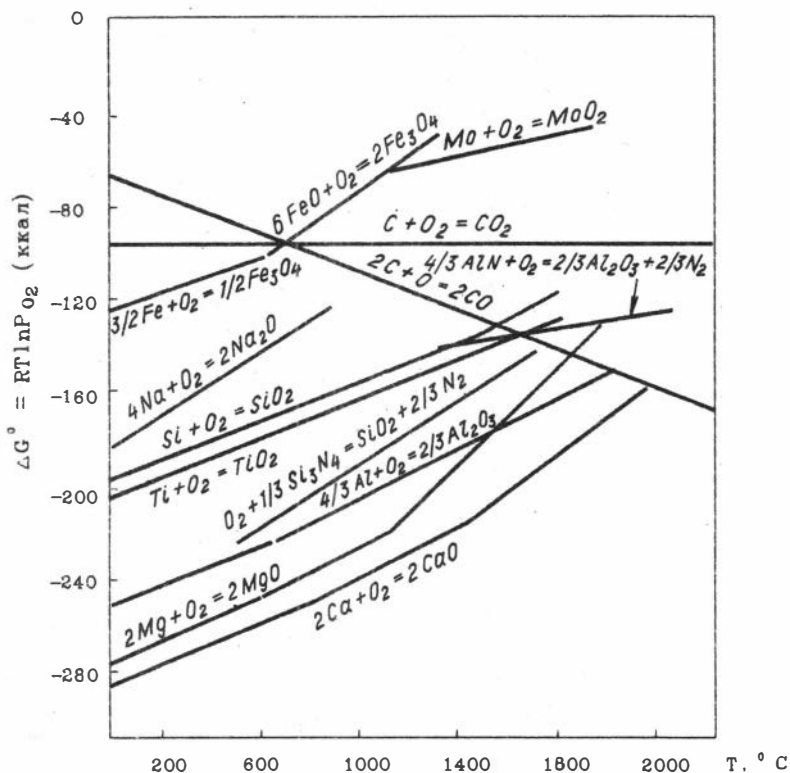


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса от температуры для некоторых реакций окисления (Loehman, 1983).

Изучение оксинитридных стекол продемонстрировало резкое изменение свойств, связанных со структурным положением азота, что потребовало проведения детальных структурных исследований.

Шримпф и Фришат рассчитали модуль упругости стекол состава Na-Ca-Si-O-N, используя метод Макишима и Маккензи (Makishima, Mackenzie, 1973) для трех различных вариантов структурных мотивов, образующихся при растворении нитрида кремния:

1)  $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{Si}\equiv$  , 2)  $\equiv\text{Si}-\text{N}^{2-}$  , 3)  $\equiv\text{Si}-\text{N}^- - \text{Si}\equiv$  .



Экспериментальные значения модуля упругости совпали с рассчитанными по схеме I , т.е. подтвердили образование нитридоподобных группировок в оксинитридном расплаве.

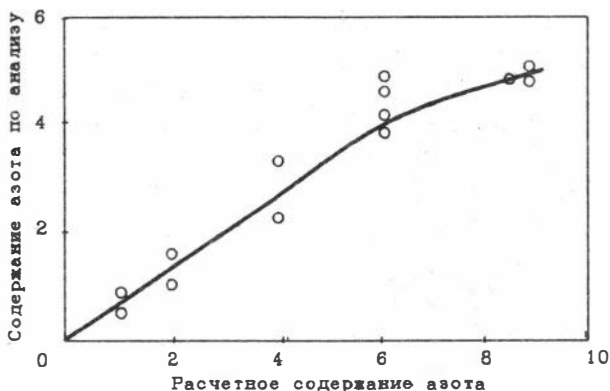


Рис. 4. Отклонение проанализированного содержания азота в стеклах от расчетного (Sakka et al., 1983).

В инфракрасных спектрах оксинитридных стекол с ростом содержания азота отмечается сдвиг линии поглощения на  $1055 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей связям  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , в сторону меньших величин волновых чисел, приближаясь к линии поглощения связи  $\text{Si}-\text{N}$  в нитриде кремния (рис. 5) (Schrimpf, Frischat, 1983).

Исследования оксинитридных стекол методом фотоэлектронной спектроскопии показали, что энергия связи фотоэлектронной линии  $\text{N}_{1,2}$  близка к таковой у кристаллического нитрида кремния (Loedecke, 1980), в структуре которого каждый атом азота связывает три тетраэдра  $\text{SiN}_4$  (Jack, 1976).

Приведенные данные доказывают, что в структуре оксинитридных

стеклол атомы азота действительно формируют нитридоподобные группировки, в которых соединяют три атома кремния, причем замене на азот подвергаются мостиковые кислороды структуры расплава (Mulfinger, Franz, 1965):

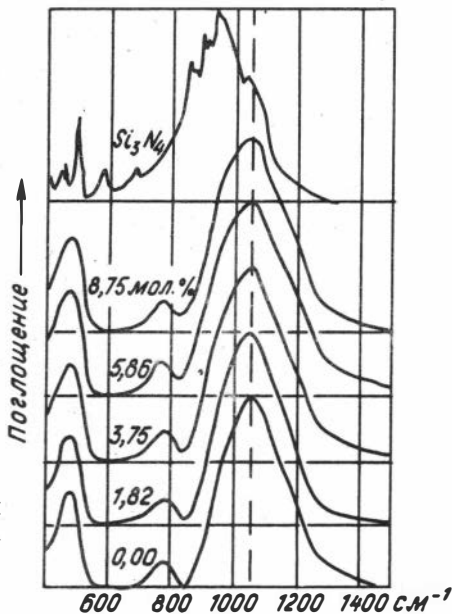
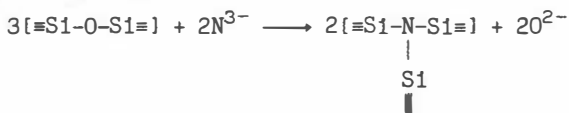


Рис. 5. Инфракрасные спектры поглощения оксинитридных стекол состава Na-Ca-Si-O-N (Schrimpf, Frischat, 1983).

Такая структурная перестройка, при которой один атом азота образует связи с тремя атомами кремния вместо двух, в случае кислорода должна сопровождаться уплотнением структуры. Это подтверждается ростом плотности стекол с увеличением содержания в них азота (рис. 6). В системе Ca-Al-Si-O-N плотность стекол возрастает от 2.78 до 2.90 г/см<sup>3</sup> при введении 5 мас.% N (Sakka et al., 1983). Заметно меняются и другие важные физические свойства. Показатель преломления оксинитридных стекол состава Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> возрастает



от 1.515 до 1.550 при введении 5.8 ат. % N (Sakka, 1986). Вязкость расплавов этого же состава при температуре 1250°C возрастает от  $1.95 \times 10^3$  до  $4.47 \times 10^4$  Па при растворении в расплаве 8.5 ат. % N (Frischat, Schrimpf, 1980). С ростом содержания азота в стеклах увеличивается температура размягчения и температура стеклования (рис. 7) (Sakka, 1986). Изменения претерпевают и механические свойства стекол: возрастает микротвердость, прочность на излом, модуль упругости, устойчивость в агрессивных химических средах, электрическое сопротивление (Coon et al., 1983; Sakka, 1986; Elmer, Norberg, 1967). Характерно также окрашивание содержащих азот стекол в серые или серовато-коричневые тона (Sakka, 1986). Все это делает оксинитридные стекла перспективными для использования во многих областях материаловедения, в частности в электронике, оптике, при утилизации ядерных отходов.

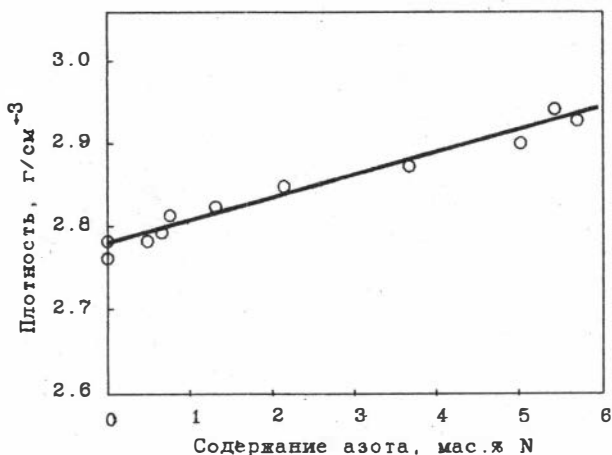


Рис. 6. Зависимость плотности стекол от содержания в них азота (Sakka et al., 1983).

Хотя проблема растворимости азота в силикатных расплавах является достаточно изученной, тем не менее она не затрагивает составов, важных с точки зрения геологии. Экспериментальные работы в этой области касались лишь влияния содержащего азот флюида на

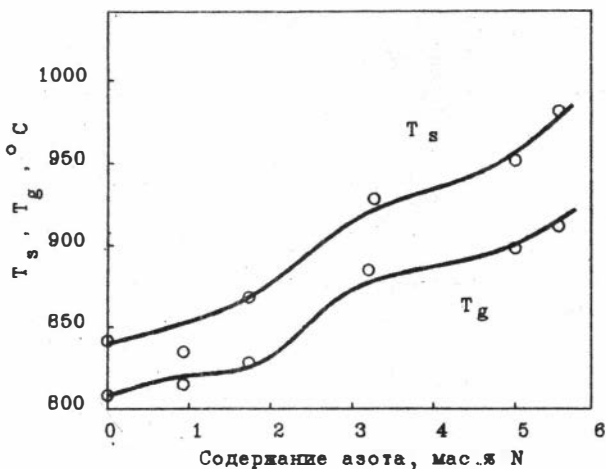


Рис. 7. Зависимость температуры стеклования ( $T_g$ ) и температуры размягчения ( $T_s$ ) стекол от содержания в них азота (Sakka, 1986).

температуру плавления расплавов, моделирующих природные системы (Wyllie, Tattle, 1961; Kesson, Holloway, 1974). Ввиду присутствия значительных количеств воды в рассматриваемых системах ни о какой растворимости азота говорить не приходится, хотя возможность растворения значительных количеств азота в таких составах в восстановительных условиях более чем вероятна. Изучение этого процесса в новой области знаний ставит вопрос о возможном существовании содержащих азот расплавов в реальных геологических условиях.

## 2. АММОНИЙСОДЕРЖАЩИИ ПОЛЕВОЙ ШПАТ - ВОЗМОЖНЫЙ ИСТОЧНИК АЗОТА ДЛЯ РАСПЛАВА

Наряду с известной и не вызывающей сомнения формой нахождения азота в природных условиях - присутствием его в газообразном виде во флюиде - необходимо рассмотреть возможность участия в процессах накопления и перераспределения азота нитридов и аммонийсодержащих силикатов. И если нитриды представляются гипотетическими фазами с известными свойствами, и проблема их участия в природных процессах требует специального изучения, то аммонийные силикаты, напротив, давно известны в природе, однако большинство их свойств и условий образования находится еще в процессе определения. Среди них наибольший интерес представляет аммонийсодержащий полевой шпат - баддингтонит.

Природный баддингтонит был впервые найден в 1964 году в отложениях месторождения "Sulfur Bank" в Калифорнии в виде псевдоморфоз по плагиоклазу в андезитовых породах, подвергшихся гидротермальной обработке растворами с высоким содержанием аммония (Erd et al., 1964). Химический, термогравиметрический, рентгеноструктурный анализы и инфракрасная спектроскопия показали, что баддингтонит является водно-аммонийным аналогом полевого шпата с формулой  $\text{NH}_4\text{AlSi}_3\text{O}_8 \times \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Было также установлено, что минерал относится к моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки:  $a=8.571 \text{ \AA}$ ;  $b=13.032 \text{ \AA}$ ;  $c=7.187 \text{ \AA}$ ;  $\beta=112^\circ 44'$  и объемом ячейки -  $740.42 \text{ \AA}^3$ . Хотя найденный минерал содержал воду, его структура, физические и оптические свойства оказались близки к санидину и ортоклазу.

Позднее баддингтонит был также обнаружен на месторождении "Phosporia Formation" (штат Айдахо, США), где он слагает до 50% первичной породы, встречаясь в ассоциации с альбитом, иллитом и монтмориллонитом (Gulbrandsen, 1974). Предполагалось, что баддингтонит образуется как продукт диагенеза по вулканическому стеклу.

В 1982 году этот минерал был найден на Кондорском месторождении в Австралии. Он составляет здесь до 16% (в среднем 10%) верхней части битуминозных пластов мощностью 600 м и находится в ассоциации с преобладающим монтмориллонитом, сидеритом, кварцем и

Химический анализ баддингтонита, мас. %

Компонент	1	2
SiO <sub>2</sub>	63.80	67.97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.16	18.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.88	0.42
TiO <sub>2</sub>	0.99	---
Mg	0.21	0.14
CaO	0.04	0.31
BaO	0.26	---
Na <sub>2</sub> O	0.06	0.04
K <sub>2</sub> O	0.62	1.03
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	7.95	7.92
S	1.59	---
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	3.28	3.31
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.88	0.83
Сумма	100.69	99.99

Примечание: 1- месторождение "Sulfur Bank" (Erd et al., 1964); 2- месторождение "Condor" (Loughnan, Roberts, 1983).

происходит быстрая потеря NH<sub>3</sub> и остатков воды, однако до 500°C в рентгеновских спектрах образцов заметных изменений не наблюдалось. Выше 500°C происходит уменьшение интенсивностей и уширение линий на рентгенограммах, но, хотя потери вещества прекращаются выше 625°C, следы рефлексов, отвечающих структуре полевого шпата, наблюдались до 750°C. Это, возможно, было связано с небольшим количеством калия в структуре баддингтонита. Анализируя условия происхождения минерала, авторы пришли к выводу, что баддингтонит образуется в обогащенной аммонием обстановке на значительной глубине. При этом исходное вещество, послужившее появлению минерала, определено не было.

В 1988 году Соломон и Россман определили наличие иона аммония в щелочных полевых шпатах из пегматитов месторождения "Black

второстепенными: иллитом, каолинитом, кристобалитом (Loughnan, Roberts, 1983). Приведенные в работе данные рентгеноструктурного, химического анализа (табл. 2) и ИК- спектроскопии баддингтонита (рис. 8) в сравнении с данными предыдущих исследователей продемонстрировали сходство состава и структурных характеристик минерала. Термогравиметрический анализ баддингтонита показал, что основные потери воды происходят между 200 и 370°C (рис. 9). В рентгенограммах образцов, прогретых в этом интервале температур, не наблюдалось никаких изменений по сравнению с исходным веществом, что позволило предположить цеолитный характер воды в минерале. Между 370 и 625°C

Hills" (штат Южная Дакота, США) (Solomon, Rossman, 1988), и хотя степень замещения щелочных катионов на ион аммония была не велика (0.7 мол.%  $\text{NH}_4^+$  от общего количества  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ ), обращает на себя внимание широкое распространение аммонийсодержащих полевых шпатов в этом районе.

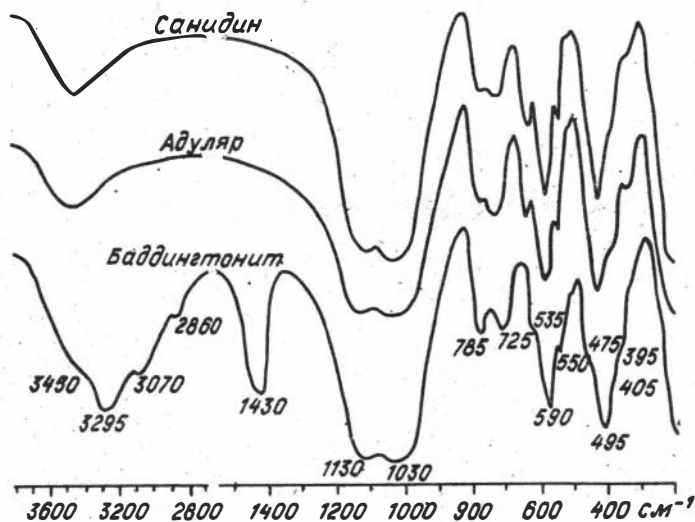
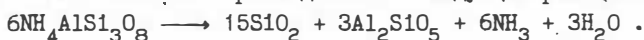


Рис. 8. Инфракрасные спектры поглощения санидина, адуляра и баддингтонита (Loughnan, Roberts, 1983).

Почти одновременно с первой находкой природного баддингтонита были сделаны попытки экспериментального получения этого минерала. Баркер исследовал поведение щелочных полевых шпатов состава альбит-ортоклаз в расплаве и растворе хлорида аммония при температурах 500–700°C и общем давлении 200 МПа (Barker, 1964). В безводных опытах предполагалась следующая ионообменная реакция:



Но в опытах с длительностью более чем 24 часа при 700°C и 120 часов при 600°C первоначально образовавшийся баддингтонит становился метастабильным и распадался по следующей реакции:



В то же время эксперименты в растворе хлорида аммония позволили получить устойчивый баддингтонит с различной степенью замещения исходного полевого шпата (продолжительность опытов 72 часа при температурах от 540 до 700°C). Предполагалось, что большую роль в стабилизации минерала играет вода. То же подтверждается составами природных баддингтонитов.

Автором было зафиксировано, что натрий легче замещается на аммоний, чем калий в щелочных полевых шпатах, содержащих оба эти катиона. При этом натрий удаляется практически полностью. Отмечалось, что крайние члены ряда альбит-ортоклаз почти не подвержены обмену на аммоний.

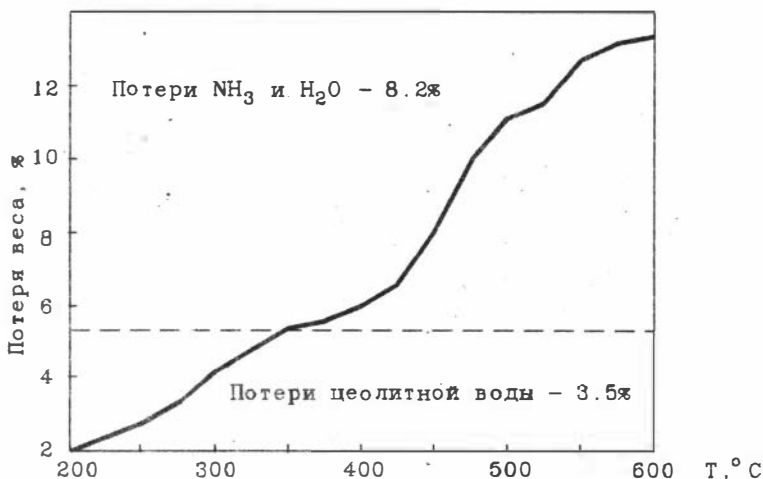


Рис. 9. Термогравиметрическая кривая баддингтонита (месторождение "Condor") (Loughnan, Roberts, 1983).

В 1976 году Халлам и Югстер исследовали устойчивость аммонийных силикатов, в том числе и баддингтонита, в зависимости от парциального давления аммиака во флюиде при различных температурах и давлении 200 МПа (Hallam, Eugster, 1976). Для изучения равновесия между баддингтонитом, аммонийным мусковитом, силлиманитом и кварцем впервые был использован внутренний азотный буфер

(смесь Cr и CrN) в комбинации с внешними никель-бунзенитовым и графит-метановым буферами. Проведенные эксперименты и расчеты стабильности аммонийсодержащих минералов во флюиде показали, что устойчивость баддингтонита при температурах выше 600°C возможна лишь при достаточно высокой фугитивности аммиака ( $f(\text{NH}_3) > 10^{-9}$  Па). Реакция разложения баддингтонита на силлиманит и кварц при использовании внешнего графит-метанового буфера начинается при температурах выше 670°C, а при использовании внешнего никель-бунзенитового буфера уже выше 645°C. В атмосфере чистого аммиака устойчивость баддингтонита ограничивается температурой порядка 700°C (рис. 10).

