

На правах рукописи



Соколова Татьяна Сергеевна

**УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА МИНЕРАЛОВ
НА ОСНОВЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГЕЛЬМГОЛЬЦА**

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Иркутск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте земной коры Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук,
заведующий лабораторией
Дорогокупец Петр Иванович

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук,
заведующий лабораторией
Чудненко Константин Вадимович
ИГХ СО РАН, г. Иркутск

кандидат геолого-минералогических наук,
старший научный сотрудник
Подлесский Константин Константинович
ИГЕМ РАН, г. Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт геологии и
минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
г. Новосибирск

Защита диссертации состоится **16 мая 2014 г. в 10⁰⁰** часов на заседании
диссертационного совета Д 003.059.01 при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Институте геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 664033, г. Иркутск,
ул. Фаворского, 1а, факс: 8 (3952) 42-70-50, korol@igc.irk.ru, <http://www.igc.irk.ru>

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГХ СО РАН

Автореферат разослан « ___ » апреля 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.г.-м.н.



Королева Г.П.

Актуальность работы. Разрабатываемые модели уравнений состояния веществ и минералов постоянно прогрессируют с развитием техники экспериментирования при высоких температурах и давлениях и получаемыми на ее основе новыми данными. Наряду с этим, одним из важнейших направлений в науках о Земле остается глубинная минералогия, которая строится на знании термодинамических свойств породообразующих минералов при соответствующих P - T условиях. Уравнения состояния способны в полной мере выразить такие представления и описать свойства вещества в зависимости от температуры, объема и давления в условиях мантии и ядра Земли. С помощью термодинамических расчетов могут быть определены границы фазовых переходов и линии равновесия на P - T диаграммах различных систем минералов, к необходимости уточнения которых, приводят новейшие экспериментальные данные. Таким образом, аппарат термодинамики позволяет решать конкретные геологические задачи, представляя свойства вещества через строгие законы физики и математики и способствуя продвижению в их экспериментальном изучении. Подобные теоретические исследования необходимы, поскольку с их помощью можно выйти на новый уровень в понимании физико-химических особенностей веществ и условий их образования в глубинных оболочках Земли.

Цели и задачи работы. Основная цель работы заключается в развитии универсального подхода к построению уравнений состояния твердых веществ, который позволит проводить одновременный анализ экспериментальных измерений и рассчитывать любые термодинамические функции в широкой области температур и давлений.

Для этого необходимо решить следующий круг задач:

1. Модифицировать существующие программы построения уравнений состояния твердых веществ.
2. Разработать взаимосогласованные уравнения состояния, которые могут быть использованы в качестве шкал давления при расчетах.
3. Разработать универсальное уравнение состояния для минералов с учетом анизотропии физических свойств.
4. Построить аналитические уравнения состояния фаз в системах (на примере алмаз–графит и $MgSiO_3$ – MgO) и рассчитать линии равновесия между фазами.
5. Рассчитать и табулировать термодинамические функции рассматриваемых веществ и минералов в зависимости от T , V и P .

Фактический материал и методы исследования. Для решения поставленных задач автором была собрана база данных опубликованной

экспериментальной информации по P - V - T свойствам рассматриваемых веществ и минералов. Метод исследований заключался в одновременной обработке этих данных предлагаемой моделью уравнения состояния. Расчеты оптимизируют и новейшие экспериментальные измерения за период 2009-2013 гг., выполненные на современном оборудовании по всему миру (Франция, Германия, Япония, и др.). Математический вывод термодинамических функций (S , E , P , C_V , K_T , dP/dT) в зависимости от T и V на основе приближения Эйнштейна, участие в модификации уравнений состояния и их численная реализация были выполнены автором.

Новизна и научная значимость. Модифицировано аналитическое уравнение состояния твердых веществ, которое надежно сглаживает экспериментальные данные в диапазоне температур от ~ 100 К до температуры плавления вещества и до давлений в несколько сотен ГПа и позволяет рассчитать любые термодинамические функции в зависимости от T и P или от T и V . Для слоистых минералов с ярко выраженной анизотропией физических свойств предложено оригинальное уравнение состояния, в котором учтена разная зависимость характеристических температур от объема в тепловой части свободной энергии Гельмгольца (на примере графита и мусковита). Разработаны новые уравнения состояния фаз в системе $MgSiO_3$ - MgO , которые базируются на взаимосогласованных шкалах давления.

