

## УПРУГИЕ МОДУЛИ КРИСТАЛЛА СПОДУМЕНА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 2,0 ГПа

Ультразвуковым импульсным методом в модифицированной твердофазной установке высокого квазигидростатического давления до 2,0 ГПа у кристалла сподумена в шести неэквивалентных кристаллофизических направлениях изучены скорости продольных и поперечных волн, а также плотности. На ориентированных по кристаллофизическим осям образцах кристалла сподумена получены по две скорости поперечных волн вдоль каждого из направлений распространения волны (при различающихся направлениях смещений в волне). Рассчитан полный тензор упругих постоянных кристалла сподумена.

**Ключевые слова:** кристалл сподумена; упругие свойства; скорость; продольные волны; поперечные волны; импульсный ультразвуковой метод; твердофазовая установка; упругие константы.

### Введение

Одной из основных задач современной физики твердого тела, решаемых на основе экспериментального получения значений физических констант, является установление соответствия между физическими (в том числе упругими) свойствами кристалла и его структурой. Упругие свойства, как и другие макроскопические свойства кристалла, определяются его структурой и отражают весьма сложные процессы различного рода микроскопических взаимодействий в решетке кристалла [Беликов и др., 1970; Александров и др., 2000; Чесноков, 1977; Воларович и др., 1975].

Теоретические расчеты физических свойств кристаллов [Anderson et al., 1971; Труэлл и др., 1972; Богуславский и др., 1972] до сих пор проведены лишь для кристаллов с простейшей структурой, хотя на этом пути в последние годы отмечен прогресс и современные (ab initio) методы позволяют рассчитывать свойства даже достаточно сложных по структуре кристаллов. Сравнение теоретических и экспериментальных данных показывает, что согласие между сопоставляемыми величинами достаточно редко может считаться удовлетворительным. Все это свидетельствует о том, что проблема теоретического расчета упругих свойств кристаллов со сколько-нибудь сложной структурой еще не решена.

Представляют интерес работы, ставящие задачей определение эмпирических закономерностей между определенным физическим свойством кристалла при высоких термобарических условиях и его структурой. Этот подход приобретает особый смысл в приложении к пороодообразующим минералам, весьма сложным и низкосимметричным структурам, для которых неприменим прямой путь теоретического расчета. Поэтому необходимы экспериментальные результаты при высоких термобарических условиях, получение которых связано с рядом затруднений [Воларович и др., 1975; Сафаров и др., 1984; Воларович и др., 1984; Сафаров, 1988; Баюк и др., 1982].

### Методика измерения скоростей упругих волн и плотности

Для измерения скорости упругих волн была разработана специальная методика, позволяющая

получать в одном опыте для одного образца сразу времена пробега продольной и поперечной волн разной поляризации, при этом регистрация времени пробега упругого импульса –  $t_p$ ,  $t_S$  и  $t_{S_1}$

осуществляется одновременно [Сафаров, 1986]. По сравнению с предыдущими исследованиями эта методика позволяет повысить точность измерения времени пробега продольной и поперечной волн и, следовательно, точность вычисления упругих параметров горных пород и минералов, а также может быть использована в более широком интервале давлений. По этой методике ориентированный образец кристалла сподумена помещали в камеру высокого давления таким образом, чтобы направление одной из кристаллофизических осей образца совпадало с направлением смещения в волне, генерируемой пьезокерамическим излучателем. В результате этих исследований на ориентированных по кристаллофизическим осям образцах оказалось возможным получить по две скорости поперечных волн вдоль одного направления распространения волны с различающимися направлениями смещений в волне. Опыты проводились в установке типа “цилиндр – поршень”, в которой передающей давление средой являлось твердое вещество – свинец [Воларович и др., 1974].

### Результаты исследований и их обсуждение

Одной из наиболее интересных групп с точки зрения изучения анизотропии скорости минералов, слагающих мантийные породы, включая эклогиты, перидотиты и др., являются клинопироксены. Изучение упругих свойств этих минералов представляет большой интерес для геофизики. Очень важно скорости упругих волн измерять при высоких термобарических условиях в соответствии с кристаллографическими направлениями [Сафаров и др., 1984; Воларович и др., 1984; Сафаров и др., 1981].

Прежде всего, сложно подобрать крупные совершенные кристаллы без значительных дефектов, так как для опытов при высоких давлениях требуются образцы больших размеров, достаточных для ультразвуковых измерений при высоких термодинамических условиях. Желательно также все образцы изготавливать из одного и того же монокристалла. Вторым сложным моментом в подобных экспериментах является определение скорости по-

перечных волн разной поляризации, особенно при ограниченном экспериментальном материале.