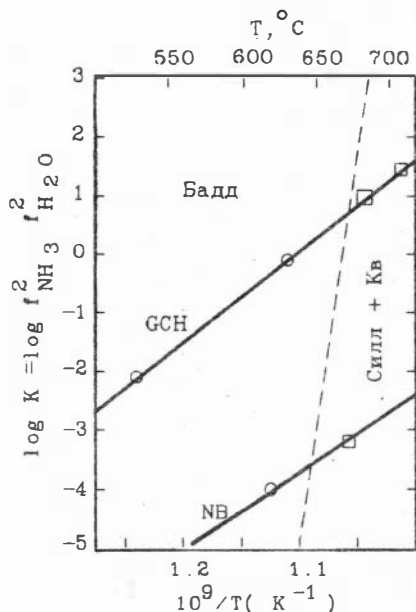


Рис. 10. Зависимость константы равновесия от температуры для реакции разложения баддингтонита,  $P=200$  МПа (GCH - графит-метановый, NB - никель-бунзенитовый буферы) (Hallam, Eugster, 1976).

Приведенные экспериментальные исследования условий образования и устойчивости баддингтонита показали необходимость наличия высоких содержаний аммиака во флюиде, что вряд ли реализуемо в обычных условиях земной коры (Hallam, Eugster, 1976). С этим вы-

водом стыкуется представление о мантийном происхождении азотсодержащих флюидов при глубинном метаморфизме (Kreulen, Shuiling, 1976). Устойчивость баддингтонита при высоких параметрах ставит вопрос о возможности его плавления до разложения в обогащенном азотом флюиде на контакте с фазами, образующими с ним низкотемпературную эвтектику.



#### Стекло как модель расплава

Основным методическим подходом в области исследования высокотемпературных силикатных и алюмосиликатных жидкостей- расплавов является представление о соответствии строения расплава и закаленного из него стекла. Наибольшая часть данных по структуре петрологически важных расплавов получена именно на основе изучения соответствующих стекол (Mysen et al., 1980, 1982; Taylor, Brown, 1979). Число работ, представляющих прямую информацию о строении расплавов, весьма ограничено ввиду значительной технической сложности таких исследований (Sweet, White, 1969; Sharma et al., 1978; Seifert et al., 1981).

Ряд авторов высказывают сомнения в обоснованности вышеизложенного подхода. Отмечается, что стекла и расплавы не идентичны в некоторых важных структурных особенностях из-за заметного изменения их физических свойств при температуре стеклования, таких, как удельная теплоемкость и коэффициент термического расширения (Кармайкл, 1983). Однако прямые спектроскопические исследования структур высокотемпературных жидкостей показали полное сходство в строении расплавов и соответствующих стекол. Характерно лишь незначительное изменение углов и длин связей с ростом температуры (Seifert et al., 1981).

Вместе с тем известно, что структура стекла находится в зависимости от его термической истории: наивысшей температуры разогрева расплава, ее превышением над температурой ликвидуса, скоростью охлаждения (Фельц, 1986). Исходя из этого, структура стекла, определяемая в большинстве исследований, вероятнее всего, соответствует структуре переохлажденной жидкости (расплав между температурой стеклования и температурой ликвидуса), находящейся при, или близко к температуре стеклования. Из тех же фактов следует, что чем меньше перегрев расплава над температурой ликвидуса и чем выше скорость его охлаждения, тем более идентичными должны быть структурные характеристики стекла и расплава.

В любом случае, основываясь на результатах экспериментальных

работ по сравнению структур стекол и расплавов, мы можем принять стекло за достаточно надежную модель изучаемого расплава, а используя вышеперечисленные методические приемы, практически ликвидировать возражения противников модельного подхода в этом вопросе.

Система  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Исходные вещества

Для работы в данной системе были взяты пять различных составов, моделирующих природные основные-ультраосновные расплавы (табл. 3). Приближение к составу базальта по содержанию  $\text{SiO}_2$  достигается добавлением к исходной шихте нитрида кремния. Выбор компонентов системы определялся следующими условиями: во-первых, их устойчивостью по отношению к углероду при повышенных температурах, во-вторых, стабильностью системы по отношению к нитриду

Таблица 3

Состав исходных гелей (мас.%)

Код	CaO	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
П	5	43	8	44
Б	10	30	15	45
М	15	25	10	50
Ш	15	25	20	40
Е	16	8	29	47

кремния. Использование в этом случае катионов щелочных металлов в качестве компонентов системы приведет к значительной их потере за счет испарения при взаимодействии с углеродом и нитридом кремния (Loehman, 1983). И хотя  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2$  также взаимодействуют с

углеродом с образованием газообразных продуктов, потери этих компонентов по сравнению с  $\text{Na}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{O}$  должны быть менее значительны. Наличие в системе катионов железа в условиях экспериментов приводит к их восстановлению до металлического состояния и появлению силицидов (Шведенков и др., 1989), что затрудняет обработку результатов.

Метод приготовления исходных составов представляет собой модификацию метода, описанного Р.Роем (Roy, 1956). Суть его заключается в равномерном распределении азотно-кислых солей металлов приготавливаемого состава при осаждении коллоидного кремнезема и последующей его сушки. Сушка геля проходила в муфельной печи при постоянном повышении температуры до  $700^\circ\text{C}$  с выдержкой при данной температуре 48 часов. При этом разлагаются остатки нитратов и происходит полное обезвоживание геля (Шведенков, Шведенкова, 1982).

Опыты по растворимости азота проводились либо напрямую с исходным гелем, либо с предварительно выплавленным из геля стеклом ( $T=1500-1600^\circ\text{C}$ ). Заметных различий в результатах при этом не наблюдалось. Использование геля лишь несколько снижает температуру плавления смеси.

В экспериментах применялось два способа введения азота в расплав: растворение газообразного азота в расплавах в присутствии 2-3 мас.% углерода и введение в исходную шихту в качестве источника азота тонко измельченного нитрида кремния. Плавление проходило при температурах  $1500-1600^\circ\text{C}$ . Длительность выдержки выше температуры плавления составляла 20 - 120 мин.

В опытах по растворимости нитрида кремния были взяты образцы следующих составов (мас. %):

	1	2
$\text{Si}_3\text{N}_4$	96.9	94.1
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2.8	5.8
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.3	0.1

Важной задачей при проведении экспериментов являлась очистка используемых газов, схема которой представлена на рис. II. Первоначально газ, подаваемый из баллона, очищался от воды, проходя через емкость с силикагелем, и затем поступал в емкость с катализатором NiCr, обеспечивающим высокую степень очистки по кислороду порядка 0.003%. Проходя через следующую емкость с молеку-

лярным ситом Na-X, газ очищался от остатков воды и других приме-  
сей и затем поступал в рабочее пространство печи. В ряде опытов  
на выходе из системы очистки устанавливалась печь с разогретой до  
600°C медью, что обеспечивало минимальное содержание кислорода в  
газе на уровне  $f(O_2) = 10^{-19}$  Па (Norton, 1955).

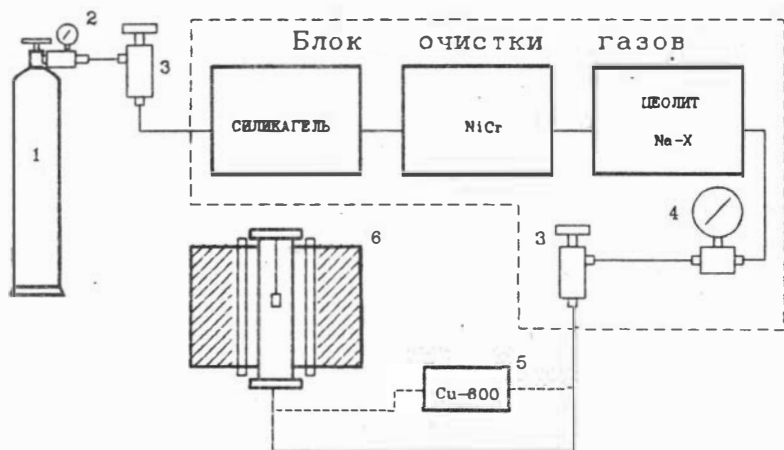


Рис. II. Схема очистки газов: I – баллон с газом, 2 – редуктор, 3 – игольчатые вентили, 4 – манометр; печи: 5 – с активированной медью, 6 – для проведения экспериментов.

При выборе материала контейнера для опытов по плавлению в восстановительной обстановке необходимо учитывать термическую устойчивость материала и его стабильность по отношению к расплаву. Этим требованиям могут удовлетворять либо тугоплавкие металлы, которые кроме того достаточно инертны по отношению к силикатному расплаву, либо углерод, использование которого хотя и ведет к взаимодействию с расплавом, но обеспечивает дополнительное буферирование системы по кислороду. При температурах опытов (1400–1550°C) графитовый буфер обеспечивает фугитивность кислорода на уровне  $10^{-16} - 10^{-17}$  Па (French, Eugster, 1965). Использование традиционной керамики из корунда и MgO приводит к частичному растворению материала контейнера в расплаве. Та же причина ограничи-

вает применение контейнеров из нитрида бора (Loehman, 1983).

Исходя из вышеперечисленных соображений, в опытах использовались контейнеры из молибдена и стеклоуглерода.

### Аппаратура

Для создания необходимой температуры и стационарной защитной атмосферы в работе применялись два типа оригинально сконструированных нагревательных устройств. Первое представляет собой печь с нагревателем из хромит-лантановых стержней, позволяющих без создания внешней защитной атмосферы достигать рабочей температуры до  $1700^{\circ}\text{C}$ . Использовалась вертикальная компоновка печи с шестью стержнями. Внутреннее рабочее пространство печи представляет собой трубу из вакуумно-плотной корундовой керамики с заглушками, обеспечивающими поступление - выход газа и изоляцию от внешней атмосферы (рис. 12). Время разогрева от комнатной тем-

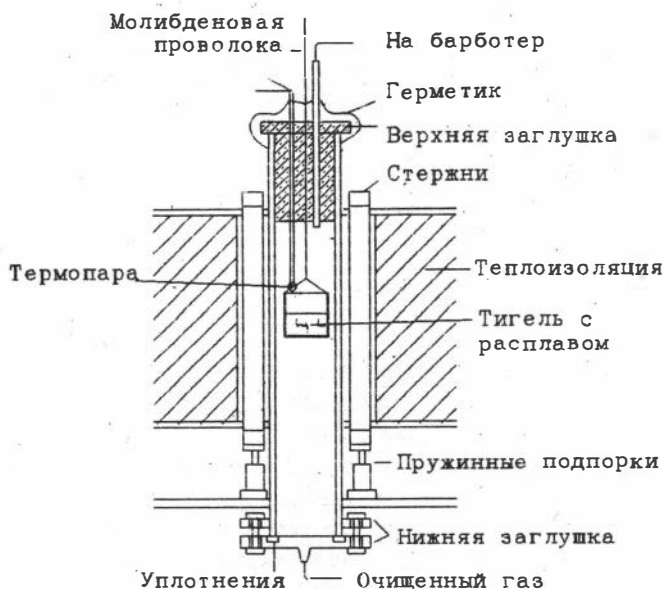


Рис. 12. Схема печи с нагревателем из хромита лантана.

пературы до температуры опыта (1450–1600°C) в этом случае составляло 5–6 часов. Контроль температуры осуществлялся термопарой ПР 6/30, помещенной над тиглем. К измеренной величине прибавлялась определенная в ходе опытов поправка +10°C, связанная с положением термопары.

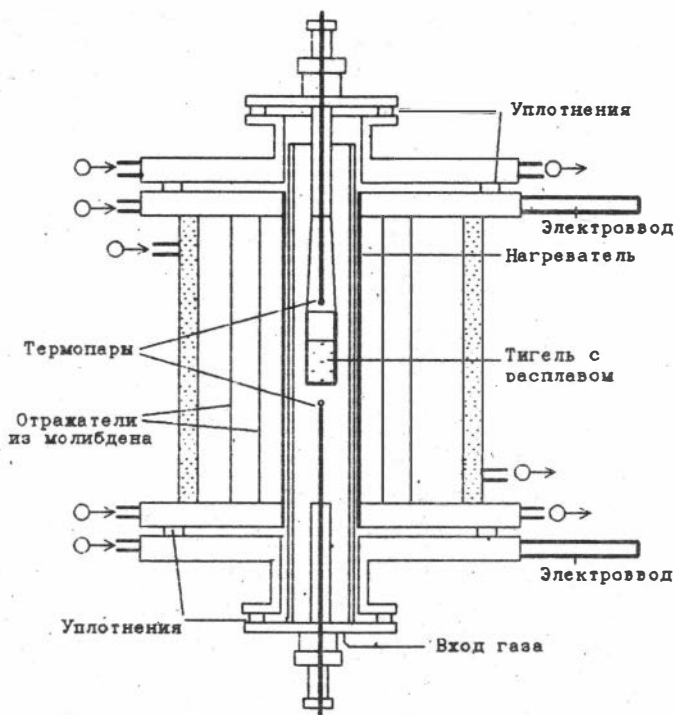
На вход рабочего пространства печи подавался очищенный газ. На выходе газа устанавливался барботер, что обеспечивало избыточное давление, равное высоте водяного столба (100 мм).

Тигель с исходным веществом подвешивался на молибденовой проволоке к верхней заглушке. Первоначально быстрое охлаждение расплава достигалось извлечением расплава из печи на воздух. При этом было замечено окисление образца, которое вело к потерям азота из остывающего расплава. В дальнейшем его охлаждение достигалось без разгерметизации рабочего пространства путем быстрого опускания тигля к нижней заглушке. В обоих случаях скорость закалки составляла порядка 200 град/мин.

Второй тип нагревательного устройства представляет собой печь с нагревателем из молибдена с герметичным рабочим пространством и защитной гелиевой атмосферой (рис. 13). В данном случае в качестве контейнера использовались молибденовые тигли. Скорость нагрева от комнатной температуры до температуры опыта составляла 40–50 мин. Контроль температуры обеспечивался термопарами ПР 6/30, расположенными сверху и снизу от тигля. Закалка осуществлялась при отключении печи в токе гелия со скоростью 250 град/мин.

Часть опытов по растворимости азота в расплавах проводилась в присутствии 2–3 мас.% углерода в токе азота, другая – с использованием в качестве источника азота тонко измельченного нитрида кремния.

Длительность опытов по плавлению определялась несколькими условиями. При использовании стеклогуглеродных тиглей она не должна быть очень большой из-за потерь вещества в результате взаимодействия материала тигля с расплавом. В то же время необходимо учитывать временную зависимость растворимости азота и полноту растворения нитрида кремния. Увеличение времени плавления к тому же позволяет достигать большей однородности стекол (Фельц, 1986). Нельзя, однако, не принимать во внимание существующие аппаратурные возможности, которые ограничивают время выдержки при высоких параметрах опытов (табл. 4).



○→ Вход и выход воды из системы охлаждения

Рис. 13. Схема печи с нагревателем из молибдена.

Эксперименты при высоких давлениях выполнены на аппарате типа поршень-цилиндр, конструкция которого дана в работе А.А.Годовикова с соавторами (1971). В опытах использовалась нагревательная ячейка, конструктивно подобная описанной Мирвалдом, где в качестве среды, передающей давление, применялся прокаленный хлорид натрия (Mirvald et al, 1975).

Смесь порошков стекла и нитрида кремния помещалась в платиновую ампулу (диаметр-5,8 мм, высота - 5 мм). После этого ампула заваривалась, а затем помещалась в центральной части графитового нагревателя, от которого изолировалась отожженной тальковой втулкой. Контроль температуры осуществлялся ВРТ-3 (термопа-

Таблица 4

Условия экспериментов по растворимости азота при атмосферном давлении

Исходный состав	$Si_3N_4$ в исх. шихте, мас. %	Газовая среда	Закалка	Материал контейнера	T, °C	$\tau$ , мин
Стекло Б	3	Гелий	Гелий	Молибден	1560	20
Стекло Б	10	Азот	Воздух	Стекло-углерод	1500	60
Гель Б	10.5	Гелий	Гелий	Молибден	1500	10
Стекло Б	15	---"	---"	--- " ---	1560	20
Гель П	5	---"	---"	--- " ---	1550	10
Стекло П	11	Азот	Воздух	Стекло-углерод	1500	60
Стекло Е	5	Гелий	Гелий	Молибден	1470	10
Стекло Е	10	Азот	Воздух	Стекло-углерод	1470	40
Стекло Е	10	Гелий	Гелий	Молибден	1470	10
Стекло Е	20	Азот	Воздух	Стекло-углерод	1500	60
Гель Е	---	---"	---"	--- " ---	1560	10
Гель Е	---	---"	---"	--- " ---	1550	30
Гель Е	---	---"	---"	--- " ---	1500	30
Гель М	3	---"	Азот	--- " ---	1560	180
Гель Ш	8	---"	---"	--- " ---	1570	180



ра ПР 6/30). Давление калибровали "вхслодную" по изменению электросопротивления  $V_{I-II}$  (2.55 ГПа) (Hall, 1971). Условия экспериментов при повышенных давлениях приведены в табл. 5.

Таблица 5

Условия экспериментов по растворимости азота при повышенном давлении

Исходный состав	$Si_3N_4$ в исходной шихте, мас. %	T, °C	P, ГПа	$\tau$ , мин	Результат
Стекло Б	10	1550	2,5	40	Стекло + оливин
Стекло Е	10	1550	3,0	30	-- " --
Стекло Е	5	1550	2,5	30	-- " --

#### Система баддингтонит-кварц

Эксперименты в этой системе методически и аппаратурно принципиально отличаются от описанных для базит-ультрабазитовых систем. Все опыты по синтезу и устойчивости баддингтонита проводились при высоком давлении по ампульной методике, где средой, передающей давление, являлась вода. Для проведения экспериментов с участием баддингтонита необходимо обеспечить его синтез. Задача воспроизводимости опытов и достаточного выхода продукта потребовала значительных усилий, несмотря на имеющиеся данные предыдущих исследователей.

В качестве исходного вещества для синтеза баддингтонита использовался синтетический полевой шпат ряда альбит-ортоклаз, полученный из высушенного геля соответствующего состава в автоклавах при температуре  $700^{\circ}C$  и давлении 200 МПа. Расчет давления в автоклавах производился по коэффициенту заполнения из таблиц

Кеннеди и Холсера (1969). Продолжительность опытов составляла один час.

Опыты по синтезу баддингтонита проводились под давлением 150–200 МПа в интервале температур 500–560°C (табл. 6) на установках высокого давления с внешним нагревом "УВД-1000" (рис. 14), подробно описанных Г.Ю.Шведенковым с соавторами (1975). Точность измерения температуры составляла  $\pm 5^\circ\text{C}$ , давления –  $\pm 2$  МПа.

Таблица 6

Условия экспериментов по синтезу баддингтонита

Исходное вещество	Среда	T, °C	P, МПа	$\tau$ , ч	Результат
Аб <sub>100</sub>	NH <sub>4</sub> Cl+H <sub>2</sub> O	550	200	20	Аб <sub>100</sub> + NH <sub>4</sub> -Му
Аб <sub>95</sub> Op <sub>5</sub>	---"	550	150	70	Бадд + NH <sub>4</sub> -Му
Аб <sub>80</sub> Op <sub>20</sub>	---"	550	200	72	---"
Аб <sub>58</sub> Op <sub>42</sub>	---"	500	200	72	---"
Аб <sub>90</sub> Op <sub>10</sub>	---"	560	200	72	Пш + $\alpha$ - Кр
Аб <sub>58</sub> Op <sub>42</sub>	---"	550	200	100	Бадд + NH <sub>4</sub> -Му
Аб <sub>58</sub> Op <sub>42</sub>	---"	560	200	78	Бадд + Пш

Снаряжение экспериментов проводилось следующим образом: навески исходных веществ загружались в золотые ампулы, после чего они заваривались. В качестве источника аммония использовался раствор NH<sub>4</sub>Cl марки О.С.Ч. в дистиллированной воде. Герметичность ампул контролировалась по постоянству веса до и после опытов.

