

ПРИРОДНЫЙ КАРБИД КРЕМНИЯ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК: ПОЛИТИПИЗМ, СЛЕДОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ВКЛЮЧЕНИЯ

Ширяев А.А.¹, Griffin W.L.², Stoyanov E.^{3,4}

¹Институт Кристаллографии РАН, Москва, shiryayev@ns.crys.ras.ru;

²GEMOC, Sydney, Australia, wgriffin@els.mq.edu.au;

³Bayerisches Geoinstitute, Bayreuth, Germany;

⁴Arizona State University Department of Chemistry & Biochemistry, Tempe, USA,
emil.sto@googlemail.com

Карбид кремния представляет значительный интерес для различных областей фундаментальной и прикладной науки: от современной электроники до проблем редокс-состояния мантии. Крайне низкие значения фугитивности кислорода необходимые для образования SiC привели к тому, что находки природного карбида кремния (муассанита) часто приписывали техногенным загрязнениям. Однако в литературе описано весьма большое количество находок природного муассанита которые не согласуются с техногенной гипотезой. Муассанит обнаружен не только в мантийных породах (например, кимберлиты, алмаз), но также в метаморфических породах, известняках и пегматитах [1-3]. Генезис природного SiC до настоящего времени остается нерешенной проблемой.

В докладе представлены результаты детального исследования взаимодополняющими методами коллекции зерен природного SiC из двух существенно различных геологических обстановок: 1) из тяжелой фракции кимберлитов трубки Мир (Якутия), и 2) Триассовых известняков Болгарии. Образцы из известняков выделены из кислотно-нерастворимого остатка породы, отобранной нами из слоев, описанных как муассанит-содержащие в [4]. Исходные образцы известняка содержали хорошо триассовые окаменелости высокой степени сохранности. Образцы кимберлитового муассанита достигали 1 мм, Болгарские зерна не превышали 100 микрон. Большинство зерен прозрачны и как правило имеют зелено-голубую окраску. В соответствии с литературными данными [1, 3] большинство зерен представлены обломками, однако части зерен сохраняют кристаллографическую огранку.

Рамановская микроспектроскопия использована для идентификации политипов и некоторых включений, а также для оценки степени совершенства решетки. Основные и примесные элементы в SiC и в выведенных на поверхность включениях определены с помощью микрозонда и LAM-ICP-MS. Как образцы сравнения использованы синтетические кристаллы, выращенные разными методами (Ачесоновский

процесс и сублимация). Просвечивающая электронная микроскопия применялась для прямого изучения микроскопических включений.

Результаты

Структурное совершенство

С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что большинство зерен представлены гексагональным политипом 6H (55%). Сравнительно часто присутствуют зерна ромбоэдрического SiC (15R, 8%). Некоторые зерна представляют собой смесь этих политипов. В сумме, 73% зерен представлено политипами 6H и 15R. Остаток изученной коллекции представлен политипами 4H, 8H, и 21R. Спектры ~10% зерен указывают на присутствие длиннопериодных политипов и сильно разупорядоченных областей. Согласно спектроскопическим данным лишь небольшой процент зерен находится в напряженном состоянии. Спектры многих зерен указывают на присутствие значительных концентраций некомпенсированных примесей (вероятно, Al, B, возможно N); их концентрация достигает сотен ppm. Зерна 15R, в среднем, богаче примесями по сравнению с 6H; средняя концентрация примесей в Болгарских образцах выше, чем в кимберлитовых.

Особенности рамановских спектров, катодолюминесцентных карт и изотопных исследований некоторых зерен указывают на существование зональности на масштабах ~10 микрон [5]. В спектрах некоторых зерен обнаружены колебания, связанных с OH группами или водородом в структуре SiC.

Химический состав, включения

Изученные зерна природного муассанита являются практически стехиометрическим SiC с незначительной (0.1-0.3 вес%) кислорода. В образцах синтетического SiC обнаружены типичные для этого материала примеси Al, B, Ti, V, Sc. Концентрации этих элементов примерно одинаковы для природных и синтетических образцов. Однако химия зерен природного SiC несравнимо богаче. Карбид кремния подобен алмазу в плане крайне низкой емкости решетки по отношению к примесям. Исключением является ряд элементов, встраивающихся как примеси замещения (Al, N, B). Наиболее правдоподобным объяснением значительных отличий природных кристаллов от синтетических является количество и состав микроскопических включений.

В некоторых зернах обнаружены включения посторонних фаз. Наиболее распространены металлический кремний. Барический сдвиг в Рамановских спектрах подповерхностных включений кремния указывает на остаточное давление, достигающее нескольких килобар. Следующими по распространенности являются включения силицида железа (FeSi₂) и неидентифицированной кислород-содержащей Si(C,O) фазы. Морфологические особенности и взаимопроникновение фаз указывает на

сингенетический характер их образования. Детальное рассмотрение химического состава фаз и предположения о моделях образования природного SiC будут представлены в докладе.

Благодарности: Исследование частично поддержано грантом Президента РФ МК-147.2007.5.

1. Деркаченко Л.И., Зарецкая Г.М., Обухов А.П., Соколова Т.В., Филоненко Н.Е., Минералогия природного карбида кремния // Наука, Ленинград, 1972
2. Ляхович В.В., О генезисе акцессорного муассанита // Известия АН СССР, сер. геологическая, 1979, №4, с. 63-74
3. Маршинцев В.К., Природный карбид кремния в кимберлитах Якутии // Минералогический журнал, №12, с. 17-26
4. Gnoevaja N., Grozdanov L., Moissanite from Triassic rocks, NW Bulgaria // Proceedings of Bulgarian Geological Society, 1965, 26, 89-95.
5. Shiryayev A.A., Wiedenbeck M., Reutsky V., Polyakov V.B., Mel'nik N.N., Lebedev A.A., Yakimova R., Isotopic heterogeneity in synthetic and natural silicon carbide. // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, doi:10.1016/j.jpcs.2008.05.005