В этой работе исследован кристалл сподумена  $WiAl (Si_2O_6)$  – редкий минерал из представителей моноклинных пироксенов. Основными кристаллографическими характеристиками структуры клинопироксенов являются простые цепочки из кремнекислородных  $SiO_4$ -тетраэдров с радикалом ( $Si_2O_6$ ), связанные непрерывными построениями из катионных октаэдров с протяженностью в том же направлении. Цепочки вытянуты параллельно кристаллографической оси “с”, вдоль цепочками расположена спайность [110]. При изучении скоростей продольных и поперечных волн и упругих модулей в условиях атмосферного давления в некоторых клинопироксенах установлено, что анизотропия упругих свойств соответствует анизотропии структуры:  $C_{33} > C_{22} \approx C_{11}$  [Беликов и др., 1970; Александров и др., 2000]. Наибольшие значения скоростей упругих волн и модулей в моноклинных пироксенах наблюдаются в направ-

лениях протяженности  $SiO_4$ -тетраэдров, т.е. в направлениях с наибольшими силами связи [Вола-рович и др., 1975; Сафаров и др., 1984; Вола-рович и др., 1984].

Учитывая структуры исследуемого минерала, а также данные при атмосферном давлении, для измерения скоростей продольных и поперечных волн разной поляризации при высоких термобари-ческих условиях были изготовлены шесть образ-цов диаметром 13,5 мм и высотой 20 мм в шести неэквивалентных кристаллофизических направ-лениях, необходимых для полного расчета моду-лей упругости в том классе симметрии, к которо-му относится сподумен – в моноклинном типе симметрии [Беликов и др., 1970]. Определение скоростей проведено с тремя взаимно перпен-дикулярными векторами смещения в каждой рас-пространяющейся волне [Сафаров, 1998].

Результаты определения скоростей упругих волн и плотности для минерала сподумена при давлениях до 2,0 ГПа приведены в табл. 1.

Таблица 1

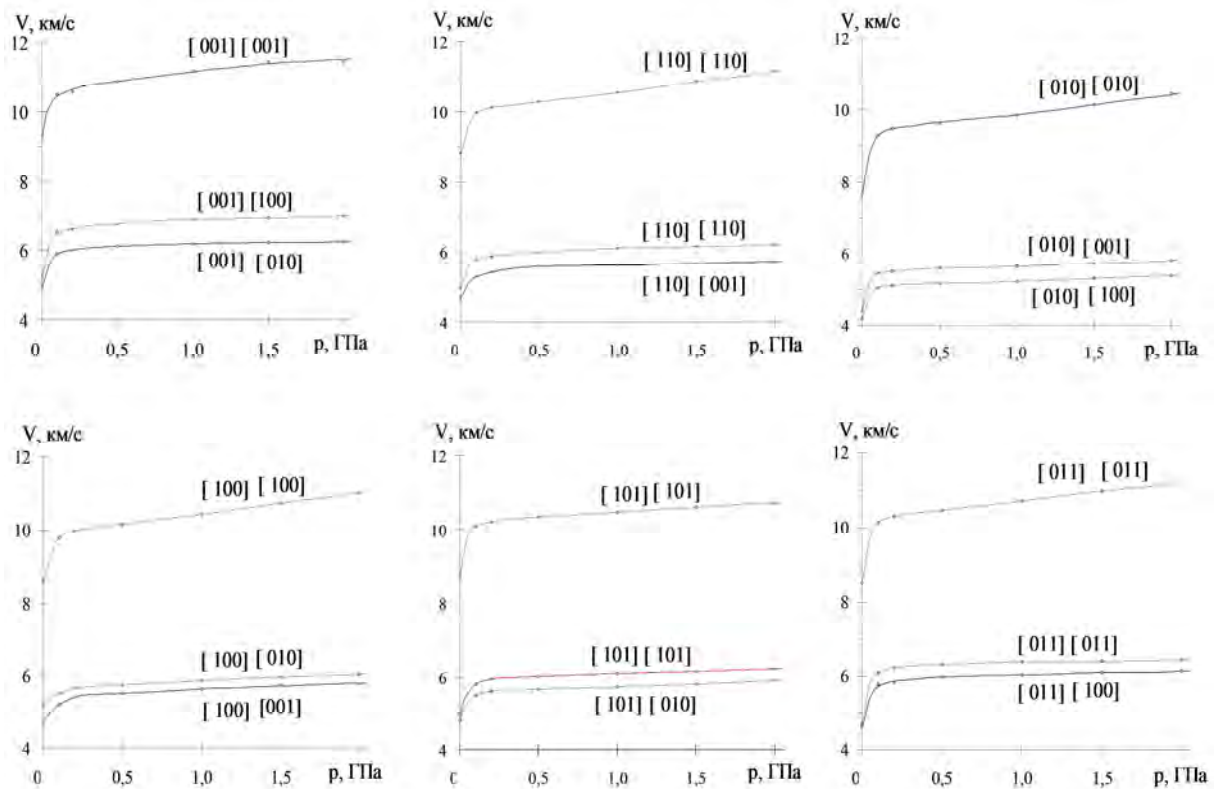
Скорости продольных ( $V_p$ ), поперечных ( $V_s$ ) волн (км/с) и плотность  $\rho$  (г/см<sup>3</sup>) при разных давлениях  $p$  (ГПа) в образцах сподумена