Результаты рентгеновского анализа полученного баддингтонита

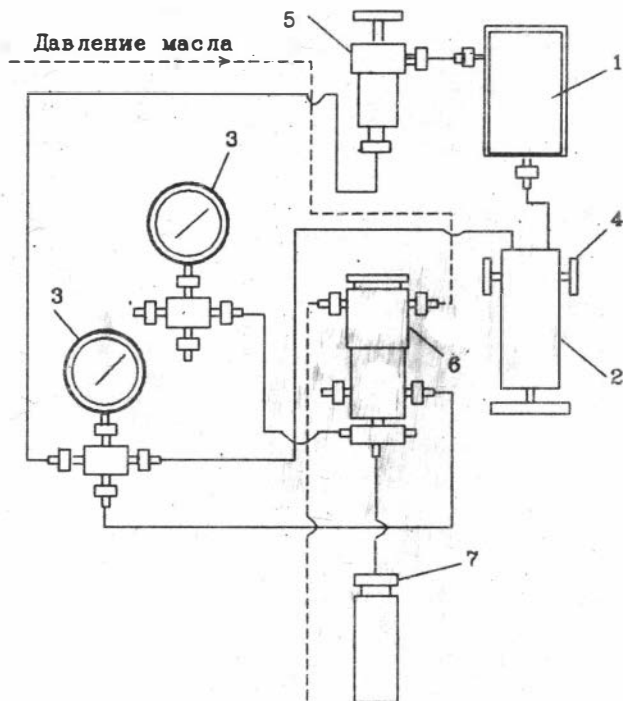


Рис. 14. Схема использованной в опытах части установки "УВД-1000": 1—резервуар для воды; 2—гидропресс; 3—манометры; 4—кран гидропресса; вентили: 5—игольчатый, 6—гидравлический; 7—реактор.

приведены в табл. 7. Параметры элементарной ячейки минерала несколько отличаются от природных аналогов и ранее синтезированных. В инфракрасном спектре баддингтонита хорошо проявляется линия поглощения в районе  $1400 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая колебаниям групп  $\text{NH}_4$  (рис. 15). Фиксируются также линии, связанные с валентными колебаниями групп  $\text{NH}$  (табл. 8).

Термогравиметрический анализ баддингтонита показал, что выход иона аммония из структуры минерала в виде аммиака, начинающийся около  $600^\circ\text{C}$ , сопровождается его разрушением (рис. 16). Потери при прокаливании составили 9.24 мас.%. В рентгеновском

## Рентгеноструктурный анализ баддингтонита

hkl	1		2		3		4	
	d, Å <sup>o</sup>	I	d, Å <sup>o</sup>	I	d, Å <sup>o</sup>	I	d, Å <sup>o</sup>	I
110	6.75	16	6.75	15	--	--	--	--
020	6.52	96	6.48	83	6.47	40	6.49	54
011	5.91	33	5.90	27	5.88	36	5.90	18
101	4.33	65	4.31	74	4.31	77	--	--
211	3.98	33	3.98	38	--	--	--	--
130	3.81	100	3.80	75	3.76	91	3.78	60
112	3.462	23	3.455	24	3.463	25	3.463	24
220	3.381	72	3.383	65	3.385	60	3.383	65
002	3.314	34	3.316	47	3.318	38	--	--
202	3.226	69	3.229	100	3.230	100	3.220	100
022	2.994	13	2.959	15	--	--	2.930	20
141	2.910	20	2.907	31	2.908	20	2.909	20

## Параметры элементарной ячейки

Источник	a, Å <sup>o</sup>	b, Å <sup>o</sup>	c, Å <sup>o</sup>	β	V, Å <sup>3</sup>
1	8.751	13.032	7.187	112°44'	740.42
2	8.594	13.044	7.191	112°59'	744.458

Примечание: 1 — месторождение "Sulfur Bank" (Erd et al., 1964); синтезированный баддингтонит: 2 — из  $Ab_{95}Op_5$ ; 3 — из  $Ab_{80}Op_{20}$ ; 4 — из  $Ab_{58}Op_{42}$ .

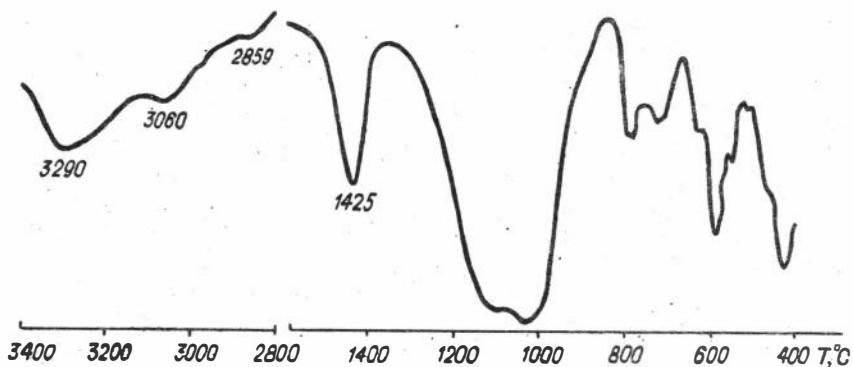


Рис. 15. Инфракрасный спектр поглощения баддингтонита.

Таблица 8

Данные ИК-анализа баддингтонита ( $\text{см}^{-1}$ )

Источник	Sulfur Bank*	Condor**	Бадд***
Валентные колебания групп NH	3296	3295	3290
----- " -----	3068	3070	3060
----- " -----	2848	2860	2859
Деформационные колебания групп $\text{NH}_4$	1419	1430	1425

Примечание: баддингтонит, полученный: \* - Erd et al., 1964; \*\* - Loughnan, Roberts, 1983; \*\*\* - в наших опытах.

спектре прогретого до  $790^{\circ}\text{C}$  образца фиксировались  $\alpha$ -кристобалит, муллит и следы полевого шпата, что, по-видимому, связано с неполным замещением в процессе синтеза ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  на ион аммония.

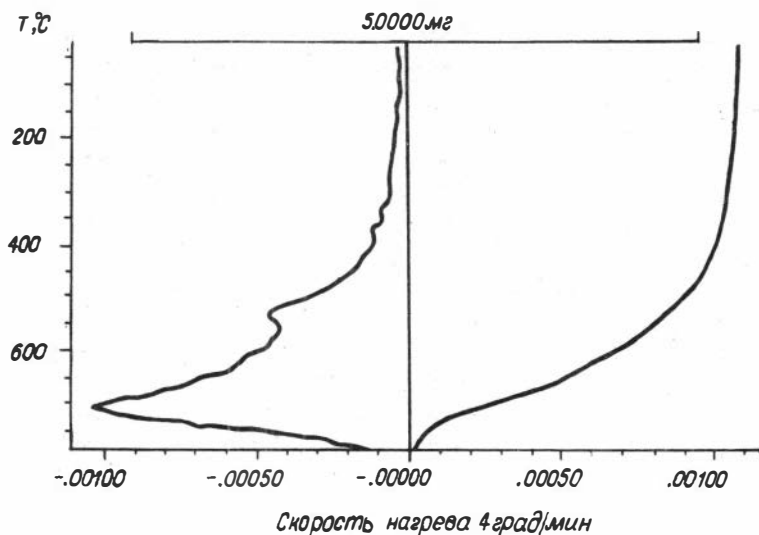


Рис. 16. Термогравиметрическая кривая баддингтонита.

Опыты по устойчивости баддингтонита проводились в нескольких направлениях (табл. 9):

- в атмосфере аммиака в зависимости от температуры при постоянном давлении;
- в зависимости от температуры с использованием внутреннего азотного буфера ( $\text{Cr} + \text{CrN} + \text{CrN}_2$ ) и внешних никель-бунзенитового и графит-метанового буферов.

В первом случае после помещения исходного баддингтонита в золотую ампулу в нее намораживался аммиак. Для этого на ампуле размером  $8 \times 0.5 \times 80$  герметично фиксировался переходник, обеспечивающий поступление газа, а сама ампула помещалась в жидкий азот (рис. 17).

## Эксперименты по устойчивости баддингтонита

Среда	Буфер	T, °C	P, МПа	t, ч	Результат
NH <sub>3</sub>	--	800	200	0,5	Бадд
H <sub>2</sub> O	--	900	200	0,5	Мулл+α-Кр
Воздух	--	790	0.1	1	α-Кр+Мулл+Пш
30% раств. NH <sub>4</sub> OH	C/CH <sub>4</sub>	590	200	168	Бадд
--"---	N1/N10	590	200	168	--"---
--"---	C/CH <sub>4</sub>	670	200	190	--"---
--"---	N1/N10	670	200	190	Мулл+α-Кр

Использовался газ из стандартного баллона без осушки. После намораживания аммиака с ампулы снимался переходник, она зажималась и заваривалась в жидком азоте. Таким образом, атмосфера в ампуле состояла преимущественно из аммиака и, вследствие отсутствия очистки газа, небольшого количества воды.

Во втором случае опыты проводились методически аналогично описанным Халламом и Югстером (Hallam, Eugster, 1976). Схема сборки опыта представлена на рис. 18. Платиновый вкладыш с исходным баддингтонитом, зажаты с обоих концов, помещался в платиновую ампулу, в которую предварительно загружалась смесь Cr+CrN+CrN<sub>2</sub> и источник аммония - 30%- раствор NH<sub>4</sub>OH. При использовании графит-метанового буфера эта ампула заваривалась и вкладывалась в более крупную золотую ампулу, в которую также помещался графит. В процессе нагрева происходило разложение NH<sub>4</sub>OH во внутренней платиновой ампуле. За счет диффузии образующегося водорода сквозь ее стенки во внешней золотой ампуле проходила реакция взаимодействия

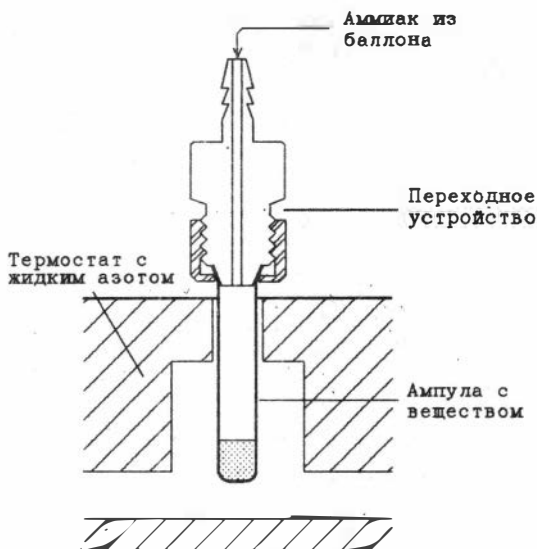


Рис. 17. Схема снаряжения ампулы в опытах по устойчивости баддингтонита в атмосфере аммиака.

углерода с водородом, создавая графит-метановый буфер. Для создания внешнего никель-бунзенитового буфера сборка опыта проводилась аналогично, но без использования внешней золотой ампулы. Вместо этого собранная и заваренная платиновая ампула помещалась в реактор, изготовленный из сплава на основе никеля, что создавало  $f(O_2)$ , близкую к той, что дает никель-бунзенитовый буфер.

Исходная смесь  $Cr+CrN+CrN_2$  была получена из порошка хрома при температуре  $900^{\circ}C$  в токе азота, очищенного от воды и кислорода (схему очистки см. на рис. II).

Опыты по плавлению смеси баддингтонит-кварц проводились в автоклавах при температурах от  $740$  до  $850^{\circ}C$  и общем давлении  $200$  МПа.

Для создания атмосферы аммиака в небольших объемах платиновых ампул ( $4 \times 0.3 \times 50$ ) использовался аммонийзамещенный цеолит, который при температуре выше  $400^{\circ}C$  интенсивно выделяет  $NH_3$ . Однако в этих же условиях из цеолита должна выделяться вода, которую



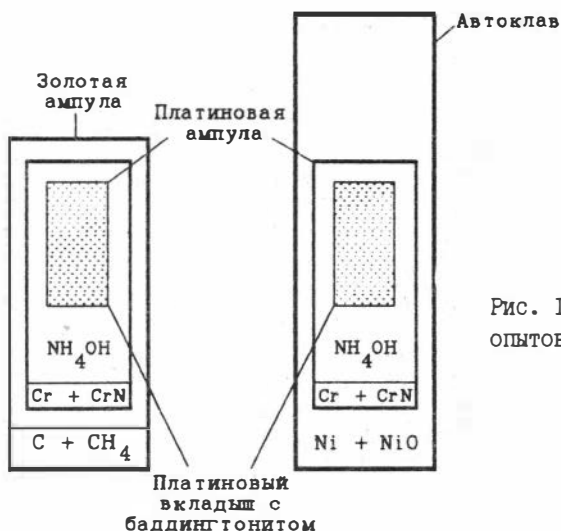


Рис. 18. Схема снаряжения опытов по буферной методике.

необходимо принимать во внимание при анализе результата. Последовательность снаряжения ампулы представлена на рис. 19. Баддингтонит для этих опытов синтезировался из полевого шпата состава:

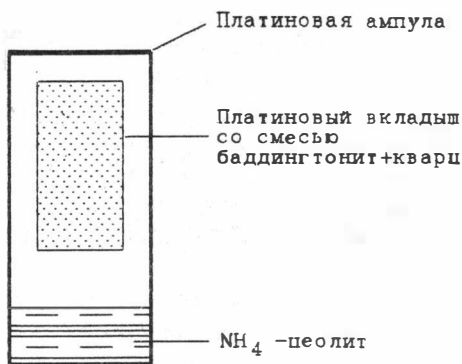


Рис. 19. Схема снаряжения опытов по плавлению смеси баддингтонит+кварц.

42 мас.% Ор — 58 мас.% Аб, соответствующего эвтектике в тройной системе Аб—Ор—Кв. Платиновый вкладыш, заполненный смесью состава: 70 мас.% Бадд. и 30 мас.% Кв. и зажатый с обоих концов, помещался в платиновую ампулу, в которую также загружался аммонийзамещенный цеолит, после чего она заваривалась. Соотношение исходных веществ в смеси баддингтонит-кварц соответствовало составу эвтектики в системе  $(K,Na)Al_2Si_3O_8-SiO_2$ , что определялось стремлением достичь плавления при максимально низких температурах.

#### Анализ исходных веществ и новообразований

Для идентификации фаз и контроля растворимости нитрида кремния применялся рентгеновский фазовый анализ. Съёмки образцов проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 ( $Cu_{K\alpha}$ -излучение).

Образцы стекла измельчались в твердосплавной ступке с добавлением этилового спирта до зерен размером 5–10 мкм. Съёмка осуществлялась при ускоряющем напряжении 40 кВ и силе тока 30 мА со скоростью вращения детектора 1 град/мин в диапазоне 10–70 град по 2θ.

При анализе кристаллических веществ применялись более "мягкие" условия съёмки в зависимости от степени раскристаллизованности и структурных характеристик фаз. Для определения параметров элементарной ячейки минералов условия съёмки обычно составляли 28–32 кВ при силе тока 20–22 мА, скорость вращения детектора 1/4 град/мин. При определении параметров элементарной ячейки баддингтонита были проведены съёмки с использованием металлического кремния в качестве внутреннего эталона. Расчет параметров элементарной ячейки был выполнен на ПЭВМ с использованием алгоритма (Дорошев, Кузнецов, 1982).

ИК-спектроскопия применялась для уточнения состава полученного баддингтонита, а также для определения структурных особенностей оксинитридных стекол. Образцы для съёмки готовились в виде таблеток по стандартной методике путем прессования смеси порошка исследуемого вещества и специально подготовленного порошка кристаллического КВг. Съёмка образцов баддингтонита проводилась на спектрофотометре "Specord-75" в диапазоне 400–3400  $cm^{-1}$ . Образцы стекол снимались на спектрофотометре "Perkin-Elmer 625" в диапазоне 200–1500  $cm^{-1}$ .

Для уточнения состава баддингтонита и с целью изучения его термической устойчивости был проведен термогравиметрический анализ минерала на приборе "Mettler TA 3000". Съёмка осуществлялась в интервале 30–790°C со скоростью 4 град/мин. Образцы стекол и кристаллических фаз, полученных в экспериментах, исследовались также под бинокляром, оптическим микроскопом и на электронном сканирующем микроскопе.

#### Определение содержания азота в стеклах и минералах

Особенностью определения азота в оксинитридных силикатных стеклах является тот факт, что его атомы закреплены в соответствующей структуре и поэтому могут быть выделены только при полном ее разрушении. Применение той или иной методики обусловлено в этом случае содержанием азота в веществе, способом его перевода в анализируемое состояние, точностью и воспроизводимостью анализа.

Так, для применения известного метода Кьельдаля, основанного на химическом анализе стекла (Nealy, Parker, 1970), необходимо наличие больших количеств анализируемого материала и достаточно высокое содержание азота в нем. Кроме того, кислотное разложение силикатной матрицы часто проходит не до конца, что приводит к занижению анализов (Parker, Nealy, 1970).

Одной из широко распространенных и достаточно надежных методик количественного определения азота в стеклах является разложение анализируемого вещества в вакууме или атмосфере инертного газа при температурах выше 2200°C (Mead, 1971). Однако этот метод остается технически сложным из-за необходимости создания соответствующих высокотемпературных нагревателей и проблем герметизации ячеек разложения.

Имея небольшие количества вещества и относительно невысокие содержания азота, в работе использовался вариант метода окислительного сплавления (Чучмарев, Камышов, 1964). Суть метода состоит в разложении стекла, содержащего азот, при его сплавлении с окислительными плавнями. В качестве такого окислителя была взята смесь равных количеств  $PbO$ ,  $PbO_2$  и  $PbCrO_4$ . Для снижения температуры плавления смеси до 720°C в нее было добавлено 13 мас.%  $B_2O_3$ , что соответствует составу эвтектики в системе  $B_2O_3$ – $PbO$ . Перед каждой серией анализа устанавливалось содержание в ней азота, которое колебалось в пределах 0.03–0.02 мас.% N.

Для анализа отбирались однородные участки без видимых пузырьков из середины образцов. Затем стекло тщательно измельчалось в твердосплавной ступке. Взятая навеска порошка стекла (обычно 3–4 мг) смешивалась с окислителями в соотношении 1/3– 1/4 и помещалась в платиновый тигелек, который, в свою очередь, помещался в предварительно отожженную U-образную кварцевую трубку, герметично соединенную с хроматографом (рис. 20). Снаряженную таким образом трубку продували гелием. Сплавление навески проходило путем помещения кварцевой трубки с анализируемым веществом в печь при температуре 800–900°C на 10 минут. Выделяющиеся газы анализировались на хроматографе ЛХМ-80 с пределом чувствительности по азоту 1.0–1.5 мг/кг (Осоргин, 1990).

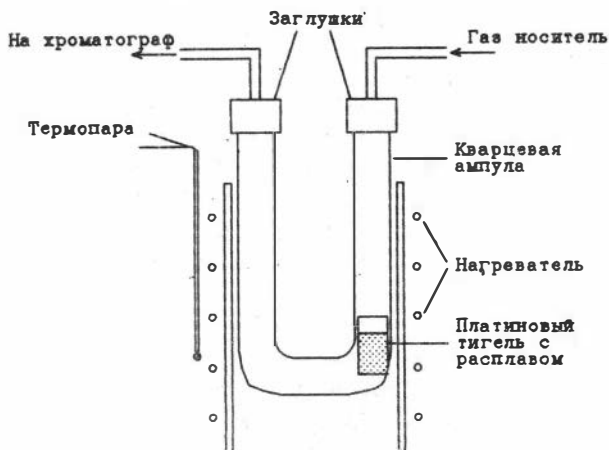


Рис. 20. Схема анализа стекол методом окислительного сплавления.

Необходимость повышения точности анализа и определения содержания азота в микрообъектах стимулировала создание методик, основанных на микронзондовом определении азота в силикатном веществе (Shaw et al., 1984). Однако для того, чтобы этот метод давал достаточно высокую точность измерения, необходимы соответствующие кристалл-анализаторы. В противном случае для достижения необходимой точности требуется подбор условий анализа.

В работе приведены результаты исследования полученных стекол, синтетических оливинов и шпинелей, а также природных хромитов и оливинов на микрозонде "JXA-5A".

