

происходит резко, что подтверждает кристаллохимическую природу данного эффекта.

Отношения $N_{ppm}^{initial}/N_{ppm}^{crystal}$ составили 0.8 для пирамиды роста грани {111}, 0.2 и 0.3 – для {100} и 0.06 – для {311}. При этом для секторов роста основных граней – {111} и {100} – это отношение сохраняется от эксперимента к эксперименту. Величины $\delta^{15}N$ в секторах {111} и {311} неотличимы от исходного значения, однако, сектор {100} значительно обогащен изотопом ^{15}N . Величина эффекта одинакова в обоих случаях и совпадает с опубликованной ранее для синтетического алмаза [1].

Average analytical data obtained for particular growth sectors within diamond crystals

characteristic	sector	crystal	
		150/3/5	140/4/6
$\delta^{15}N$ ‰	111	+1	-2
	100	+32	+34
	311	-2	N/A
N ppm	111	250	517
	100	97	128
	311	17	N/A

Рассматриваемые кристаллографические плоскости различаются положением атомов и “свободных” связей на растущей грани, а также расстоянием между слоями кристаллической решетки в пирамиде роста. Наиболее регулярными, с точки зрения атомарной структуры поверхности,

являются грани {100}: расстояния между плоскими сетками атомов постоянны и равны 0,8906 , каждый атом на поверхности имеет 2 “свободные” наклонные связи. Связи соседних атомов попарно сходятся, образуя по всей растущей поверхности однотипные узлы. Наименее регулярными являются поверхности {111}: плоские сетки атомов, каждый из которых имеет три “свободных” наклонных связи, чередуются сетками атомов с единственной “свободной” связью, расположенной перпендикулярно к плоскости октаэдра. Благодаря такому расположению связей, расстояния между соседними плоскими сетками различны и составляют 0.5142 и 1.5426. На растущей поверхности {311} имеются атомы как с одной, так и с двумя наклонными “открытыми” связями. Последние аналогичны описанным для поверхности {100}. Расстояние между плоскими сетками атомов постоянно и составляет 0.7272 .

Особенности поверхности разноименных граней позволяют предложить следующую причину наблюдаемых эффектов. Постоянство характеристик растущей грани куба благоприятно для встраивания единичных атомов и, соответственно, реализации статистического отбора. Это обуславливает фракционирование примеси как на уровне количества захваченных атомов, так и на изотопном уровне. Встраивание готовых группировок атомов в столь регулярную структуру требует высокой степени их совершенства и соответственно отсутствия примеси. Грани октаэдра, благодаря непостоянному расстоянию между плоскими сетками и разной плотности атомов в них, позволяют встраиваться как

единичным атомам, так и их 2-х и 3-х мерным группировкам. В данном случае захват примеси может происходить не только непосредственно на поверхности кристалла, но и при формировании группировок атомов, впоследствии встраиваемых в структуру кристалла. Имеющиеся фактические данные можно интерпретировать как свидетельство низкой эффективности механизмов фракционирования вещества в таких условиях.

Значительное обеднение примесью азота сектора роста грани {311}, и одновременное отсутствие изотопного эффекта, указывают на дискретность механизмов фракционирования примеси и ее изотопов. По характеру “свободных” связей грань тетрагонтриоктаэдра несет элементы поверхностей как октаэдра, так и куба. Расстояние между плоскими сетками в данном случае постоянно и, по сути, является наименьшим из трех рассматриваемых. Дальнейшие исследования позволят детализировать механизмы, обеспечивающие фракционирование атомов примеси и ее изотопов в процессе кристаллизации.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (№ 06-05-64751a) и Фондом содействия отечественной науки.

[1] S.R. Boyd, C.T. Pillinger, H.J. Milledge, M.J. Mendelsohn, M. Seal. Fractionation of nitrogen isotopes in a synthetic diamond of mixed crystal habit // Nature, 133, 1988, p. 604-607.

RMS DPI 2007-1-64-0

КРИОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГЕНЕЗИС БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ CRYOTEMPERATURE GENESIS OF NOBLE METALS

Рождествина В.И.

Rozhdestvina V.I.

Institute of Geology and Nature Management Far Eastern Branch Russian Academy of Sciences, Blagoveshchensk, Russia, veronika@ascnet.ru

The behavior of elements of noble metals is studied at cryotemperature. For the first time it is revealed, that at liquid-nitrogen temperature there is liberation of microimpurity Pt and Sb out of solid solution and formation intermetallic compound between these elements and lead. Intermetallide submicroscopic particles accumulate in intergrain spaces and being integrated as a result of coagulation. Relaxation processes pass through stages of formation modulated spherical bundle, concentration nanofluctuations and solid solution layering at cryotemperature.

Достаточно большая химическая активность благородных металлов по отношению к большинству химических элементов, наблюдаемая при анализе фазовых диаграмм состояния, и ограниченное число их минеральных форм могут свидетельствовать в пользу метастабильности образуемых соединений. С понижением температуры растворимость в твердом состоянии значительно снижается, в результате происходит распад твердых растворов с переходом в новое стабильное состояние.