Направление	Смещение	Давление, ГПа						
		0,001	0,1	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0
Образец № 1 [001]	$\rho_1$	3,144	3,145	3,151	3,159	3,171	3,178	3,183
	[001] $V_1$	9,30	10,48	10,56	10,87	11,16	11,44	11,43
	[100] $V_2$	5,23	6,54	6,60	6,77	6,88	6,93	6,98
	[010] $V_3$	4,95	5,90	6,00	6,12	6,18	6,22	6,24
Образец № 2 [110]	$\rho_2$	3,16	3,167	3,171	3,181	3,192	3,199	3,200
	[110] $V_4$	8,82	9,96	10,11	10,28	10,54	10,84	11,14
	[110] $V_5$	4,96	5,78	5,84	5,99	6,09	6,15	6,21
Образец № 3 [010]	[001] $V_6$	4,69	5,28	5,41	5,58	5,61	5,66	5,70
	$\rho_3$	3,110	3,111	3,119	3,128	3,142	3,147	3,150
	[010] $V_7$	7,65	9,30	9,48	9,63	9,87	10,14	10,45
Образец № 4 [101]	[001] $V_8$	4,41	5,44	5,50	5,59	5,64	5,71	5,80
	[100] $V_9$	4,20	5,04	5,11	5,16	5,22	5,30	5,37
	$\rho_4$	3,114	3,119	3,123	3,132	3,146	3,153	3,153
Образец № 5 [100]	[101] $V_{10}$	8,62	9,78	9,98	10,14	10,43	10,73	11,02
	[101] $V_{11}$	5,20	5,51	5,65	5,75	5,87	5,96	6,04
	[010] $V_{12}$	4,72	5,21	5,41	5,52	5,64	5,74	5,78
Образец № 6 [011]	$\rho_5$	3,144	3,149	3,158	3,174	3,185	3,195	3,195
	[100] $V_{13}$	8,72	10,10	10,21	10,34	10,47	10,61	10,72
	[010] $V_{14}$	4,96	5,80	5,93	6,01	6,08	6,14	6,21
Образец № 6 [011]	[001] $V_{15}$	4,79	5,50	5,60	5,66	5,72	5,80	5,90
	$\rho_6$	3,159	3,163	3,169	3,176	3,188	3,197	3,197
	[011] $V_{16}$	8,54	10,14	10,32	10,48	10,72	10,98	11,96
Образец № 6 [011]	[011] $V_{17}$	4,69	6,08	6,23	6,31	6,38	6,40	6,44
	[100] $V_{18}$	4,62	5,78	5,84	5,98	6,03	6,09	6,13