Азот регистрировался при ускоряющем напряжении 8 кэВ. Интенсивность  $N_{K\alpha}$ -линии от кристалл-анализатора "MYRISTATE", приведенная к 1 мкА тока зонда, лежала в пределах 800 имп/с в пересчете на 100% содержание элемента в пробе. Отношение интенсивность линии/фон порядка 40. Интенсивность линии и фона определялась как среднее по пяти отсчетам в различных точках зерна. Продолжительность одного замера — 10 с. При таких условиях съемки предел обнаружения азота составил около 0.2 мас.% (при 50% вероятности обнаружения элемента).

Следует заметить, что практически такие же характеристики анализа получены при определении азота на микроанализаторе "Camebax Micro" с кристалл-анализатором "PCI".

Тем не менее для природных хромитов и оливинов была проведена независимая проверка анализов на электронном микроанализаторе "Camecab" в Институте сверхтвёрдых материалов АН УССР. Такая проверка однозначно показала рост интенсивностей линии азота в энергетическом спектре лишь в тех образцах оливинов и шпинелей, в которых ранее уже были установлены содержания более 0.3 мас.% на микрозонде "JXA-5A".

Анализ на микрозонде нитрида титана, полученного азотированием порошка титана, дал значение 29.04 мас.% N при расчетном содержании 21.9 мас.%. Таким образом, завышение содержания азота из-за наличия титана в составе хромитов и совпадения линий T1 и N на 1% азота потребует примерно 9% титана или 15%  $TiO_2$  в пересчете на окисел. Содержание  $TiO_2$  в хромитах из алмазов составляет максимум две десятые процента. При таких содержаниях влияние титана будет отражаться во втором знаке после запятой.

Дальнейшее усовершенствование определения азота микрозондовым методом связано с повышением точности анализа в силикатных структурах, что облегчается появлением в распоряжении аналитиков оксинитридных стекол различного состава, которые могут использоваться в качестве стандартов.

#### 4. РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

##### Результаты экспериментов

В результате проведенных экспериментов получены стекла с различным содержанием азота вплоть до 6.12 мас.% N, что составляет порядка 15% от общего содержания кислорода в расплаве.

Наибольшее количество азота зафиксировано в стеклах, для получения которых в качестве источника  $\text{N}_2$  использовался нитрид кремния (табл. 10). Для ряда стекол характерна разница между анализируемым и рассчитываемым по количеству введенного нитрида кремния содержанием азота. В некоторых случаях величина содержания азота в стеклах, полученная в результате анализа на микрозонде, превышает расчетную (см. табл. 10, № 6, 9, 14, 15). Для стекол, охлаждение которых проходило на воздухе, анализируются меньшие по сравнению с расчетными содержания азота (см. табл. 10, № 2, 7).

В стеклах, выплавленных в атмосфере азота без участия нитрида кремния, содержание N не превышает 0.4 мас.% при длительности выдержки выше температуры плавления 20–30 мин (табл. 11).

В рентгеновских спектрах азотсодержащих стекол кроме слабо-выраженного пологого дифракционного максимума в области  $2\theta^{\circ}$  по 28, характерного и для исходных окисных стекол, отмечается еще один максимум в области  $29^{\circ}$  (рис. 21). Отсутствие рефлексов нитрида кремния на рентгенограммах оксинитридных стекол говорит в пользу его полной растворимости в условиях опытов. Однако в ряде стекол, полученных при атмосферном давлении (при длительности плавления порядка 10 мин), и во всех стеклах, выплавленных в условиях высокого давления, под бинокляром наблюдаются небольшие изометричные участки, отличающиеся по цвету от основной массы стекла. Микрозондовый анализ таких участков зафиксировал повышенное содержание азота и кремния.

Данные результаты потребовали исследования характера растворения нитрида кремния в алюмосиликатном расплаве. Для этого был проведен специальный опыт по растворению зерна исходного нитрида в виде кубика с размером ребра 4 мм, подвешенного в расплаве состава: 16 мас.% CaO, 8 мас.% MgO, 29 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 47 мас.%  $\text{SiO}_2$ .

Таблица 10

Содержание азота в стеклах, полученных с использованием нитрида кремния в качестве источника азота (мас.% N).

№ п/п	Исходный состав	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> в исх. шихте	Расчетное содержание	Проанализированное содержание	
				1	2
1	Стекло Б	3	1.2	1.20	0.77
2	Стекло Б	10	3.9	1.44	1.15
3	Стекло Б*	10	3.9	3.00	3.03
4	Гель Б	10.5	4.1	3.26	1.63
5	Стекло Б	15	4.9	1.46	4.81
6	Гель П	5	2.0	2.02	3.44
7	Стекло П	11	4.3	1.32	1.27
8	Стекло Е	5	2.0	1.32	1.86
9	Стекло Е*	5	2.0	3.10	3.06
10	Стекло Е	10	3.9	2.08	2.88
11	Стекло Е	10	3.9	2.13	2.31
12	Стекло Е*	10	3.9	3.48	3.67
13	Стекло Е	20	7.8	6.12	2.56
14	Гель М	3	1.2	1.04	1.60
15	Гель Ш	8	3.1	2.20	4.03

Примечание: 1 — окислительное сплавление, 2 — микронзондовый анализ, \* — опыты при повышенном давлении.

Схема опыта приведена на рис. 22. Длительность выдержки при температуре 1500°C составила 95 мин. Охлажденное после опыта стекло было серого цвета с заметным усилением густоты окраски в области расположения нитридного кубика. Исследование поперечного среза образца под бинокляром показало, что видимые размеры зерна за время опыта не уменьшились, однако, наблюдалось его осветление по краям на глубину до 1.5 мм. Реакционных взаимодействий на границе между фазами не отмечалось. В результате микронзондового анализа образца был получен профиль распределения азота по линии: зерно нитрида кремния — стекло (рис. 23).

Таблица II

Содержание азота в стеклах, полученных в атмосфере азота без применения нитрида кремния ( проанализировано методом окислительного сплавления )

Исходный состав	T, °C	τ, мин	Содержание азота, мас.%, N
Гель Е	1560	20	0.40
Гель Е	1550	30	0.32
Гель Е*	1500	30	0.18

\* Опыт без добавления порошка угля.

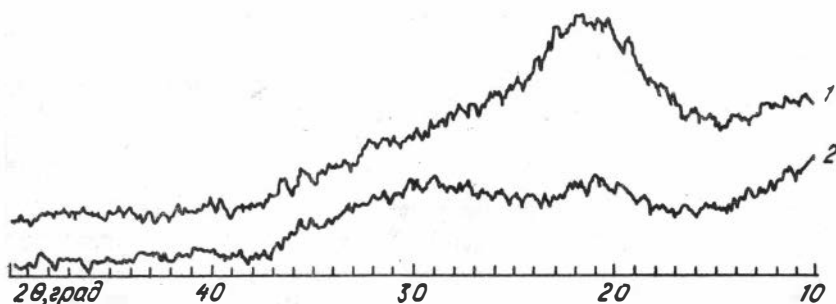


Рис. 21. Рентгеновские спектры стекол: 1—исходное стекло состава "М"; 2—оксинитридное стекло того же состава с содержанием 1.04 мас.% N.

По данным рентгеновского фазового анализа для части образцов состава "П" и "Б" (см. табл. 3) в стеклах присутствуют следы кристаллизации оливина. Изучение стекол под оптическим и на электронном сканирующем микроскопах показало, что кристаллизация оливина осуществляется на поверхности образцов (рис. 24).

В опытах, проведенных в стеклогуглеродных тиглях, на дне и стенках фиксируются небольшие скопления игольчатых и нитевидных





Рис. 22. Схема сборки опыта по растворению зерна нитрида кремния. Размеры даны в миллиметрах.

кристаллов, иногда образующих тонкие пленки (табл. 12). При этом на дне тиглей описываемые агрегаты концентрируются вокруг расплава, который сам по себе может не содержать кристаллических фаз. В одном из опытов с использованием накрытого стеклоуглеродного контейнера на его крышке образовался агрегат монофазного игольчатого  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . На внешних стенках контейнеров, расположенных один над другим, появляются тонкие пленки  $\text{SiC}$ .

Все стекла, содержащие азот, в том числе относительно невысокое его количество, в отличие от исходных окисных окрашены в серый цвет обычно с синим или фиолетовым оттенком. Стекла, полученные в условиях опытов при высоком давлении, окрашены в черный цвет. Влияние содержания азота в образце на интенсивность его окраски незначительно. Появление того или иного оттенка, скорее всего, связано с составом исходной шихты.

Рис. 23. Концентрационный профиль распределения азота между нитридом кремния и расплавом.

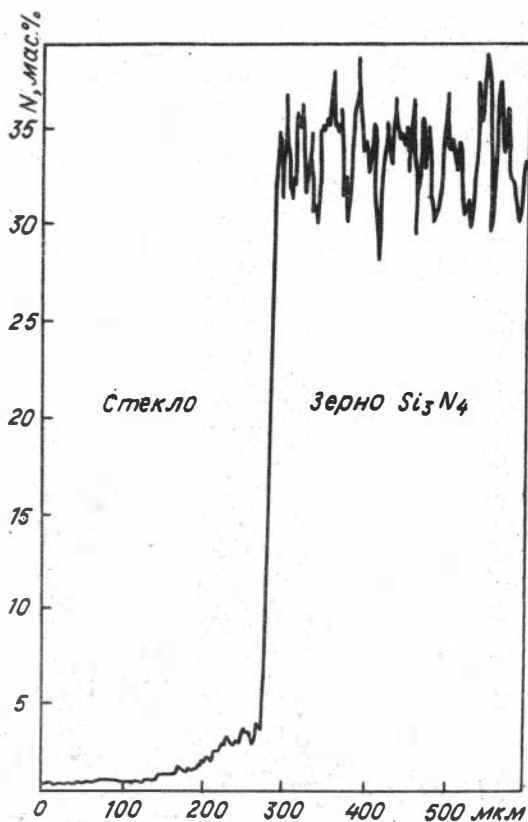




Рис. 24. Кристаллизация оливина на поверхности стекла состава: 10 мас.% CaO, 30 мас.% MgO, 15 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 45 мас.% SiO<sub>2</sub>.  
Увеличение x 900.

Состав и морфология фаз – продуктов взаимодействия расплава  
углерода и азота

Состав исходной шихты	Состав продуктов взаимодействия	Описание морфологии
Стекло Е	$Si_3N_4, Mg_2SiO_4, MgO, SiC$	Мелкие игольчатые кристаллы на темных стеклоподобных шариках
	$MgSiN_2, SiC$	Матовые шарики
	$MgSiN_2, SiC, AlN, SiO_2$	Белая ячеистая стекловидная пленка
	$Si_3N_4, Mg_2SiO_4$	Мелкие игольчатые кристаллы
	$Mg_2SiO_4$	Тонкоигольчатые кристаллы на стеклоподобных шариках
Стекло Б	$Si_3N_4, Mg_2SiO_4$	Белые тонкоигольчатые и нитевидные кристаллы
	$MgSiO_3$	Игольчатые кристаллы на матовых стеклоподобных шариках
	$Si_3N_4, SiC$	Чешуеподобные прозрачные агрегаты
Стекло П	$Si_3N_4, Mg_2SiO_4$	Мелкие игольчатые кристаллы
	$MgSiO_3$	Игольчатые кристаллы на матовых стеклоподобных шариках

## Обсуждение результатов. Механизм растворения азота в алумосиликатных расплавах

Проведенные эксперименты показали возможность растворения значительных количеств азота в модельных порообразующих алумосиликатных расплавах в восстановительной обстановке.

Отсутствие нитрида кремния в рентгеновских спектрах стекол подтверждает его полное растворение в расплаве. В то же время в них наблюдаются изменения, связанные с вхождением азота в структуру расплава (см рис. 21). В инфракрасных спектрах стекол (см. табл. 10, № 8, 10) из-за близкого положения линий связи Si-N и Si-O не появляется новой линии поглощения, но отмечается сдвиг таковой, отвечающей связи Si-O, в сторону меньших величин волновых чисел и асимметричное увеличение полуширины этой линии (рис. 25).

Наличие в ряде оксинитридных стекол участков с повышенным содержанием азота и кремния, видимо, связано с недостаточной длительностью экспериментов и ограниченной перемешиваемостью расплава, особенно в условиях высокого давления. Об этом же говорят результаты опыта по растворимости крупного зерна нитрида кремния. Анализ полученного концентрационного профиля азота и сопоставление его формы с теоретическими моделями позволяют сделать вывод о том, что в данном случае мы имеем ограниченную диффузию азота в условиях отсутствия конвекции (Флемингс, 1977). Рассматриваемые участки структуры стекла приводят к завышению части микрозондовых анализов азота при попадании на них зонда (см. в табл. 10, № 6, 9, 14, 15). В этом случае наиболее достоверными представляются содержания, полученные методом окислительного сплавления.

Результаты экспериментов показывают, что конечная величина содержания азота в стеклах зависит главным образом от условий плавления и охлаждения образца, то есть определяется факторами, влияющими на устойчивость оксинитридного расплава. Среди них наиболее важным является содержание кислорода в окружающей расплава атмосфере. По-видимому, оптимальным для процесса растворения азота можно считать такие величины фугитивности кислорода, при которых обеспечивается стабильность вводимого нитрида кремния при  $f(O_2)$  порядка  $10^{-19}$  Па ( $T=1500^\circ\text{C}$ ). Применение в опытах стеклоглеродных тиглей обеспечивает буферирование расплава по

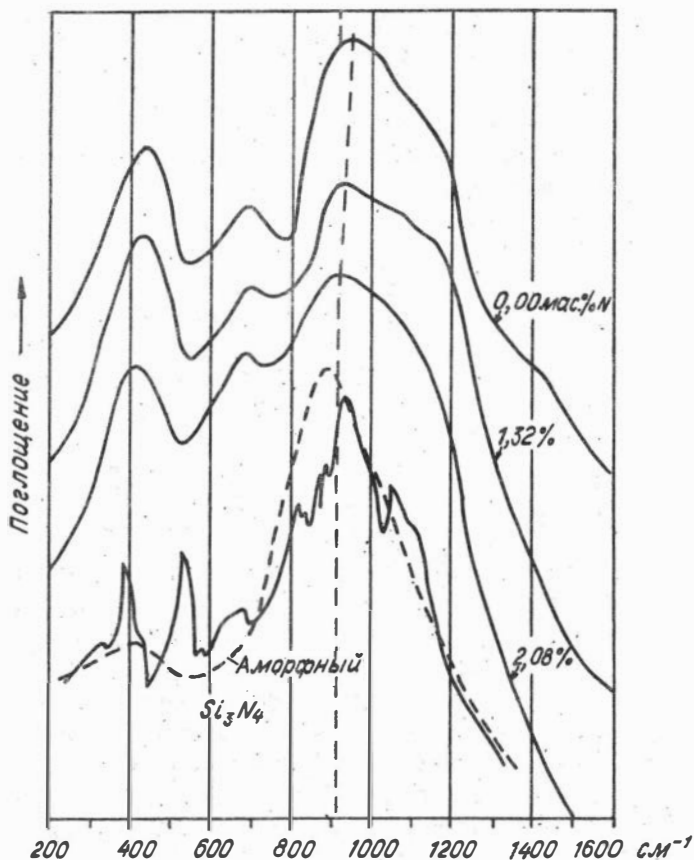
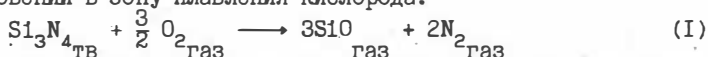


Рис. 25. Инфракрасные спектры поглощения оксинитридных стекол на базе состава: 16 мас.% CaO, 8 мас.% MgO, 29 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 47 мас.% SiO<sub>2</sub>. Спектры аморфного и кристаллического нитрида кремния по Тафту (Taft, 1971).

кислороду, создавая при той же температуре- $f(O_2)$  порядка  $10^{-17}$  Па, что является достаточно приемлемыми условиями для растворимости азота и стабильности оксинитридного расплава. Использование же

контейнеров из молибдена создает  $f(O_2)$  лишь порядка  $10^{-11}$  Па и может привести к частичному окислению нитрида кремния при проникновении в зону плавления кислорода:



Для предсказания возможности протекания этого процесса при различных температурах в первом приближении можно воспользоваться расчетом стандартной энергии Гиббса\*:

T, К	$\Delta G_T^O$ , ккал
1500	-103.608
1600	-116.960
1700	-130.226
1800	-143.412
1900	-156.525

Большая отрицательная величина энергии Гиббса для рассматриваемой реакции показывает, что вероятность ее протекания значительна и увеличивается с ростом температуры. Следовательно, присутствие даже незначительного количества кислорода в атмосфере печи приведет к окислению нитрида кремния, а значит, и к потере азота. Образование в опытах с использованием молибденовых контейнеров стекол, содержащих мелкие пузырьки, видимо, связано с выделением азота при окислении нитрида. Кроме удаления азота в результате реакции происходит удаление  $SiO$ , что, как нам кажется, приводит к разрушению платиново-родиевых термопар, расположенных над расплавом. Перенос монооксида кремния должен приводить к уменьшению содержания кремнезема в расплаве. Рассматриваемая реакция может подавляться лишь при повышении давления азота, которое сдвигает равновесие влево. В то же время в опытах с применением молибденовых контейнеров в качестве рабочего газа использовался гелий. Значительное окисление расплава проходило в процессе его охлаждения на воздухе, что приводило к образованию на

\* Расчеты выполнены с использованием термодинамических данных из таблиц Барина и Кнакке (Barin, Knaske, 1973).

поверхности стекла белой пузырчатой корочки, связанной с выделением газообразного азота при окислении. В этом случае фиксируется заметная разница между расчетным и анализируемым содержаниями азота в стекле (см. табл. 10, № 2, 7). Такой способ охлаждения расплава, по-видимому, приводит к потере азота и в стеклах, полученных без применения нитрида кремния.

Стабильность оксинитридного расплава, кроме вышеперечисленного, определяется свойствами составляющих его компонентов. Их взаимное влияние, базирующееся на окислительно-восстановительных тенденциях, было частично обсуждено ранее (см. гл. I) при обосновании выбора состава исследуемой системы. В ряде работ, посвященных оксинитридным стеклам, обсуждается возможное взаимодействие нитрида кремния, взятого в качестве источника азота, с  $\text{SiO}_2$  как компонентом расплава, которое может приводить к удалению азота из расплава:



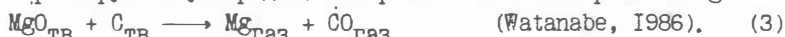
Для представления о возможности осуществления такой реакции воспользуемся уже примененными расчетами стандартной энергии Гиббса:

T, K	$\Delta G_T^{\text{O}}$ , ккал
1500	194.901
1600	164.281
1700	133.341
1800	102.558
1900	79.976

Большая положительная величина  $\Delta G_T^{\text{O}}$  свидетельствует о том, что вероятность взаимодействия между  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiO}_2$  с образованием газообразных продуктов очень мала. Однако представленные рассуждения относятся лишь к условиям равновесия. Если по каким-либо причинам парциальные давления  $\text{SiO}$  и  $\text{N}_2$  окажутся ниже их равновесного значения, то протекание реакции станет возможным. Такие условия, например, создаются при активном удалении  $\text{SiO}$  из зоны расплава (Loehman, 1983).



Использование в опытах стеклоуглеродных тиглей хотя и обеспечивало буферирование реакционной зоны по кислороду, а значит, и необходимые условия для растворения азота, в то же время приводило к значительному массопереносу в результате протекания реакций окисления-восстановления между расплавом и материалом контейнера. Это не могло не сказаться на конечном составе полученных стекол (табл. 13). Потери вещества в результате массопереноса фиксируются в основном для таких компонентов, как Ca, Mg, Si, что связано с неустойчивостью соответствующих окислов по отношению к углероду при повышенных температурах. Известно, что в этих условиях окись магния реагирует с углеродом, с образованием газообразного Mg:



Возможна также реакция с моноокисью углерода:

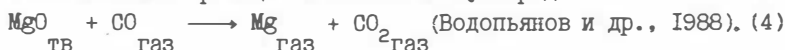


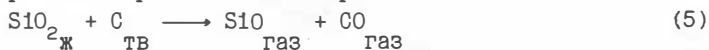
Таблица 13

Изменение состава стекол после плавления в  
стеклоуглеродных тиглях.