Характеристическая температура Дебая, определяемая максимальной частотой спектра тепловых колебаний кристаллической решетки и отражающая величину сил сцепления и особенность характера химической связи, для большинства элементов благородных металлов лежит в области отрицательных температур. Для золота она составляет 142.9 К, для платины – 229 К. Одним из способов ускорения релаксационных процессов может служить выдержка образцов при низких температурах.

В работе исследовались Au-Pb твердые растворы, представляющие собой эвтектическую смесь соединения Pb_3Au и Pb и полученные при комнатной температуре в результате контактных механохимических реакций между пластинами химически чистого свинца с примесью Sb (0.002 мас. %) и золотой фольги с примесью Pt (0.003 мас. %).

720-часовая выдержка образцов при температуре 77 К (жидкий азот) обусловила формирование глобулярных модулированных структур. Формирование глобулярной субструктуры с элементами полосчатой и радиальной полигонизации наиболее выражено на Au-Pb составляющей эвтектики. Такая эволюция микроструктуры обусловлена полями внутренних упругих напряжений, возникающих вблизи примесного атома в твердом растворе. С понижением температуры амплитуда колебания атомов в узлах решетки уменьшается, напряжения в окрестности атома-примеси возрастает. Движимая внутренними флуктуациями, система покидает неустойчивое состояние и переходит в новое состояние. Энергетически более выгодным становится уменьшение объема и поверхности частиц, в результате происходит разделение вещества на субмикроскопические частицы глобулярной формы. Устанавливается новая пространственно-временная организация системы. Доля сегрегированного компонента становится сопоставимой с объемом частицы, элементы примеси легко вытесняются к границе зерна.

Последующие 720 часа при температуре 77 К наблюдаются процессы постепенного исчезновения модулированных глобулярных структур. После очистки от примеси система, стремясь перейти в новое энергетически более выгодное состояние, вызывает слияния субмикроскопических зерен. Идут дальнейшие процессы вытеснения примеси коагулирующимися глобулами с постепенным их оттеснением в межфазовые зоны. Формируются субмикрочастицы Pt-Pb-Sb состава Новообразованные платиново-свинец-сурьмяные частицы имеют кубический габитус или глобулярную форму. По размерной иерархии большая часть выделившихся частиц находится на субмикронном и наноуровне. Наблюдаются постепенные процессы агрегирования частиц с формированием коагулированных цепочек. Релаксационные процессы, пройдя стадию наноразделения вещества с формированием модулированных структур, привели к вытеснению элементов примеси из твердых растворов и фазообразованию между ними.

Кроме того, длительная выдержка при отрицательных температурах вызывает постепенное проявление нанофлуктуаций состава и в зернах

интерметаллида Pb_3Au , что приводит к расслоению золото-свинцового твердого раствора и формированию субструктуры в нем. Золото-свинцовый интерметаллид Pb_3Au является метастабильным соединением, релаксация которого при криотемпературах вызывает расслоение твердого раствора стехиометрического состава. При криотемпературах релаксационные процессы приводят к перераспределению вещества на субмикронном и наноуровне. Учитывая, что в природе соединение Pb_3Au встречается крайне редко, а парагенезис самородных Au и Pb существует, можно ожидать, что дальнейшие процессы релаксации приведут к полному обособлению золота и свинца в исследуемой системе.

Большая часть территории России находится в криотемпературной зоне. Так, несмотря на достаточное широкое развитие россыпей, содержащих минералы платиновой группы, на Дальнем Востоке привязку к коренному источнику имеют лишь единицы и соответственно вопросы их генезиса остаются открытыми. Результаты криотемпературных модельных экспериментов по изучению поведения элементов благородных металлов позволяют предположить, что причиной образования их микронных и субмикронных минеральных зерен может быть вытеснение микропримеси элементов платиновой группы из решетки минерала-растворителя в межзерновые зоны в процессе структурной перестройки при отрицательных температурах. Минеральная форма определяется элементными ассоциациями.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы 06-I-ОНЗ-112, поддержанной Отделением наук о Земле, и проекта 06-III-A-08-339, поддержанного Президиумом ДВО РАН.

RMS DPI 2007-1-65-0

**ПОВЕДЕНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ
ВОДНОГО ДАВЛЕНИЯ
THE BEHAVIOUR OF FIBROUS ZEOLITES AT THE VARIATION OF
WATER PRESSURE**

Сереткин Ю.В.*, Лихачева А.Ю.*

Серыоткин Ю.В.*, Likhacheva A.Yu.*

Бакакин В.В.**, Bakakin V.V.**

**Institute of Geology and Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia, yuvs@uiggm.nsc.ru*

***Institute of Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk*

Fibrous zeolites with common formula $\{C_2R_2A_2\} [(Si,Al)_5O_{10}]$ are characterized by vacancies in A-positions or their partial occupancy. Their occupation by water molecules at increase of water pressure results in the structural transformation to high-hydrated phase with enlarged volume. For ordered zeolites, the transition pressure is about 1 GPa (natrolite, scolecite) or higher (thomsonite). However, an additional hydration is possible at significantly lower water pressure. The reversibility of paranatrolite-tetranatrolite phase transformation has been found. The existence of a particular phase depends on both the cation composition and the water