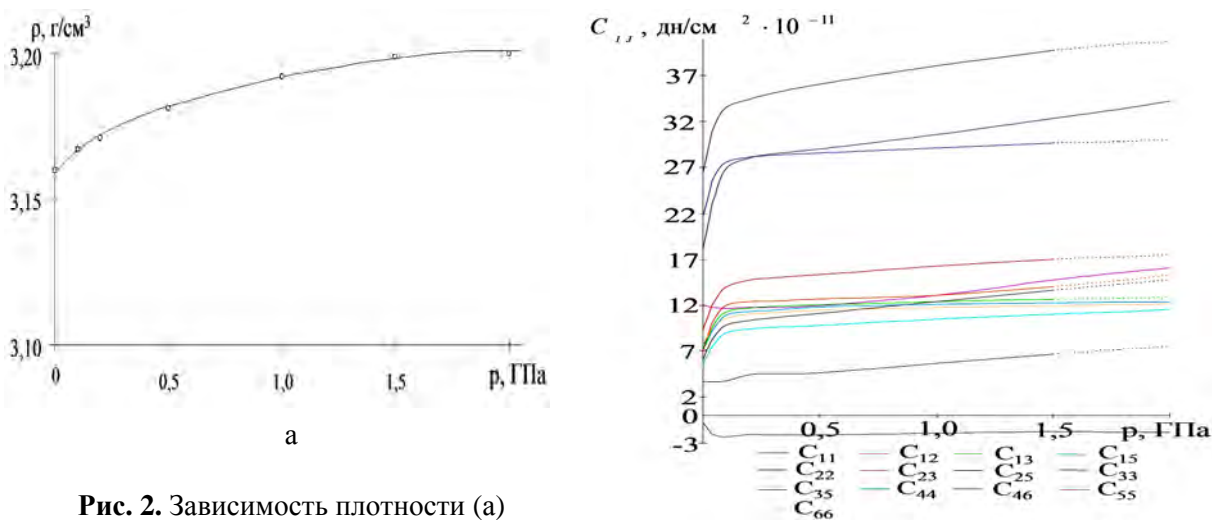
Значения скорости упругих волн в шести направлениях с тремя взаимно перпендикулярными векторами смещения приведены на рис. 1. Некоторые зависимости скорости продольных и поперечных волн от давления имеют аномальный характер. Эти области аномального уменьшения скорости с повышением давления, не характерные для идеального кристалла, могут быть объяснены повышенной начальной трещиноватостью исследуемого кристалла, подобно тому, как это отмечено для коровых и мантийных эклогитов из различных регионов [Сафаров, 2011].

На рис. 2, а показано изменение плотности с давлением до 2,0 ГПа. Данные приведены для одного образца. Кривые  $\rho = f(p)$  для остальных пяти образцов практически совпадают с кривой, приведенной на рис. 2. Однако в расчетах брались значения плотности, относящиеся к каждому исследованному образцу.

Результаты полного расчета упругих постоянных  $C_{ij}$  для минерала сподумена приведены на рис. 2, б и в табл. 2.



**Рис. 1.** Зависимости скорости упругих волн от давления в шести кристаллофизических направлениях с тремя взаимно перпендикулярными векторами смещения кристалла сподумена



**Рис. 2.** Зависимость плотности (а) и упругих модулей (б) кристалла сподумена от давления

Модули упругости  $C_{ij}$  ( $\times 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>) сподумена при высоких давлениях

Модуль упругости	Давление, ГПа						
	0,001	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2,0
C <sub>11</sub>	21,753	27,588	28,041	28,729	28,935	29,654	28,425
C <sub>12</sub>	12,066	11,686	11,470	11,967	13,099	14,964	16,111
C <sub>13</sub>	7,245	11,750	11,084	11,840	11,838	12,317	10,009
C <sub>15</sub>	5,595	9,050	9,407	9,830	10,521	10,925	11,978
C <sub>22</sub>	18,200	26,907	28,031	29,008	30,608	32,357	34,399
C <sub>23</sub>	7,011	12,033	12,604	12,297	12,937	14,058	23,233
C <sub>25</sub>	6,043	9,886	10,265	11,034	12,815	14,141	17,393
C <sub>33</sub>	26,425	33,933	34,081	36,430	38,103	39,793	37,678
C <sub>35</sub>	3,698	3,531	4,638	4,435	5,666	6,642	9,306
C <sub>44</sub>	7,704	10,948	11,344	11,832	12,111	12,295	12,394
C <sub>46</sub>	-0,782	-2,304	-2,084	-2,105	-1,935	-1,782	-1,824
C <sub>55</sub>	9,367	14,061	14,783	15,375	16,400	17,060	19,414
C <sub>66</sub>	7,735	10,593	11,105	11,465	11,774	12,045	12,321

Расчет модулей упругости основан на уравнении распространения упругих волн в анизотропных средах – уравнении Кристоффеля:

$$|\lambda_{ijmn} l_m l_n - \delta_{ij} \rho v^2| = 0, \quad (1)$$

где  $v$  – возможные фазовые скорости;  $\lambda_{ijmn}$  – упругие постоянные;  $l_1, l_2, l_3$  – направляющие косинусы волнового вектора;  $\rho$  – плотность;  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера.