Исходный состав	T, °C	τ, мин	Содержание $\frac{\text{начальное}}{\text{конечное}}$ , мас. %			
			Ca	Mg	Al	Si
Стекло П + II% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1500	60	<u>3.18</u>	<u>23.04</u>	<u>3.94</u>	<u>24.80</u>
			2.81	18.32	9.70	20.89
Стекло Б + 10% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1500	60	<u>6.43</u>	<u>16.28</u>	<u>7.30</u>	<u>24.82</u>
			5.50	15.40	8.67	22.47
Стекло Е + 20% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1500	60	<u>9.25</u>	<u>3.91</u>	<u>12.9</u>	<u>30.17</u>
			5.21	4.08	14.6	26.76
Стекло Е + 10% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1470	40	<u>10.4</u>	<u>4.35</u>	<u>14.1</u>	<u>25.49</u>
			8.0	3.88	20.8	17.58
Гель Е	1560	20	<u>11.5</u>	<u>4.84</u>	<u>15.5</u>	<u>21.74</u>
			8.55	4.21	18.0	20.21

Аналогичная схема реализуется и для CaO, но, вероятно, с большей интенсивностью (там же).

При тех же параметрах за счет взаимодействия углерода с SiO<sub>2</sub> идут реакции образования газообразного SiO:



(Biernacki, Wotzak, 1989),



(Ozturk, Fruehan, 1986).

Перенос в газовой фазе таких компонентов, как Mg, Ca, Si, подтверждается не только изменением содержания в стеклах основных компонентов после опытов (см. табл. I3), но и составом новообразований на стенках тиглей.

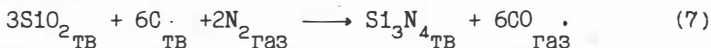
В опытах, где к исходной шихте добавлялся порошок угля, необходимо принять во внимание увеличение площади контакта расплава с углеродом, что несомненно способствовало процессам восстановления и сказывалось на растворимости азота (см. табл. II).

Суммируя вышеизложенное, необходимо отметить, что стабильность оксинитридного расплава, а значит, и конечную величину содержания в нем азота, определяют окислительно-восстановительные реакции между компонентами системы: расплав - нитрид кремния - контейнер - поступающий газ, причем повышение температуры, наличие условий для массопереноса активизируют эти процессы. В силу того, что во всех рассмотренных уравнениях реакций в правой части стоят газообразные продукты, увеличение давления приведет к повышению устойчивости нитрида кремния (реакции 1, 2) и подавлению карботермического восстановления (реакции 3-6).

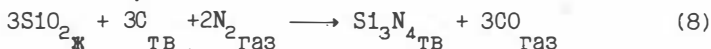
Анализ растворимости азота в алюмосиликатных расплавах показал, что наиболее благоприятные условия для протекания этого процесса обеспечивают присутствие углерода. Однако такого же уровня окислительно-восстановительного потенциала можно достигнуть и с помощью других восстановителей силикатного вещества, имеющих значение для петрологических процессов, таких, как водород (Персиков и др., 1986), метан (Taylor, Green, 1987), карбиды и металлы (Есин, Гельд, 1966). В то же время использование ряда металлов в качестве восстановителей при растворении азота в расплавах может приводить к появлению соответствующих нитридов. Так, Данси и Янсен (Dancy, Janssen, 1976) продемонстрировали

растворимость значительных количеств азота с использованием в качестве восстановителей металлических кремния и алюминия. Тем не менее эти результаты вряд ли связаны с прямым влиянием перечисленных веществ как восстановителей. Скорее всего высокие содержания азота в расплавах определялись образованием в ходе экспериментов нитридов этих металлов, которые затем растворялись в расплаве. Реакция синтеза нитрида кремния из металлического кремния легко протекает, начиная с 1250°C, а в результате реакции металлического алюминия с азотом, начиная уже с 400°C, образуется нитрид алюминия (Самсонов, 1969). Таким образом, к моменту начала плавления шлака Данси и Янсен имели готовые источники азота в виде нитридов. Поэтому насыщение расплава азотом в их экспериментах не зависело от времени.

Обращает на себя внимание факт образования нитридов как продуктов взаимодействия расплава, материала контейнера и поступающего газа в экспериментах по растворимости азота. Это означает, что такие нитриды в дальнейшем могут становиться для расплава источниками азота. Не исключается возможность образования нитридов до плавления гелей или стекла. Однако необходимо принять во внимание ограниченное время нахождения исходного вещества при высоких температурах, предшествовавших плавлению, что связано с достаточно быстрым разогревом печи. Кроме того, реакция образования нитрида кремния по SiO<sub>2</sub> в присутствии углерода, начинающаяся с 1350°C, становится значимой лишь при температурах выше 1450°C (Mori, 1983):



Нитрид кремния может образоваться и за счет взаимодействия азота с моноокисью кремния (Zhang, Cannon, 1984). Так, описанные в опытах игольчатые кристаллы нитрида кремния, образовавшиеся на крышке тигля, явно связаны с кристаллизацией из газовой фазы с участием азота и SiO:



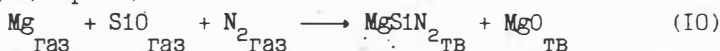
ИЛИ



Протекание представленных выше реакций возможно только, начиная с температур порядка 1450–1500°C, то есть в условиях, при которых исходное вещество находилось в расплавленном состоянии.

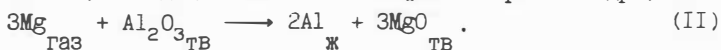
В любом случае, если бы нитрид кремния появлялся до начала плавления исходной шихты, то мы не наблюдали бы зависимости насыщения расплава азотом от времени. В то же время известно, что в аналогичных нашим условиям в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при увеличении времени выдержки от 5 до 18 часов содержание азота в стеклах увеличивается от 1.56 до 2.30 мас.% N (Dancy, Janssen, 1976). Эта зависимость позволяет также объяснить невысокие содержания азота в наших стеклах, полученных без применения нитрида кремния, так как время выдержки при температуре существования расплава в этом случае не превышало 30 мин (см. табл. II).

Однако кремнезем не единственный компонент исследуемой системы, взаимодействие которого с углеродом и азотом может привести к появлению нитридов. Это подтверждается присутствием в продуктах опытов нитрида алюминия и сложного нитрида -  $\text{MgSiN}_2$  (см. табл. I2). Образование последнего соединения возможно в результате взаимодействия газообразного магния, монооксида кремния и азота по следующей реакции:



Как уже отмечалось выше, магний в газовой фазе возникает в результате реакции окиси магния с углеродом (либо с моноокисью углерода) при температурах выше  $1500^\circ\text{C}$ . По этой причине можно не принимать во внимание возможность участия нитрида магния в процессе растворения азота в расплавах: его образование вероятно лишь за счет реакции металла с азотом (Дубровик и др., 1964), однако, уже с температур порядка  $1250^\circ\text{C}$  нитрид магния становится нестабильным (Soulén et al., 1955). То же самое относится и к нитриду кальция.

Что касается нитрида алюминия, то возможность его образования в условиях опытов за счет восстановления  $\text{Al}_2\text{O}_3$  углеродом и дальнейшего взаимодействия металлического алюминия с азотом практически исключается, так как восстановление глинозема углеродом значимо при температурах порядка  $2000^\circ\text{C}$  (Перепелицын, 1987). Появление необходимого для синтеза нитрида металлического алюминия может произойти за счет действия других восстановителей, например, магния, находящегося в газовой фазе (Стрелов и др., 1975):



В дальнейшем может легко проходить реакция образования

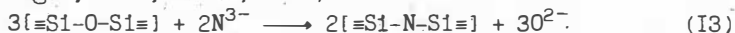
нитрида алюминия, фиксирующегося в продуктах опытов:



Вышеизложенный анализ позволяет предположить следующую схему растворения азота в присутствии углерода в алюмосиликатных расплавах: на первом этапе происходит взаимодействие расплава и углерода с образованием восстановленных форм и газообразных продуктов. При наличии соответствующих условий часть таких новообразований может удаляться из расплава, взаимодействовать друг с другом и с азотом. В результате образуются нитриды, которые на втором этапе в случае контакта с расплавом становятся для него источниками азота. В то же время известно, что при низкой фугтивности кислорода стеклообразный кремнезем проявляет нестехиометрию в форме кислородного дефицита (Weyl, Marboe, 1964; Боганов и др., 1966), это равносильно растворению в нем SiO. В такую дефектную структуру может легко встраиваться азот, образуя связи с кремнием (Davies, Miherali, 1971).

Большинство исследователей растворимости азота в силикатных расплавах сходятся в мнении о том, что замене на азот подвергаются мостиковые кислороды структуры расплава, количество которых определяется количеством катионов сеткообразователей, в нашем случае — кремния и алюминия. Следовательно, растворимость азота должна зависеть от содержания этих компонентов в системе. Что касается кремния, то его влияние на растворимость подтверждается выводами, сделанными Девисом и Михерали на шлаках системы CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (см. рис. I) (Davies, Miherali, 1971). Роль алюминия не может быть оценена однозначно, так как в зависимости от состава расплава он может занимать как четверную, так и шестерную координации (Flood, Knapp, 1968). Влияние катионов-модификаторов структуры, таких, как кальций и магний, должно усиливаться с уменьшением содержания кремнезема. Данси и Янсен полагают, что влияние кальция на растворимость азота в системе CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> становится заметным при содержании SiO<sub>2</sub> менее 40 мас.% (Dancy, Janssen, 1976). При более высоком содержании кремнезема в расплаве в структуре оксинитридных стекол связи катион-модификатор азот отсутствует, что подтверждается ИК-спектроскопией (см. рис. 5) и расчетами структурных характеристик (Schrimpf, Frischat, 1983).

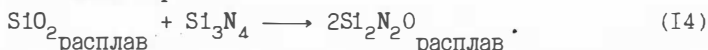
Рассмотрим подробнее процесс растворения нитридов. Предложенная схема этого процесса предполагает образование структурных групп, в которых один атом азота связывает три атома кремния (Mulfinger, 1966; Sakka, 1983):



Наличие азот-кремниевых связей в оксинитридных стеклах подтверждается исследованиями в области ИК, фотоэлектронной и рамановской спектроскопии (Schrimpf, Frischat, 1983; Loedecke, Loechman, 1980; Luping et al., 1983), изменениями свойств стекол (Sakka, 1986). Тем не менее, связи кремний - азот не являются вновь образованными. Они уже существовали в исходном нитриде кремния, растворение которого представляется лишь как процесс сочленения двух структур: силикатной и нитридной. Этот вывод подтверждается опытами, в которых фиксируются стекла со следами зерен  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ставшего рентгеноаморфным. Комбинация групп  $[\equiv\text{Si-N-Si}\equiv]$  с



кислородными возможна по типу структуры оксинитрида кремния, построенной из  $\text{SiN}_3\text{O}$  тетраэдров. В ней выделяются параллельные слои, состоящие из атомов кремния и азота, которые соединяются Si-O-Si связями (Jack, 1976). Схема образования оксинитридной структуры в случае растворения нитрида кремния может выглядеть следующим образом:



Рассмотренная схема описывает растворение в расплаве нитрида кремния. Добавление в систему алюминия приведет к образованию структуры, аналогичной структуре сиалонов, - кристаллических веществ, представляющих собой твердые растворы серий  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{AlN} - \text{SiO}_2$  (Jack, 1976). Основным структурным мотивом таких соединений являются  $(\text{Si,Al})(\text{O,N})_4$  тетраэдры. Тогда в структуре алюмосиликатных расплавов наряду со связями между кремнием и азотом должны существовать и связи между алюминием и азотом. Этот вывод подтверждается присутствием в ИК-спектрах оксинитридных стекол, полученных с использованием нитрида алюминия, наряду с заметными проявлениями связей Si-N следов связей Al-N (Luping et al., 1983).

Растворение сложных нитридов, таких, как  $MgSiN_2$ , возможно с образованием в расплаве участков структуры, аналогичных структуре Mg-сиалона, представляющего твердый раствор ряда  $MgAl_2O_4 - Si_3N_4$  (Jack, 1976).

Обсуждение результатов позволяет констатировать, что величина содержания азота в стекле определяется окислительно-восстановительными условиями процесса плавления и охлаждения образца. Применение углерода в качестве восстановителя обеспечивает достаточно приемлемые условия как для растворимости азота, так и стабильности нитрида кремния. Использование последнего в качестве источника  $N_2$  дает наиболее высокие его содержания в стеклах.

## Результаты экспериментов

Для определения возможности существования расплава в рассматриваемой системе прежде всего было предпринято исследование устойчивости баддингтонита при высоких температурах в различных средах (см. табл. 9). Проведенные эксперименты показали, что решающее значение для обеспечения стабильности минерала играет содержание аммиака во флюиде. Так, при  $T=590^{\circ}\text{C}$  и  $P=200$  МПа баддингтонит не разрушается при использовании как графит-метанового, так и никель-бунзенитового внешних буферов. Но уже при  $670^{\circ}\text{C}$  применение никель-бунзенитового буфера, обеспечивающего несколько более низкую по сравнению с графит-метановым буфером фугитивность аммиака, приводит к разложению баддингтонита на  $\alpha$ -кristобалит и силлиманит. В атмосфере практически чистого аммиака (намороженного в ампулу из баллона) температурный предел устойчивости минерала поднимается до  $800^{\circ}\text{C}$  (см. табл. 9).

Эти данные позволили перейти к изучению плавления баддингтонита в смесях с кварцем в преимущественно аммиачной атмосфере, где температура эвтектики ожидалась в пределах  $740-780^{\circ}\text{C}$ . В результате серии экспериментов при общем давлении 200 МПа первый расплав в исследуемой смеси был зафиксирован при  $820^{\circ}\text{C}$  (табл. 14). Сравнение рентгеновских спектров исходной смеси и конечного продукта опыта показало, что в последнем случае полностью отсутствуют рефлексы, относящиеся к баддингтониту, остаются лишь рефлексы, относящиеся к кварцу, и появляется аморфное гало с центром в области  $22^{\circ}$  по  $2\theta$  ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ ) (рис. 26).

Под бинокуляром различаются крупные изотропные агрегаты зеленого цвета (стекло) и мелкие серые зерна (кварц).

Применение метода окислительного сплавления для анализа содержания азота позволило определить в продуктах опыта, проведенного при  $848^{\circ}\text{C}$ , - 1.38 мас.% N. Присутствие в данном случае остаточного кварца подразумевает несколько большую величину содержания азота в самом расплаве.



Условия экспериментов с составом:  
70 мас.% баддингтонит, 30 мас.% кварц

Т, °С	Р, МПа	τ, мин	Результат
744	200	30	Бадд + Кв
768	200	40	Бадд + Кв
820	200	30	Стекло + Кв
848	200	60	Стекло + Кв

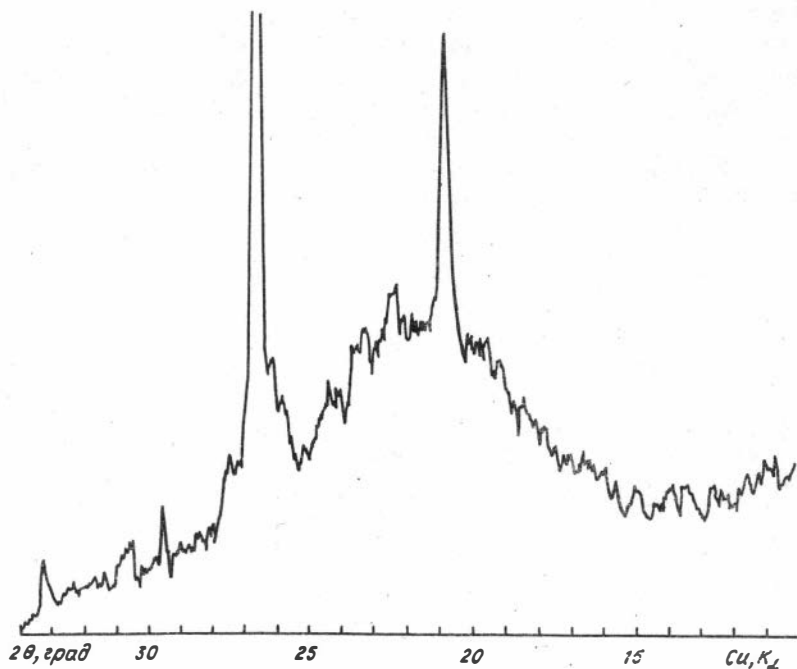


Рис. 26. Рентгенограмма смеси баддингтонит+кварц после опыта при  $T=820^{\circ}\text{C}$ ,  $P=200$  МПа.

## Обсуждение результатов

Одним из предметов экспериментального изучения в связи с проблемами глубинных азотсодержащих флюидов и происхождения азота атмосферы явилось изучение устойчивости аммонийсодержащих минералов (Eugster, Munoz, 1966; Hallam, Eugster, 1976). Высокое содержание аммиака во флюиде, требуемое для образования и устойчивости баддингтонита, привело к выводу о том, что в нормальных условиях земной коры его образование вряд ли возможно (Hallam, Eugster, 1976). Однако верхний температурный предел устойчивости минерала в этих условиях на основании экспериментальных данных был ограничен  $T=700^{\circ}\text{C}$  при  $P=200$  МПа.

Полученные нами данные о стабильности баддингтонита в азотсодержащем флюиде с использованием внешних никель-бунзенитового и графит-метанового буферов при температурах до  $700^{\circ}\text{C}$  практически совпали с результатами Халлама и Югстера. Но оказалось, что в атмосфере аммиака минерал может быть устойчивым, по крайней мере до  $800^{\circ}\text{C}$ .

Известно, что тройная эвтектика  $\text{Ab}-\text{Or}-\text{Kv}$  в водной системе находится в области  $720^{\circ}\text{C}$ . Следовательно, в этой области температур возможно плавление и в системе  $\text{Бадд}-\text{Кв}-\text{H}_2\text{O}$ . Однако в чисто водном флюиде ожидать устойчивости баддингтонита до таких температур проблематично. Плавление же в преимущественно аммиачной атмосфере могло оказаться возможным лишь при значительно больших температурах. Оставалось не выясненным также влияние на температуру плавления в этой смеси состава исходного баддингтонита, зависящего от полноты замены  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  на ион аммония. Тем не менее проведенные эксперименты позволили получить расплав в смеси  $\text{Бадд}-\text{Кв}$  при  $820^{\circ}\text{C}$ , но структурное положение в его структуре азота пока не определено. Известно, что при растворении в силикатном расплаве аммиака в его структуре фиксируются  $[\text{NH}]$  группы (Mulfinger, 1966; Elmer, Norberg, 1967). Правда, растворение аммиака в приведенных случаях происходило при значительно более высоких температурах -  $1400^{\circ}\text{C}$  и атмосферном давлении. Участие воды (из цеолита) в плавлении смеси  $\text{Бадд}-\text{Кв}$  также не исключает возможное существование  $[\text{NH}]$  групп.

Таким образом, экспериментальным путем установлено, что при определенных условиях через плавление аммонийсодержащего полевого

шпата в алмосиликатный расплав может входить не только вода, но и азотсодержащие компоненты.

Удаление из расплава воды при изменении окислительно-восстановительных условий в сторону более восстановительных может привести к увеличению растворимости азота в расплаве (Mulfinger, 1966). Следовательно, в сильно восстановительных условиях могут быть достигнуты результаты, аналогичные таковым, полученным для более основных расплавов при высоких температурах (см. гл. 4). Принимая во внимание ограниченное распространение восстановленных парагенезисов в природных условиях, следует признать, что в обогащенных кремнеземом расплавах наиболее вероятным представляется накопление азота в умеренно восстановительных условиях в количествах, не превышающих первые проценты.