Экспериментально для расчета полного тензора упругих постоянных сподумена по уравнению (1) необходимо измерить скорости упругих волн в шести кристаллофизических направлениях: [100], [010], [001], [110], [101] и [011] с тремя взаимно перпендикулярными векторами смещения в каждой распространяющейся волне [Беликов и др., 1970; Чесноков, 1977].

При высоком давлении для каждой экспериментальной точки на всех этапах повышения давления применено методика расчета, предложенную в [Беликов и др., 1970; Александров и др., 2000], так как выбор кристаллофизических осей был проведен в соответствии с их методикой. Для расчета упругих констант  $C_{ij}$  разработано специальную программу.

Исходными данными для расчета служат значения скорости продольных и поперечных волн и плотности, приведенные в табл. 1. По результатам расчета (табл. 2) видно, что по мере увеличения давления происходит незначительная инверсия значения модуля упругости по  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{25}$ ,  $C_{33}$  и  $C_{35}$ , а при давлении 2,0 ГПа значения  $C_{11}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{25}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{35}$  и  $C_{55}$  выглядят аномальными относительно их значений при давлении 1,5 ГПа. Поэтому при построении графиков  $C_{ij}$  для их наглядности проведено сглаживание значений констант и экстраполяция на 2,0 ГПа. Как видно из рис. 2, ход кривых зависимости  $C_{ij}$  от давления в целом напоминает кривые  $V = f(p)$ . Известно, [Волярович и др., 1983], что для всех клинопироксенов наблюдался в какой-то мере общий харак-

тер изменения скорости с давлением: вначале резкое возрастание, обусловленное ликвидацией микротрещиноватости и пористости, затем до 0,4–0,5 ГПа увеличения скорости почти не происходило, а для сподумена было заметно даже некоторое понижение скорости. После 0,7–0,8 ГПа скорость начинала возрастать более интенсивно. Наибольший прирост в значениях  $C_{ij}$  с давлением в сподумене наблюдается для тех констант, которые связаны с направлениями, где скорость возрастает с повышением давления наиболее интенсивно. Такие аномалии, вероятно, связаны с хрупкостью исследуемых минералов.

Значения  $C_{ij}$  при атмосферном давлении (табл. 2) в основном совпадают или близки к результатам, полученным ранее [Волярович и др., 1975]. Некоторое расхождение наблюдается для констант  $C_{25}$  и  $C_{35}$ . В работе [Волярович и др., 1975] они приведены со знаком минус. Для сподумена в этой работе только константа  $C_{46}$  имеет отрицательное значение.

Полученные в этой работе значения модулей упругости  $C_{ij}$  для кристалла сподумена можно использовать для проверки правильности модели верхней мантии с клинопироксеновым составом [Сафаров, 2011]. Кроме того, коэффициент изменения упругих констант с давлением входит в уравнение состояния твердого тела и, следовательно, может использоваться для задач теоретической геофизики.

### Выводы

1. Определены упругие и плотностные характеристики монокристалла сподумена при высоких давлениях до 2,0 ГПа.

2. Установлено, что сподумен может иметь скорости продольных волн более 11,96 км/с, а поперечных – 6,98 км/с и обладать упругой анизотропией.

3. Впервые при давлениях до 2,0 ГПа вычислен полный тензор упругих констант кристалла сподумена на основании экспериментальных данных для скоростей продольных и поперечных волн, а также плотности.

4. Полученные в работе данные дают возможность по-новому оценить сейсмическую анизотропию верхней мантии и подойти к ее моделированию на основе экспериментальных данных.