## 6. ПЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ АЗОТ В ГЛУБИННЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

---

### Проблемы существования азотсодержащих кристаллических фаз в глубинных парагенезисах

Высокая растворимость азота в алюмосиликатных расплавах, моделирующих природные системы, позволяет рассматривать их наряду с флюидами как одну из форм существования глубинного азота. Вероятность образования оксинитридных расплавов предполагает наличие еще одной формы фиксации азота – нитридов или оксинитридов различного состава как продуктов их кристаллизации (Chung, Wusirika, 1980; Unuma, Sakka, 1987). Кроме того, остается возможность появления таких соединений в результате взаимодействия алюмосиликатной матрицы пород с азотом при высоких температурах, предшествующих плавлению.

Возможность существования нитридов в условиях глубин Земли обсуждалась еще в начале века В.И.Вернадским (1983) в его "Очерках геохимии", где он приводит данные А.Бренна относительно находок нитрида железа (сильвестрита) в лавах и существовании гипотетического нитрида кремния (мариньякита). Эти предположения были подтверждены позднее находками нитридов и оксинитрида кремния в метеоритном веществе (Ramdohr, 1973; Bushwald, Scott, 1971; Mason, 1966). Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что образование и стабильность нитридов и оксинитридов обусловлены главным образом наличием восстановительных условий (Wada et al., 1988; Eklund et al., 1988). Это совпадает с геологическими данными о росте восстановленности флюидов с глубиной (Летников, 1980; Олейников и др., 1985) и данными об окислительно-восстановительном режиме верхней мантии. Так, А.А.Кадик с соавторами (1982), определяя  $f(O_2)$  минералов глубинного происхождения с помощью электрохимических ячеек, показали, что величины фугитивности кислорода для областей образования базальтовых магм в верхней мантии на 3–4 порядка ниже тех значений, которые определяются для лавовых излияний и вулканических газов на поверхности Земли и соответствуют условиям

свободной фазы углерода. В то же время по данным анализа включений в глубинных минералах отмечается корреляция повышенных содержаний азота с восстановленными формами флюида, содержащих метан и моноокись углерода (Kreulen, Shuiling, 1982; Кравцов, 1979; Лутц и др., 1976).

Принимая во внимание вероятность совместного нахождения азота и углерода в глубинных частях Земли, были поставлены специальные эксперименты по изучению поведения типичных минералов верхней мантии - оливина, энстатита, пирропа, шпинели и периклаза, а также анортита в восстановительных условиях в присутствии азота (табл. 15).

Таблица 15

Состав исходных минералов по данным микрозондового анализа, мас. %

Минерал	Fe	Mg	Al	Si
Ол	7.51	28.82	не опр.	19.22
Энст	не опр.	24.21	не опр.	27.98
Пир	13.52	11.20	12.84	20.03
Шп	0.35	16.58	38.18	0.02

Результаты экспериментов представлены в таблице 16. Для большинства новообразований характерны игольчатые и нитевидные кристаллы, дендриты (рис. 27, 28, 29, 30), связанные с протеканием газотранспортных реакций и обусловленные взаимодействием минералов с углеродом (механизм таких реакций рассмотрен в гл. 4). В результате происходит значительный вынос кремния и магния из исходной шихты в верхние части контейнеров. Железо, входящее в состав твердых фаз, переходит в силициды (рис. 31). Общей закономерностью карбо-термического восстановления минералов является деструкция магниезильных силикатов и образование окиси магния, нитридов кремния и алюминия, карбида кремния и сложных нитридов:  $\text{CaSiN}_2$  и  $\text{MgSiN}_2$ .

Фазовый состав продуктов карботермического восстановления  
минералов

Исход- ные веще- ства	Газ	Кон- тей- нер	Т, °С	τ, ч	Продукты опытов	
					основная масса	агрегаты в верхних частях контейнера
1	2	3	4	5	6	7
Ол+С (1:1)	N <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1480	4.5	Ол, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Fe <sub>n</sub> Si <sub>m</sub>	Нитевидные крист. и сферолиты
Ол+С (1:2)	N <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1480	4.5	Ол, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Fe <sub>n</sub> Si <sub>m</sub>	Нитевидные крист. и сферолиты, иголецчатые крист. Ол и MgO
Ол+С (1:1)	N <sub>2</sub>	С	1480	4	Ол, MgSiN <sub>2</sub> , SiC, Fe <sub>n</sub> Si <sub>m</sub>	Иголецчатые крист. Ол, MgO, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , MgSiN <sub>2</sub>
Ол+С (1:2)	NH <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1510	5	Ол, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC, Fe <sub>n</sub> Si <sub>m</sub>	Иголецчатые крист. Ол; Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , шпинель
Ол+С (1:1)	N <sub>2</sub>	Pt	1420	1	Ол, Fe <sub>n</sub> Si <sub>m</sub>	Иголецчатые крист. Ол
Шп+С (1:1)	N <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1480	4.5	Шп, следы AlN	Не выражены
Шп+С (1:2)	N <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1480	4	Шп, следы AlN	Не выражены
Пир+С (1:1)	N <sub>2</sub>	С	1480	4.5	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , MgSiN <sub>2</sub> , Fe <sub>n</sub> Si <sub>m</sub>	Иголецчатые крист. и дендриты Шп, Ол, MgO
Пир+С (1:2)	NH <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1510	5	Ол, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , MgSiN <sub>2</sub> , Шп	Иголецчатые крист. Ол, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Шп, MgSiN <sub>2</sub>
Пир+С (1:1)	N <sub>2</sub>	С	1500	4	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , MgSiN <sub>2</sub> , Шп	Не выражены

1	2	3	4	5	6	7
Энст+С (1:1)	N <sub>2</sub>	С	1480	4.5	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Игольчатые крист. Ол, MgO
Энст+С (1:1.2)	N <sub>2</sub>	С	1490	4	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC, MgO	Не выражены
Ан+С (1:3)	NH <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1550	4	SiC, AlN	SiC, AlN, CaSiN <sub>2</sub> , стекло
Пер+С (1:0.5)	N <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1480	4.5	MgO	Игольчатые крист. MgO

Оливин, в отличие от других силикатов, разрушается не полностью и подвергается перекристаллизации. Наиболее устойчивыми к условиям опытов являются периклаз и шпинель.

В опытах по оливину в присутствии азота на стенках корундовых тиглей образуются нитевидные кристаллы с "нанизанными" на них сферолитами (см. рис. 27). Рентгеновский фазовый анализ общей массы нитевидных кристаллов и сферолитов показал, что основной фазой этих агрегатов является шпинель. По результатам микронного анализа выделяются две группы по составу: близкие к сапфиру (со значительным содержанием кремния - до 5.58 мас.%) и близкие к шпинели (табл. 17). Широкий диапазон составов данных образований, видимо, связан с нестационарным составом сложного газового потока, состоявшего из SiO, MgO, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и кристаллизовавшегося на подложке из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корундовый тигель).

Параметры элементарной ячейки синтезированной таким образом шпинели оказались аномально низкими (табл. 18), значительно ниже чем у чисто магниевой шпинели-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и почти такими же, как γ-шпинели - рингвудита, которая, как известно, является фазой высоких давлений.

Ввиду малого размера частиц и сильной люминесценции образца не удалось снять качественного спектра комбинационного рассеивания на рамановском микроанализаторе "Omars-89". Тем не менее

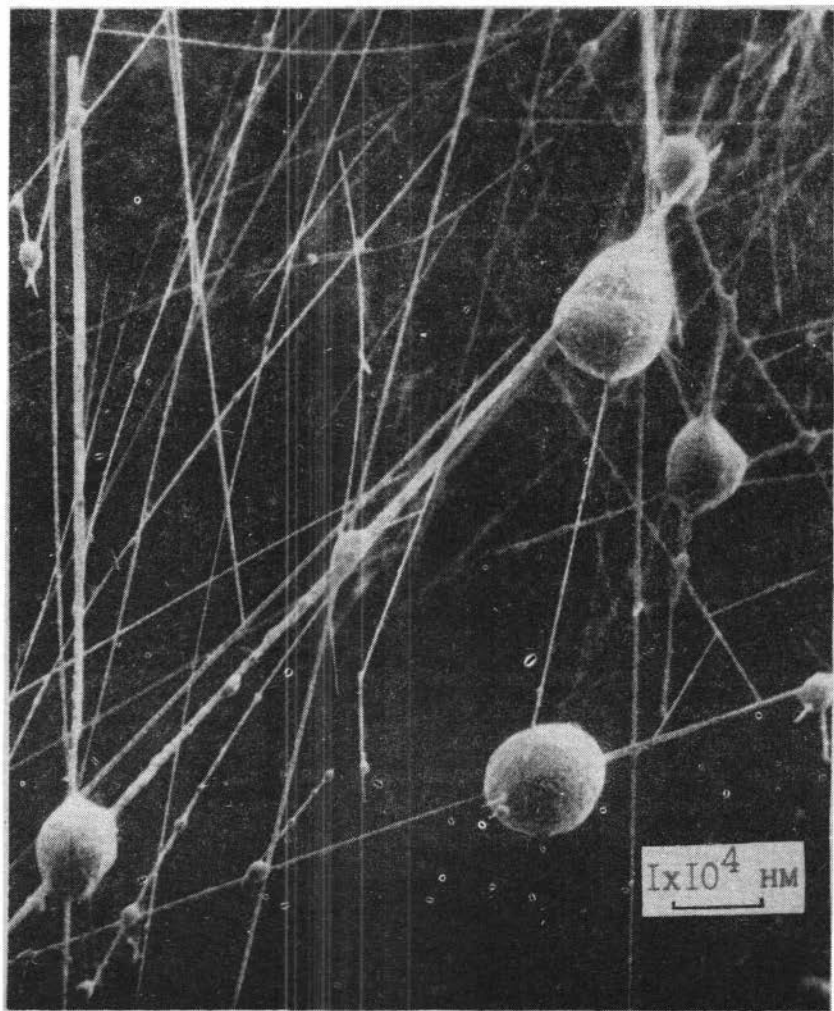


Рис. 27. Нитевидные кристаллы и сферолиты шпинели. Увеличение  $\times 1000$ .



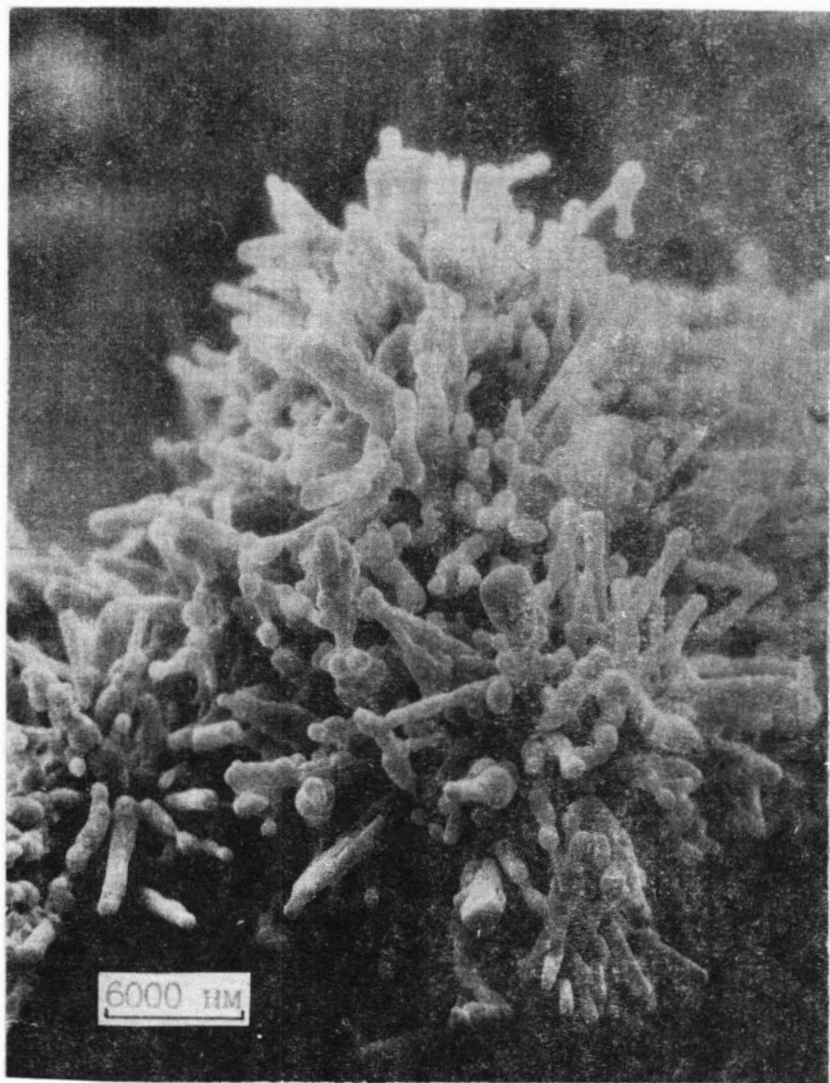


Рис. 28. Лендритоподобный агрегат шпинели. Увеличение  $\times 28\ 000$ .



Рис. 29. Игольчатые кристаллы перекристаллизованного оливина на поверхности шихты. Увеличение  $\times 2100$ .

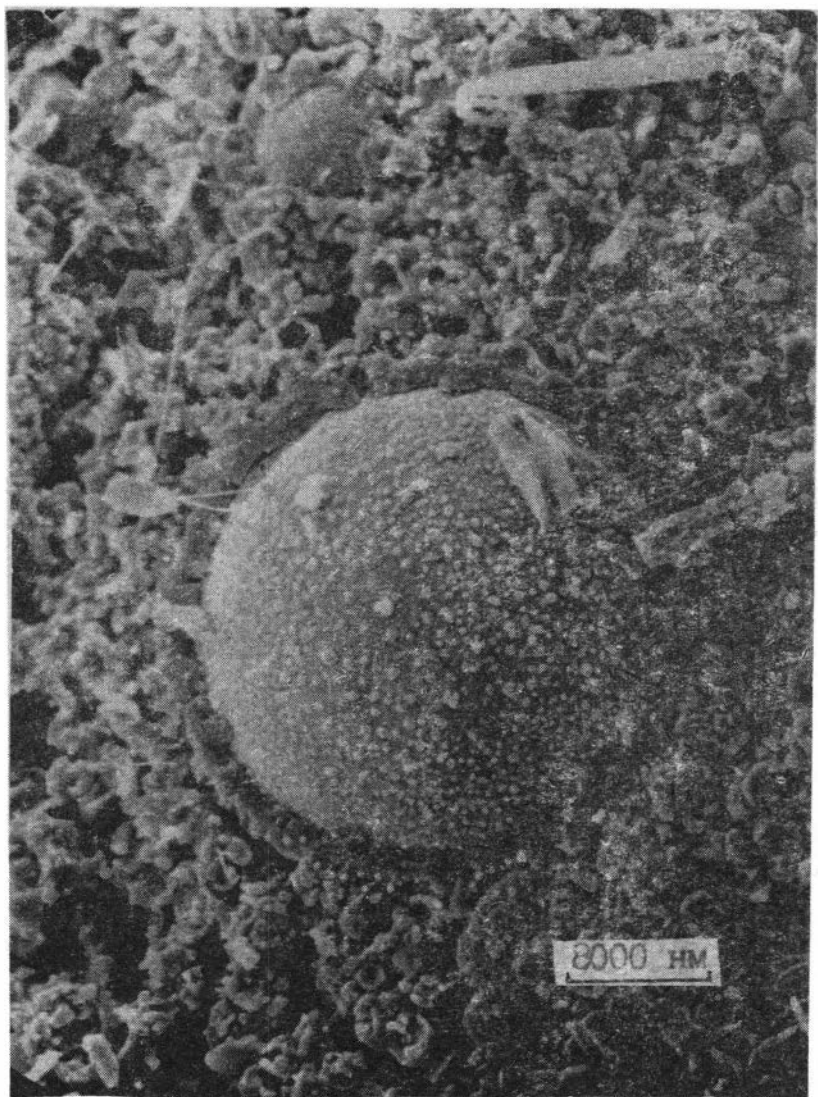


Рис. 30. Дендрит MgO. Увеличение  $\times 3000$ .



Рис. 31. Шарообразная форма выделений силицидов железа на поверхности шихты. Увеличение  $\times 21\ 000$ .

Таблица 17

Сравнение составов нитевидных кристаллов и сферолитов, образовавшихся по оливину, с составом сапфирина и шпинели по данным микронзондового анализа ( мас.%)

	Mg	Al	Si	Fe
Сапфирин $2\text{MgO} \times 2\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$	13.6	31.6	8.1	-
Нитевидный кристалл	14.73	34.40	4.58	0.07
----- "" -----	15.84	36.45	2.36	0.02
Сферолит	17.23	28.93	5.58	0.02
Шпинель $\text{MgAl}_2\text{O}_4$	17.08	37.93	-	-
Сферолит	16.37	37.16	0.33	0.03
----- "" -----	16.70	36.01	0.10	0.04
Нитевидный кристалл	16.00	37.88	0.10	0.02

установлено, что он характеризуется следующими линиями: 1006, 990, 950, 923, 844, 688, 660, 367, 355, 237  $\text{см}^{-1}$ . По данным микронзондового анализа оказалось, что нитевидные кристаллы содержат 0.5 мас.% N. Кроме того, высокие содержания азота были зафиксированы этим же методом для образующихся в опытах по карбо-термическому восстановлению игольчатых кристаллов оливина - 0.8 мас.% N. В отличие от шпинели вхождение азота в структуру оливинов на изменение параметров элементарной ячейки сказывается незначительно (табл. 19). Имеющиеся вариации скорее связаны с удалением из структуры минерала железа, которое, как отмечалось, фиксируется в виде силицидов.

Таблица 18

Сравнение параметров и объемов элементарной ячейки шпинелей

Шпинель	$\begin{matrix} o \\ a, \text{Å} \end{matrix}$	$\begin{matrix} o^3 \\ V, \text{Å}^3 \end{matrix}$
Исходная шпинель	8.0925(6)	529.97(12)
Шпинель после опыта	8.0779(3)	527.10(6)
Нитевидные кристаллы, образовавшиеся по оливину	8.0641(3)	524.41(6)
$\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ (Sawamoto, 1986)	8.0687(7)	----
Шпинель состава $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (Sharma et al., 1973)	8.0826(3)	528.02(5)

Примечание: В скобках указана дисперсия значения в последнем знаке.

Таблица 19

Параметры элементарной ячейки оливинов

Оливин	$\begin{matrix} o \\ a, \text{Å} \end{matrix}$	$\begin{matrix} o \\ b, \text{Å} \end{matrix}$	$\begin{matrix} o \\ c, \text{Å} \end{matrix}$	$\begin{matrix} o^3 \\ V, \text{Å}^3 \end{matrix}$
Исходный	4.7685(8)	10.2571(16)	5.9941(10)	293.92(12)
Форстерит [1]	4.7540(2)	10.1971(8)	5.9806(4)	289.92(6)
Перекристаллизованный	4.7213(8)	10.2246(18)	5.9809(9)	288.71(12)
Игольчатые кристаллы	4.7570(3)	10.2020(8)	5.9859(3)	290.49(6)

Примечание. [1] - Schwab, Kustner, 1977. В скобках указана дисперсия значения в последних знаках.

В связи с вышеизложенным были проведены исследования по систематическому определению возможного содержания азота в хромшпинелидах и оливинах, сосуществующих с алмазами во включениях в ксенолитах пироповых перидотитов (Соболев и др., 1989).

Азот регистрировался на микроанализаторе "ЖА-5А" с кристалл-анализатором "MIRISTATE". Все вариации содержания N оказались в пределах от 0.2 (предельная чувствительность обнаружения) до 0.4 мас.%. Присутствие азота зафиксировано примерно в 30% всех исследованных образцов. Независимая проверка микронзондовых анализов на электронном микроанализаторе "CAMSCAN" однозначно показала рост интенсивностей линии азота в энергетическом спектре только тех образцах оливинов и шпинелей из включений в алмазах, в которых ранее уже были установлены содержания более 0.3% на микронзонде "ЖА-5А".

При обсуждении возможного положения азота в шпинелях можно предположить несколько типов замещения  $O \rightarrow N$  в их структурах. Для синтетической шпинели известно образование твердых растворов серии  $MgAl_2O_4 - Si_3N_4$  (Jack, 1976). С этим, видимо, связано высокое содержание кремния в игольчатых кристаллах и сферолитах, образовавшихся по оливину. Для природных хромшпинелидов предпочтительней выглядит замена  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  в октаэдрических позициях на  $Cr^{3+}$ , что подразумевает в этом случае участие  $CrN$ . Известно, что при спекании  $MgAl_2O_4$  с нитридом хрома в атмосфере азота в структуре шпинели фиксируется до 0.068 мас.% N при  $1400^\circ C$  (Scruggs et al., 1968).

Механизм вхождения азота в структуру оливина пока неизвестен. Предполагается существование ограниченного ряда твердых растворов с нитридом кремния.

Изучение реакций карботермического восстановления при высоких давлениях, которые существуют в реальных геологических условиях, методически затруднено. Поэтому для оценки влияния давления на рассматриваемые процессы были проведены термодинамические расчеты. Выполнены они на примере взаимодействия оливина с углеродом во флюиде  $N_2 - CO$ . Из топологического анализа системы следует, что в ней возможны либо ассоциации с  $Si_3N_4$ , либо с  $MgSiN_2$ , что соответствует двум пучкам моновариантных равновесий (рис. 32), объединяющим следующие реакции (в квадратных скобках указаны соединения, не участвующие в реакции):

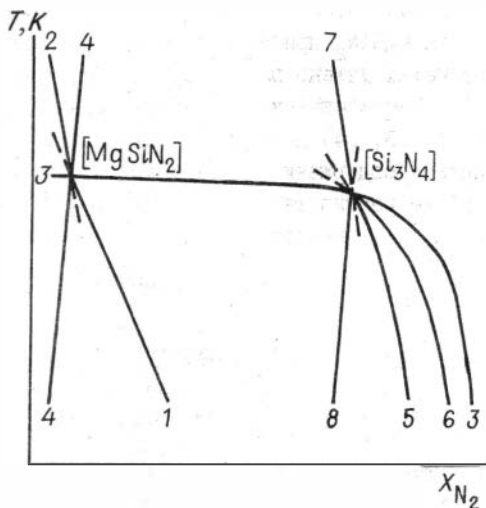
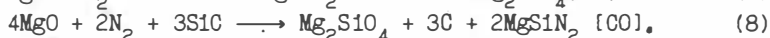
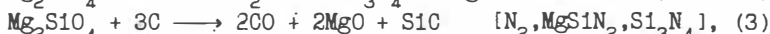


Рис. 32. Схематическая  $T-X_{N_2}$  диаграмма, показывающая топологию моновариантных реакций в системе  $Mg - N_2 - Si$ . Номера реакций указаны в тексте.



Состав  $N_2$ -CO флюида в системе  $Mg_2SiO_4 - C - N_2$  вычислен с помощью уравнения состояния Редлиха-Квонга:

$$P = - \frac{RT}{V - B} + \frac{A}{T^{1/2}V(V + B)}$$

Программа расчета  $T - N_2$  диаграммы реализована аналогично описанной ранее для углекислотных флюидов (Шведенков и др., 1984). Термодинамические константы веществ в рассматриваемых реакциях взяты из справочника Барина и Кнакке (Barin, Knacke, 1973). Вклад  $MgSiN_2$  в потенциал Гиббса реакций, включающих это соединение, определялся, исходя из  $\Delta G$  реакции:





и равен  $3953 - 8.85xT$  (Дж/моль) (Kaufman et al., 1982). Мольный объем  $MgSiN_2$  принят равным  $2.7172$  Дж/бар (David, Lang, 1970). В расчетах учтено плавление  $Mg_2SiO_4$  при  $2173$  К.

Топологическая увязка рассчитанных моновариантных кривых (рис. 33, 34) показывает, что неинвариантные точки лежат в области низких содержаний азота при температуре выше  $2500$  К и, по-видимому, не реализуются из-за разложения участников реакций. В связи с этим не приведены расчеты метастабильных (до  $2500$  К) равновесий (2) и (7), а  $T - X_{N_2}$  координаты реакций (4) и (8) даны в таблицах 20 и 21.

Из расчетных данных следует, что реакции карботермического разложения и азотирования оливина чрезвычайно чувствительны к разбавлению азотной атмосферы. Близкие свойства азота и окиси углерода (Рид и др., 1982) создают своеобразный эффект практически постоянных, не зависящих от состава коэффициентов фугитивности этих компонентов в смесях  $N_2 - CO$ . В результате необходимо довольно значительное повышение общего давления, чтобы изменить равновесный состав флюида при данной температуре. В целом высокие давления расширяют поля устойчивости по составу флюида  $N_2 - CO$  для  $Si_3N_4$  и  $MgSiN_2$ , образующихся за счет оливина.

На основании проделанных экспериментов можно констатировать, что в присутствии углерода и азота при высоких температурах и давлениях происходит деструкция граната, энстатита и анортита с образованием нитридов, карбидов и шпинели. Тем самым подтверждается гипотеза о фиксации азота в глубинном веществе Земли в виде нитридов и их возможное участие в петрогенезисе. Что касается шпинели, оливина и периклаза, то они испытывают перекристаллизацию и, вероятно, устойчивы в такой агрессивной химической среде. При этом происходит фиксация азота в структурах шпинели и оливина.

Отсутствие нитридов и азотсодержащих кристаллических фаз в наблюдаемых парагенезисах обусловлено тем, что при наличии достаточного количества кислорода и воды они разлагаются с образованием окислов и аммиака. Так, нитрид кремния при температурах выше  $500^\circ C$  окисляется парами воды:



Аммиак, в свою очередь, в окислительных условиях перейдет в

Рис. 33. Т -  $X_{N_2}$   
 диаграмма систе-  
 мы Ол -  $N_2$  - С  
 с участием  
 $MgSiN_2$ .

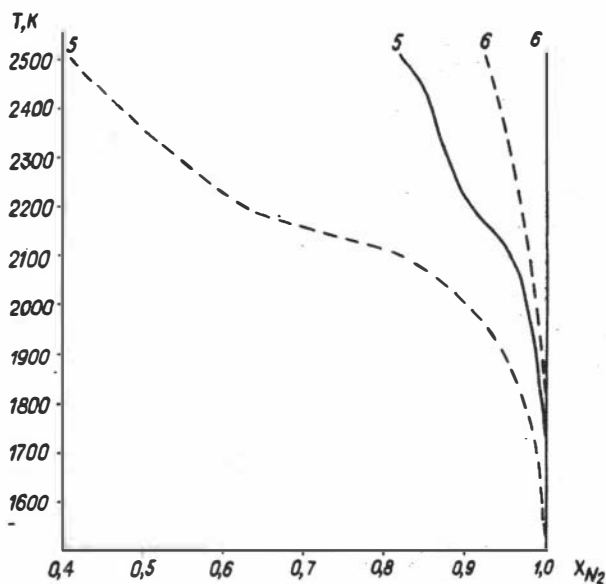


Рис. 34. Т -  $X_{N_2}$   
 диаграмма систе-  
 мы Ол -  $N_2$  - С  
 с участием  $Si_3N_4$   
 Нумерация реак-  
 ций та же, что  
 и в тексте.

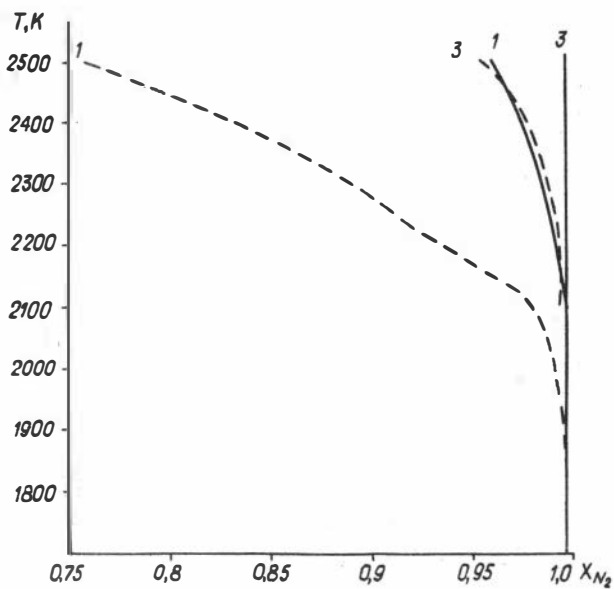


Таблица 20

Результаты расчета реакции:  $3SiC + 2N_2 \longrightarrow Si_3N_4 + 3C$ 

$P_{\text{общ.}} = 2000 \text{ МПа}$				$P_{\text{общ.}} = 1000 \text{ МПа}$		
$T, K$	$f(N_2), \text{ МПа}$	$f(CO), \text{ МПа}$	$X^*(N_2)$	$f(N_2), \text{ МПа}$	$f(CO), \text{ МПа}$	$X^*(N_2)$
1700	0.02	127.90	1.88	0.04	6573.9	0.06
1800	0.06	126.33	4.66	0.11	5985.28	0.17
1900	0.13	124.90	10.32	0.22	5501.04	0.40
2000	0.26	123.45	20.71	0.43	5096.82	0.84
2100	0.47	122.23	38.21	0.77	4755.05	1.62
2200	0.80	120.90	65.53	1.29	4462.77	2.87
2300	1.27	119.51	105.47	2.02	4210.25	4.75
2400	1.92	118.02	160.44	2.99	3990.09	7.44
2500	2.77	116.41	232.38	4.23	3796.53	11.06

Примечание:  $X^*(N_2) = X(N_2) \times 10^{-4}$ 

преобладающую в атмосфере форму азота - молекулярную. Поэтому нитриды определяются пока только в метеоритах, а азотсодержащие кристаллические фазы в тех парагенезисах, где была сохранена первичная восстановительная обстановка, например, в ксенолитах, сосуществующих с алмазами. В связи с этим в петрогенетических построениях необходимо учитывать не только те фазы, которые мы наблюдаем на земной поверхности, но и те, которые в силу смены физико-химических условий исчезли из парагенезисов.

Образование нитридов приводит к появлению структур значи-

## Результаты расчета реакции



P <sub>общ.</sub> = 2000 МПа				P <sub>общ.</sub> = 1000 МПа		
T, К	f(N <sub>2</sub> ), МПа	f(CO), МПа	X*(N <sub>2</sub> )	f(N <sub>2</sub> ), МПа	f(CO), МПа	X(N <sub>2</sub> )
1500	0.005	131.64	0.38	0.016	8218.43	0.02
1600	0.02	129.64	1.46	0.055	7301.42	0.07
1700	0.06	127.87	4.82	0.169	6573.77	0.25
1800	0.18	126.22	14.08	0.461	5984.93	0.76
1900	0.46	124.56	37.10	1.142	5500.14	2.05
2000	1.11	122.69	89.55	2.609	5094.67	5.06
2100	2.46	120.23	200.81	5.568	4750.31	11.59
2200	0.56	121.14	45.78	1.123	4462.84	2.69
2300	1.57	119.21	129.94	3.303	4208.98	7.77
2400	4.22	115.73	351.56	8.604	3984.52	21.37
2500	10.83	108.34	909.18	21.489	3779.40	56.12

Примечание:  $X^*(\text{N}_2) = X(\text{N}_2) \times 10^{-4}$ .

тельно более плотных, чем исходный кремнекислородный каркас силикатов (Jack, 1976), например, плотность  $\alpha$ -кварца составляет 2.53 г/см<sup>3</sup>, нитрида кремния - 3.18 г/см<sup>3</sup>. Даже частичная замена кислорода на азот в структуре шпинели и оливина вызывает ее само-

сжатие, это привело к появлению аномально низких параметров элементарной ячейки игольчатых кристаллов шпинели. Необходимо отметить, что образование структур высокой плотности в данном случае обеспечивается не воздействием давления, а исключительно химизмом среды.

Проведенные эксперименты и расчеты достаточно определенно указывают на то, что в процессе природного минералообразования азот может фиксироваться в виде нитридов и входить в состав силикатов и шпинелидов. Последнее также подтверждается исследованиями составов природных хромитов и оливинов.

Кроме нитридов и оксинитридов, существование которых, вероятнее всего, ограничено нижними частями земной коры, потенциальными источниками азота в этих и более близких к земной поверхности условиях остаются аммонийсодержащие минералы, прежде всего баддингтонит. Условия его образования и стабильности подробно рассмотрены в главе 5. Здесь же следует подчеркнуть, что расширение поля устойчивости баддингтонита по температуре на основании экспериментальных данных предполагает изменение наших взглядов на его роль в природном минералообразовании.

#### Оксинитридные расплавы и их роль в накоплении, перераспределении и транспортировке азота в геологических процессах

Представленные выше доказательства вероятности присутствия нитридов в природных парагенезисах и наличие азотсодержащих оливинов и шпинелидов в кимберлитах позволяют рассматривать их в качестве предпосылок существования оксинитридных расплавов в определенной физико-химической обстановке. Присутствие азота в глубинном флюиде в условиях буфера  $C-CO-CO_2$  или  $C-CH_4$ , подтвержденное многочисленными данными по анализу включений в минералах (Лутц и др., 1976; Kreulen, Shuiling, 1982), может приводить не только к его вхождению в структуру силикатов, но и прямому растворению газа в расплавах. Вполне вероятно, что такие системы могут накапливать азот в значительных количествах, а затем транспортировать его при своем перемещении. Попадая в области с более высокой фугитивностью кислорода и при растворении в них воды, оксинитридные расплавы будут окисляться и отдавать азот во флюид.

В случае контакта с водосодержащими толщами предпочтительнее выглядит переход азота во флюид в виде аммиака (Рябчиков, 1988) и образование азотно-водородных группировок в самом расплаве (Mullinger, 1966). В то же время образованные в восстановительных условиях оксинитридные расплавы будут оказывать влияние на окислительно-восстановительную обстановку в контактирующих с ними толщах.

Однако этим самым не ограничивается область существования оксинитридных расплавов. Источниками азота в условиях повышающегося потенциала кислорода для таких расплавов могут быть аммонийсодержащие минералы, образование которых в свою очередь нетрудно связать с наличием рассматриваемых расплавов. Выделяющийся в результате окисления восстановленных азотсодержащих систем аммиак в условиях высоких температур и давлений может легко вступать в реакции с галлоидно-водородными кислотами, в частности, образуя  $NH_4Cl$  (Соколов, 1966). Участие хлорида аммония в природных процессах подтверждается мощным выделением этого вещества вулканами и, особенно, фумаролами (Виноградов, 1959). Ион аммония является близким кристаллохимическим аналогом калия, что способствует его замещению в структуре силикатов (Eugster, Munoz, 1966), в частности полевых шпатов (Barker, 1964; Hallam, Eugster, 1976). В последнем случае образуется баддингтонит. Сохранение достаточно высокой восстановительной обстановки при наличии  $NH_3$  во флюиде в условиях понижающихся температур обеспечивает находки баддингтонита на поверхности земли (Erd et al., 1964; Gulbrandsen, 1974; Loughnan, Roberts, 1983). Повышение температуры при создании прочих вышеперечисленных условий может привести к появлению на контакте баддингтонита с кварцем (возможно, и другими силикатами, образующими низкотемпературную эвтектику с баддингтонитом) расплава, содержащего азот. Здесь, как и в случае частичного окисления первичного оксинитридного расплава водой, наиболее вероятно образование азотно-водородных структурных группировок. Видимо, в таком же виде находился азот в структуре стекла, захваченного ксенолитом оливина в алмазоносных лампроитах (Рябчиков и др., 1986). Однако точную информацию по этому вопросу могут дать лишь детальные структурные исследования, затрудненные из-за малой величины объекта.

Накопление значительных количеств азота на глубине в восста-

новительной обстановке в виде оксинитридных расплавов позволяет объяснить высокие концентрации этого газа, анализируемые при извержении некоторых вулканов, в частности на Камчатке (Соколов, 1966): В этом случае фиксируется как молекулярный азот, так и аммиак и его соединения, в основном  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Последнее связано со степенью окисленности флюида.

Суммируя вышесказанное, отметим, что азот может проходить путь от глубоко восстановленной формы, когда он замещает кислород в структурах расплавов и минералов, до окисленной преобладающей в атмосфере формы азота - молекулярной, через промежуточное состояние - азот-водородные группы (расплав и минералы) и аммиак во флюиде.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

---

Летучие играют важную роль в геологических процессах. Основные характеристики их влияния хорошо определены для таких распространенных компонентов, как вода и углекислота, активно исследуются хлор, фтор, сера и фосфор. Что касается азота, то до последнего времени изучение его поведения ограничивалось накоплением данных по анализу флюидных включений в минералах и составу вулканических газов. Между тем, его влияние на петрогенезис может оказаться существенным. Это подтверждается результатами экспериментальных исследований, изложенных в данной работе, которые позволяют сделать следующие выводы:

1. Азот растворяется в значительных количествах в алюмосиликатных расплавах, моделирующих природные базит-ультрабазитовые системы, что подтверждается двумя независимыми методами анализа. Вхождение азота в структуру расплава обеспечивается главным образом созданием восстановительных условий протекания этого процесса.

2. Аммонийсодержащий полевой шпат плавится без разложения в смесях с кварцем, что приводит к появлению азотсодержащего расплава, моделирующего гранитные составы.

3. Доказана вероятность существования азотсодержащих расплавов в природных условиях.

4. В присутствии углерода и азота при высоких температурах происходит деструкция граната, энстатита и анортита с образованием нитридов, карбидов, оливина, шпинели и периклаза. Тем самым подтверждается гипотеза о фиксации азота в глубинном веществе Земли в виде нитридов и их возможное участие в петрогенезисе. Наличие восстановительной обстановки приводит также к вхождению



азота в структуры оливина и шпинели, что показано в эксперименте и на природных образцах этих минералов.

Таким образом присутствие азота либо содержащих его компонентов в восстановительных условиях может влиять на состав и эволюцию магматических расплавов и сосуществующих с ними фаз, определять последовательность плавления или кристаллизации минералов.

В настоящей работе мы ограничились в основном лишь доказательством возможности растворения азота в модельных порообразующих расплавах различного состава и рассмотрели влияние на этот процесс решающего, на наш взгляд, фактора, каким является окислительно-восстановительная обстановка. Несомненный интерес представляет собой изучение влияния на растворимость азота состава расплава и температуры плавления. Эти аспекты являются предметом дальнейших исследований. То же относится и к выяснению предельной растворимости азота в каждом отдельном случае. Данные по плавлению в системе баддингтонит-кварц носят предварительный характер и будут уточняться как в отношении установления состава буферизирующего флюида, так и в определении структурного положения азота в расплаве. При азотировании минералов глубинных пород основной упор был сделан на экспериментальное и теоретическое доказательство существования азотсодержащих фаз в природе. Условия образования азотсодержащих шпинели и оливина и изучение возможных твердых этих минералов с нитридами с кристаллохимической точки зрения представляет отдельную задачу и составляет предмет дальнейших исследований.