#### Литература

- Александров К.С., Продайвода Г.Т. Анизотропия упругих свойств минералов и горных пород. – Н.: Издательство СО РАН, 2000. – 354 с.
- Баюк Е.И., Воларович М.П., Левитова Ф.М. Упругая анизотропия горных пород при высоких давлениях. – М.: Наука, 1982. – 169 с.
- Беликов Б.П., Александров К.С., Рыжова Т.В. Упругие свойства породообразующих минералов и горных пород. – И.: Наука, 1970. – 276 с.
- Богуславский Ю.Я., Воронов Ф.Ф., Григорьев С.Б. К расчету динамических модулей твердых тел под давлением // ПМТФ. – 1972. – № 4. – С. 162–170.
- Воларович М.П., Баюк Е.И., Ефимова Г.А. Упругие свойства минералов при высоких давлениях. – М.: Наука, 1975. – 131 с.
- Воларович М.П., Баюк Е.И., Левыкин А.Н., Томашевская И.С. Физико-механические свойства горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах. – М.: Наука, 1974. – 223 с.
- Воларович М.П., Ефимова Г.А., Киреевкова С.М., Сафаров И.Б., Чесноков Е.М. Упругие константы диопсида при давлениях до 20 кбар // Изв. АН СССР. Физика Земли, 1984. – № 12. – С. 102–105.
- Воларович М.П., Ефимова Г.А., Киреевкова С.М., Сафаров И.Б. Аномальное поведение упругих характеристик клинопироксенов под действием высокого давления // Новые методы, аппаратуры и результаты экспериментальных исследований физических и структурных свойств минералов и горных пород при высоких термобарических режимах. – ВНР, Мишкольц, 1983. – С. 15–19.
- Сафаров И.Б., Воларович М.П., Ефимова Г.А., Киреевкова С.М. Анизотропия скоростей продольных и поперечных волн у диопсида при давлениях до 20 кбар // Геофиз. журн. – 1984. – № 1. – С. 70–74.
- Сафаров И.Б., Воларович М.П., Левитова Ф.М., Киреевкова С.М. Анизотропия скорости поперечных волн в оливинсодержащих породах при высоких давлениях до 15 кбар // Изв. АН СССР. Физика Земли. – 1981. – № 9. – С. 37–44.
- Сафаров И.Б., Киреевкова С.М. Устройства для определения упругих характеристик материалов. А.с. 1280518 СССР, заявл. 02.04.85; опубл. 30.12.86; БИ № 48.
- Сафаров И.Б. Анизотропия скоростей продольных и поперечных волн у кристалла сподумена при высоких термодинамических условиях // ДАН АР, 1998. – Т. LIV. – № 5–6. – С. 135–141.
- Сафаров И.Б. Петрофизические модели литосферных плит материков и океанов. – Баку: Элм, 2011. – 306 с.
- Труэлл Р., Элбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. – М.: Мир, 1972. – 349 с.
- Чесноков Е.М. Сейсмическая анизотропия верхней мантии Земли. – М.: Наука, 1977. – 144 с.
- Anderson O.L., Demarest H.H. Elastic constant of the central force model for cubic structures Polycrystalline aggregates and Instabilities // J. Geophys. Res. – 1971. – V. 76, № 5. – P. 1348.

### ПРУЖНІ МОДУЛІ КРИСТАЛА СПОДУМЕНА ПРИ ТИСКАХ ДО 2,0 ГПа

І.Б. Сафаров, Х.Б. Агаев

Ультразвуковим імпульсним методом у модифікованій твердофазній установці високого квазі-гідростатичного тиску до 2,0 ГПа у кристала сподумена в шістьох нееквівалентних кристалофізичних напрямках вивчено швидкості поздовжніх і поперечних хвиль, а також густини. На орієнтованих по кристалофізичних осях зразках кристала сподумена отримано по дві швидкості поперечних хвиль вздовж кожного з напрямків поширення хвилі (за різних напрямків зміщень у хвилі). Розраховано повний тензор пружних сталих кристала сподумена.

**Ключові слова:** кристал сподумена; пружні властивості; швидкість; поздовжні хвилі; поперечні хвилі; імпульсний ультразвуковий метод; твердофазова установка; пружні константи.

### ELASTIC MODULI OF SPODUMENE CRYSTAL AT PRESSURES UP TO 2.0 GPa

I.B. Safarov, H.B. Agayev

The velocities of longitudinal and transverse waves in the six inequivalent crystallographic directions and also the density for spodumene crystal was studied by ultrasonic impulse method in a modified solid-phase installation of high quasihydrostatic pressure up to 2.0 GPa. For samples of spodumene crystal which are oriented with crystallophysical axes the two velocities of transverse waves was obtained during their propagation along each of directions (for different directions of displacement in the wave). The complete tensor of elastic constants of the spodumene crystal was calculated.

**Key words:** crystal of spodumene, elastic properties, velocity; longitudinal wave; transverse wave; impulse ultrasonic method, solid-phase installation, elastic constants.

<sup>1</sup> Інститут геології НАН Азербайджану, м. Баку, Азербайджан

<sup>2</sup> Управління розвідувальної геофізики УГІГ ГНК РАЗ, м. Баку, Азербайджан