Хочется верить, что в свете представленной работы проблема участия азота в природных процессах получит новый импульс своего развития и привлечет внимание широкого круга исследователей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

---

- Боганов А.Г., Руденко В.С., Башнина Г.Л. Закономерности кристаллизации и природа кварцевого стекла // Изв. АН СССР. Неорганические материалы.- 1966.- Т.2, № 2.- С.363-375.
- Вернадский В.И. Очерки геохимии.- М.: Наука, 1983.- 422 с.
- Виноградов А.П. Химическая эволюция Земли.- М.: Изд-во АН СССР, 1959.- 43 с.
- Водопьянов А.Г., Кожевников Т.Н., Баранов С.В. Взаимодействие тугоплавких оксидов металлов с углеродом // Успехи химии.- 1988.- Т.LVII, вып.9.- С.1419-1439.
- Годовиков А.А., Малиновский И.Ю., Смирнов С.А. и др. Установка высокого давления усилием 500 тонн (УВД-500) // Экспериментальные исследования по минералогии (1969-1970).- Новосибирск, 1971.- С.151-156.
- Долгов Ю.А., Бакуменко И.Т., Томиленко А.А., Чупин В.П. Метаморфическое и магматическое минералообразование по данным термобарохимии // Геология и геофизика.- 1984.- № 12.- С.41-53.
- Дорошев А.М., Кузнецов Г.Н. Уточнение параметров элементарной ячейки кристаллов методом наименьших квадратов // Физико-химические исследования минералообразующих систем.- Новосибирск, 1982.- С.154.
- Дубровик Т.В., Полищук В.С., Самсонов Г.В. Получение нитрида магния // Журн. прикл. химии.- 1964.- Т.37.- С.1828-1830.
- Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов.- М.: Metallurgia, 1966.- Ч.2.- 703 с.
- Кадик А.А., Луканин О.А., Шилобреева С.Н. Окислительно-восстановительный режим верхней мантии и характер ее дегазации при образовании базальтовых магм // Природные газы Земли и их роль в формировании земной коры и месторождений полезных ископаемых.- М., 1982.- С.6-7.
- Кайгородский И.С., Дегтярева И.В. Карборундовые огнеупоры.- М.: Metallurgia, 1963.- 271 с.
- Камышов В.М., Есин О.А., Чучмарев С.К. Растворимость азота в безжелезистых шлаках // Изв. вузов. Чер. металлургия.- 1964.- № 7.- С.24.

- Кармайкл И.С.Е.** Стекла и стекловатые породы // Эволюция изверженных пород / Под ред. Иодера Х.М.- М., 1983.- С.229-240.
- Кеннеди Дж., Холсер У.Т.** Соотношение между давлением и температурой и фазовые равновесия для воды и двуокси углерода // Справочник физических констант горных пород / Под ред. Кларка С.- М., 1969.- С. 343-354.
- Кравцов А.И.** Газы кимберлитовой трубки "Мир" // ДАН СССР.- 1979.- Т.245, № 4.- С.950-955.
- Летников Ф.А.** Флюидный режим метаморфизма.- Новосибирск: Наука, 1980.- 192 с.
- Лутц Б.Г., Петерсилье И.А., Каржавин В.К.** Состав газообразных веществ в породах верхней мантии Земли // ДАН СССР.- 1976.- Т.226, № 2.- С.440-443.
- Олейников Б.В., Никишов К.Н., Ковальский В.В.** Петролого-геохимические черты глубинной эволюции веществ кимберлитовой и базитовой магматических систем.- Якутск: Изд. ЯФ СО АН СССР, 1985.- 200 с.
- Осоргин Н.Ю.** Хроматографический анализ флюидной фазы в минералах (методика, аппаратура, метрология).- Новосибирск, 1990.- 32 с. (Препр./Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР; №II).
- Перепелицын В.А.** Основы технической минералогии и петрографии.- М.: Недра, 1987.- 255 с.
- Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Польской С.Ф., Чехмир А.С.** Взаимодействие водорода с магматическими расплавами // Эксперимент в решении актуальных задач геологии / Под ред. Жарикова В.А.- М., 1986.- С.48-70.
- Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.** Свойства газов и жидкостей.- Л.: Химия, 1982.- 591 с.
- Рябчиков И.Д., Соловова И.П., Соболев Н.В. и др.** Азот в лампроитовых магмах // ДАН СССР.- 1986.- Т.288, № 4.- С.976-979.
- Рябчиков И.Д.** Геохимическая эволюция мантии Земли.- М.: Наука, 1988.- 36 с.
- Самсонов Г.В.** Нитриды.- Киев: Наук. думка, 1969.- 368 с.
- Соболев Н.В., Шведенков Г.Ю., Королик В.Н. и др.** Азот в хромитах и оливинах, сосуществующих с алмазами // ДАН СССР.- 1989.- Т.309, № 3.- С.697-700.
- Соколов В.А.** Геохимия газов земной коры и атмосферы.- М.: Недра, 1966.- 301 с.

- Стрелов К.К., Перепелицын В.А., Басьяс Б.П. и др. Новые данные о минералообразовании при производстве и применении огнеупоров // Эксперимент в области технического минералообразования.- М., 1975.- С.152-159
- Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. - М.: Мир, 1986. - 556 с.
- Флемингс М. Процессы затвердевания.- М.: Мир, 1977.-С. 45-76.
- Чуйко Н.М. Азот в твердой и жидкой электростали // Теория и практика металлургии.- 1936.- № 4.- С.56-72.
- Чучмарев С.К., Камышов В.М. О применении метода Чижевского к определению азота в шлаках // Завод. лаб.- 1964.- Т.30, № 9.- С.1068-1069.
- Шведенков Г.Д., Ран Э.Н., Калинин Д.В. и др. Установка для исследования силикатных систем под давлением воды и углекислоты // Экспериментальные исследования по минералогии (1974-1975).- Новосибирск, 1975.- С.126-133.
- Шведенков Г.Д., Шведенкова С.В. Полевые шпаты под давлением воды и двуокиси углерода.- Новосибирск: Наука, 1982.- 166 с.
- Шведенков Г.Д., Стрелетов А.Н., Шведенкова С.В. Реакции альбита и нефелина с кальцитом в водно-углекислотном флюиде // Геология и геофизика.- 1984.- № 4.- С.45-52.
- Шведенков Г.Д., Калинин Д.В., Стрелетов А.Н., Савинов А.В. О взаимодействии минералов глубинных пород с азотом в присутствии углерода // Геология и геофизика.- 1989.- № 10.- С.75-80.
- Bannister F.A. Osbornite, meteoritic titanium nitride // Miner. Mag.- 1941.- V.26.- P. 36-44.
- Barin I., Knacke O. Thermochemical properties of inorganic substances.-London: Springer-verlag, 1973.- 921 p.
- Barker D.S. Ammonium in alkali feldspars // Amer. Mineral.- 1964.- V.49, № 7-8.- P.851-858.
- Biernacki J.J., Wotzak G.P. Stoichiometry of the C + SiO<sub>2</sub> reaction // J. Amer. Ceram. Soc.- 1989.- V.72, № 1.- P.122-129.
- Brinker C.J. Formation of oxinitride glasses by ammonolysis of gels // J. Amer. Ceram. Soc.- 1982.- V.65, № 1.- C4-C5.
- Bushwald V.F., Scott E.R.D. Occurrence of CrN in iron meteorites // Nature. Phys. Sci.- 1971.- V.232.- P.113-114.

- Coon D.N., Rapp J.G., Bradt R.C., Pantano C.G. Mechanical properties of silicon-oxy-nitride glasses // *J. Non-Cryst. Sol.*- 1983.- V.56.- P.161-166.
- Dancy E.A., Janssen D. The dissolution of nitrogen in metallurgical slags // *Canad. Metall. Quarterly.*- 1976.- V.15, № 11.- P.103-110.
- Davies M.W., Miherali S.G. The equilibrium solubility of nitrogen in aluminosilicate melts // *Metall. Trans.*- 1971.- V.2.- P.2729-2733.
- David P.J., Lang Y.L.J. Structure de  $MgSiN_2$  et  $MgN_2$  // *Bull. Soc. Fran. Miner. Cryst.*- 1970.- T.93, № 2.- P.153-159.
- Eklund M., Forslund B., Eriksson G., Johansson T. Si-C-O-N high-pressure equilibria and  $\Delta G$  for  $Si_2N_2O$  // *J. Amer. Ceram. Soc.*- 1988.- V.71, № 11.- P.956-960.
- Elmer T.H., Norberg M.E. Effect of nitriding on electrolysis and devitrification of high-silica glasses // *J. Amer. Ceram. Soc.*- 1967.- V.50, № 6.- P.275-279.
- Erd R.C., White D.E., Fahey J.J., Jee D.E. Baddingtonite, an ammonium feldspar with zeolitic water // *Amer. Mineral.*- 1964.- V.49, № 7-8.- P.831-850.
- Eugster H.P., Munoz J. Ammonium micas: possible sources of atmospheric ammonia and nitrogen // *Science.*- 1966.- V.151.- P.683-686.
- Flood H., Knapp W.J. Structural characteristics of liquid mixtures of feldspar and silica // *J. Amer. Ceram. Soc.*-1968.- V.51, № 5.- P. 259-263.
- French B.M., Eugster H.P. Experimental control of oxygen fugacities by graphite - gas equilibrium // *J. Geophys. Res.*- 1965.- V.70.- P.1529-1539.
- Frischat G.H., Schrimp G. Preparation of nitrogen containing  $Na_2O-CaO-SiO_2$  glasses // *J. Amer. Ceram. Soc.*- 1980.- V.63.- P.714-715.
- Glassley W.E., Bridgwater D., Konnerup-Madsen J. Nitrogen in fluids effecting retrogression of granulate facies gneiss: a debatable mantle connection // *Earth and Planet. Sci. Lett.*- 1984.- V.70.- P.417.
- Gulbrandsen R.A. Buddingtonite, ammonium feldspar, in the Phosphoria Formation, southeastern Idaho // *U.S. Geol. Surv. J. Res.*- 1974.- V.2.-P.693-697.

- Hall T.H.** Fixed points near room temperature // National Bureau of Standards spec. Publ.- 1971.- V.326.- P.313-314.
- Hallam M., Eugster H.P.** Ammonium silicate stability relations // Contrib. Mineral. and Petrol.- 1976.- V.57.- P.227-224.
- Healy C., Parker A.** The chemical determination of nitrogen in the nitrides of boron, titanium, zirconium, molybdenum, niobium, tantalum and vanadium // AERE-R 6491, H.M.S.O.- London, 1970.
- Higashi S.** Tobelite, a new ammonium dioctahedral mica // Miner. J.- 1978.-V.11.- P.138-146.
- Itohara Y., Honma H.** Ammonium in biotite from metamorphic and granitic rock of Japan // Geochim. et Cosmochim. Acta.- 1979.- V.43.- P.503-509.
- Itohara Y., Suwa K.** Ammonium biotites from precambrian rock in Finland: the significance of  $\text{NH}_4$  as significant chemical fossil // Geochim. et Cosmochim. Acta.- 1985.-V.49.- P.145-151.
- Jack K.H.** Review sialon and related nitrogen ceramics // J. Mater. Sci.- 1976.- V.11.- P.1135-1158.
- Kaufman L., Hayes P., Birnie D.** Calculation of quasibinary quasiternary oxynitride systems // High Temperatures- High Pressures.- 1982.- V.14, № 6.- P.619-742.
- Keil K., Andersen C.A.** Occurrence of sinoite,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , in meteorites // Nature.-1965.- V.207, № 4998.- P.745-746.
- Kesson S.E., Holloway J.R.** The generation of  $\text{N}_2$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  fluids for use in hydrothermal experimentation 11. Melting of albite in multispecies fluid // Amer. Mineral.- 1974.- V.59, № 5,6.- P.598-603.
- Kreulen R., Shulling R.D.**  $\text{N}_2$ - $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$  fluids formation of the dome de l'Aguot, France // Geochim. et Cosmochim. Acta.- 1976.- V.46, № 2.- P.193-203.
- Loedcke C.J., Loehman R.E.** Electrical properties of yttrium-aluminum-silicon oxynitride glasses // J. Amer. Ceram. Soc.- 1980.- V.63.- P.190-193.
- Loehman R.E.** Preparation and properties of yttrium-silicon-aluminum oxynitride glasses // J. Amer. Ceram. Soc.- 1979.- V.62.- № 9.- P.491-494.
- Loehman R.E.** Oxynitride glasses // J. Non-Cryst. Sol.- 1980.- V.42.- P.433-446.
- Loehman R.E.** Preparation and properties of oxynitride glasses // J. Non-Cryst. Sol.- 1983.- V.56.- P.123-134.

- Loughnan F.C., Roberts F.I.** Buddingtonite ( $\text{NH}_4$ -feldspar) in Con-  
dor oilshale deposit, Queensland, Australia // *Miner. Mag.*-  
1983.- V.47, Pt.3.- P.327-334.
- Luping Y., Quanxin F., Guanguing H., Jiazhi L.** Preparation and  
properties of some Li-Al-O-N glasses // *J. Non-Cryst. Sol.*-  
1983.- V.56.- P.167-171.
- Makishima A., Mackenzie J. D.** Direct calculation of Young's modu-  
lus of glass // *J. Non-Cryst. Sol.*- 1973.- V.12, № 1-2 P.35-45.
- Mason B.** Enstatite chondrites // *Geochim. et Cosmochim. Acta.*-  
1966.- V.30, № 1.- P.23-40.
- Mead A.** The determination of oxygen and nitrogen in some nitrides  
and carbides by inert gas fusion using an impulse heating furnace  
// AERE-R 6537, H.M.S.O.- London, 1971.
- Mirvald P.W., Getting J.C., Kennedy G.C.** Low-friction cell for  
piston-cylinder high-pressure apparatus // *J. Geophys. Res.*-  
1975.- V.86, № 11.- P.1519-1525.
- Mori M., Inoe H., Ochiai T.** Preparation of silicon nitride powder  
from silica // *Progress in nitrogen ceramics* / Ed. by Riley F.L.-  
Mausjhoff Publishes, The Hague, The Netherland, 1983.- P.21-30.
- Mulfinger H.-O., Meyer H.** Physical and chemical solubility of  
nitrogen in glass melts // *Glastech. Ber.*- 1963.- V.36, № 12.-  
P. 481-483.
- Mulfinger H.-O., Franz H.** Incorporation of chemically dissolved  
nitrogen in oxide glass melts // *Glastech. Ber.*- 1965.- V.36,  
№ 6.- P.235-242.
- Mulfinger H.-O.** Physical and chemical solubility of nitrogen in  
glass melts // *J. Amer. Ceram. Soc.*- 1966.- V.49, № 9. -  
P.462-467.
- Mysen B.O., Virgo D., Scarfe C.M.** Relation between the anionic  
structure and viscosity in silicate melts - Raman spectroscopic  
study // *Amer. Mineral.*- 1980.- V.65.- P.690- 710.
- Mysen B.O., Virgo D., Seifert F.A.** The structure of silicate  
melts implications for chemical and physical properties of  
natural magma // *Rev. Geophys. and Space Phys.*- 1982.- V.20.-  
P.353-383.
- Norton F.J.** Dissociation pressure of iron and copper oxides //  
General Electric Res. Lab. Rept. 55- R1- 1248, 1955.
- Ozturk B., Fruehan R.J.** The reaction of  $\text{SiO}(\text{g})$  with liquid  
slags // *Metall. Trans.*- 1986.- V.17b, № 6.- P.397-399.

- Parker A., Healy C.** The determination of nitrogen in silicon nitride // *Analyst.*- 1970.- V.95.- P.204-206.
- Randohr P.** The opaque minerals in stony meteorites.- New York: Elsevier, 1973.- 243 p.
- Roy R.** Aids in hydrothermal experimentation. II. Methods of making mixtures for both "dry" and "wet" phase equilibrium studies // *J. Amer. Ceram. Soc.*- 1956.- V.38, № 2.- P.145-146.
- Sakka S., Kamiya K., Yoko T.** Preparation and properties of Ca-Al-Si-O-N oxinitride glasses // *J. Non-Cryst. Sol.*- 1983.- V.56.- P.147-152.
- Sakka S.** Oxinitride glasses // *Ann. Rev. Mater. Sci.*- 1986.- V.16.- P.29-46.
- Sawamoto H.** Single crystal of modified spinel ( $\beta$ ) and spinel ( $\gamma$ ) phases of  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  and some geophysical implications // *Phys. and Chem. Miner.*- 1986.- V.13, № 1.- P.1-10.
- Schrumpf C., Frischat G.H.** Property-composition relation of  $N_2$ -containing  $Na_2O$ -CaO- $SiO_2$  glasses // *J. Non-Cryst. Sol.* - 1983.- V.56.- P.153-159.
- Schwab R.G., Kustner F.A.** Präzisionsgitterkonstantenbestimmung zur festlegung röntgenographischer bestimmungskriterien für synthetische olivine der mischkristallreihe forsteritfayalit // *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.*- 1977.- H.5.- S.205-215.
- Scruggs D.M., Vlcek L.H., Spurgeon W.M.** Reaction between nitrogen and spinel in chromium // *J. Amer. Ceram. Soc.*- 1968.- V.51, № 9.- P.473-481.
- Seifert F.A., Mysen B.O., Virgo D.** Structural similarity of glasses and melts relevant to petrological processes // *Geochim. et Cosmochim. Acta.*- 1981.- V.45.- P.1879-1884.
- Sellshop J. P.F., Madiba C.C.P., Annegarn H.J.** Light volatiles in diamonds: physical interpretation and genetic significance // *Nucl. Instrum. and Meth.*- 1980.- V.168.- P.529-534.
- Sharma S.K., Langer K., Seifert F.** Some properties of spinel phases in the binary system  $MgAl_2O_4$ - $MgFe_2O_4$  // *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.*- 1973.- H.10.- S.442-449.
- Sharma S.K., Virgo D., Mysen B.O.** Structure of glasses and melts of  $Na_2O$ - $xSiO_2$  ( $x=1,2,3$ ) composition from raman spectroscopy // *Carnegie Inst. Washington Jahrb.*- 1978.- V.77.- P.649-652.
- Shaw T.M., Thomas G., Loehman R.E.** Formation and microstructure of Mg-Si-O-N glasses // *J. Amer. Ceram. Soc.*- 1984.- V.67, № 10.- P.643-647.



- Somiya S., Yoshimura M., Kase J. Hydrothermal oxidation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and SiC powders // Second International Symposium on Hydrothermal Reactions: abstr. The Pennsylvania St. Univ. Press.-1985.- P.25.
- Solomon G.C., Rossman G.R.  $\text{NH}_4^+$  in pegmatitic feldspars from the southern black hills, South Dakota // Amer. Mineral.- 1988.- V.73.- P.818-821.
- Soulen J. R., Sthapitanonda P., Mergreave J. I. Vaporization of inorganic substances:  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$  and  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  // J. Phys. Chem.- 1955.- V.59, № 1.- P.132-136.
- Sweet J. R., White W.B. Study of sodium silicate glasses and liquids by infrared spectroscopy // Phys. Chem. Glasses.- 1969.- V.10.- P.246-251.
- Taft E.A. Characterization of silicon nitride films // J. Electrochem. Soc.- 1971.- V.118, № 8.- P.1341-1346.
- Taylor M., Brown G.E. Structure of mineral glasses- I. The feldspar glasses  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  // Geochim. et Cosmochim. Acta.- 1979.- V.43.- P.61-75.
- Taylor W.R., Green D.H. The petrogenetic role of methane: effect on liquidus phase relations and solubility mechanism of reduced C-H volatiles // Magmatic processes: physicochemical principles / Ed. Mysen B.O.: Geochem. Soc. Spec.-1987.- Publ.1.- P.121-138.
- Unuma H., Sakka S. Electrical conductivity in Na-Si-O-N oxynitride glasses // J. Mater. Sci. Lett.- 1987.- V.6.- P.996-998.
- Wada H., Wang M.-J., Tien T.-Y. Stability of phases in Si-C-N-O system // J. Amer. Ceram. Soc.- 1988.- V.71, № 10.- P.837-840.
- Watanabe A., Takahashi H., Nakatani F. Mechanism of dense magnesia layer formation near the surface of magnesia-carbon brick // J. Amer. Ceram. Soc.- 1986.- V.69, № 9.- C 213-C 214.
- Weyl W.A., Marboe E.C. The constitution of glass, a dynamic interpretation.- New York: Intersci. Publ., 1964.- V.11, Pt.1.- P.452.
- Wyllie P.J., Tuttle O.F. Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. 11. The effects of  $\text{NH}_3$  and HF in add to  $\text{H}_2\text{O}$ , on melting temperature of albite and granite // Amer. J. Sci.- 1961.- V.259, №2.- P.252-260.
- Zhang Shi-Chang, Cannon W.R. Preparation of silicon nitride from silica // J. Amer. Ceram. Soc.- 1984.- V.67, № 10.- P.691-696.