Практическая значимость. Корректированная рубиновая шкала давления и взаимосогласованные с ней уравнения состояния Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W и MgO могут быть использованы в качестве шкал давления при изучении P - V - T свойств веществ и минералов в алмазных наковальнях и многопуансонных аппаратах высокого давления. Уравнения состояния минералов в системе $MgSiO_3$ - MgO пригодны для расчетов фазовых соотношений в минералогии и петрологии, а также для расчета геофизических параметров (сейсмический параметр, адиабатический градиент температуры и др.). Предложенные уравнения состояния минералов в своей перспективе могут быть внедрены в программные комплексы типа «Селектор» и др.

Основные защищаемые положения.

1. На основе модифицированного уравнения состояния твердых веществ получены взаимосогласованные шкалы давления: Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W и MgO . Изотермы 300 К металлов и MgO согласованы с рубиновой шкалой давления, уточненная калибровка которой имеет следующую зависимость давления от сдвига линии люминесценции R1 рубина:

$$P(\text{ГПа}) = 1870 \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \left(1 + 6.0 \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right).$$

2. Термодинамические функции слоистых минералов с ярко выраженной анизотропией физических свойств могут быть надежно рассчитаны в рамках оригинального уравнения состояния, которое учитывает разную зависимость характеристических температур от объема в тепловой части свободной энергии Гельмгольца.
3. Уравнения состояния фаз в системе $MgSiO_3$ – MgO построены на основе упрощенной модели УС слоистых минералов с учетом взаимосогласованных шкал давления, что позволило корректно рассчитать линии фазовых равновесий этой системы.

Публикации и апробация работы. По теме диссертации опубликовано 20 работ, среди которых 4 статьи в журналах из перечня ВАК (1 в печати), 3 статьи в электронных журналах и 13 тезисов в сборниках международных и российских конференций. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях: XVI Российское совещание по экспериментальной минералогии, ИЭМ РАН, Черноголовка, 2010; Симпозиум «PSHP&T – 2011. Свойства веществ при высоких давлениях и температурах», НИИФ ЮФУ, пос. Лоо, 2011; Всероссийское совещание «Современные проблемы геохимии» посвященное 95-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона, ИГХ СО РАН, Иркутск, 2012; VII, VIII и IX Международная школа по наукам о Земле имени профессора Л.Л. Перчука (ISES – 2011, – 2012, – 2013), ОНУ имени И.И. Мечникова, Одесса, 2011, 2012, 2013; Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ – 2012, – 2013), ГЕОХИ РАН, Москва, 2012, 2013; Сибирский семинар по теоретическому и экспериментальному моделированию фаз при высоких температурах и давлениях, характерных для мантии и ядра Земли, ИФ СО РАН, Красноярск, 2013; III Международная конференция «Кристаллогенезис и минералогия», ИГМ СО РАН, Новосибирск, 2013.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы и приложения общим объемом 168 страниц. Диссертация включает 66 рисунков, 40 таблиц и список литературы из 395 наименований.

Благодарности. Работа выполнена в лаборатории петрологии, геохимии и рудогенеза Института земной коры СО РАН. Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.г.-м.н. П.И. Дорогокупцу. Автор искренне благодарен академику Ф.А. Летникову за постоянную поддержку проводимых исследований. Автор чрезвычайно благодарен д.г.-м.н. К.Д. Литасову за плодотворное сотрудничество и кооперацию, а также профессору В.Б. Полякову за консультации в области термодинамики минералов. Отдельную благодарность автор

выражает доктору Эли Брош за внимательное отношение к публикациям, а также д.г.-м.н. А.И. Киселеву, к.г.-м.н. Б.С. Данилову и к.г.-м.н. А.М. Дымщиц за ценные советы к диссертационной работе. За личную поддержку автор благодарит своих коллег по лаборатории.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. В настоящей главе определены основные понятия термодинамики и уравнения состояния (УС). Рассмотрены модельные приближения упругих, тепловых составляющих и дополнительных вкладов в УС (внутренняя ангармоничность и свободные электроны). Проведен анализ известных представлений зависимости параметра Грюнайзена от объема, которой напрямую влияет на надежность расчета термодинамических функций твердых веществ при высоких температурах и давлениях.

Энергия Гиббса играет важную роль при анализе термодинамических процессов в металлургии, химической технологии и моделировании химических и минеральных равновесий в коре и верхней мантии Земли. Для решения различных геохимических, петрологических и других задач [Авченко и др., 2010; Борисов, 2000; Galimov, 2012; Grichuk, 2012; Бычинский и др., 2012; Чудненко, Авченко, 2013; и др.] методами термодинамического моделирования в геологии используют ПК «Селектор» [Карпов, 1981] и его современные модификации [Карпов и др., 2001; Авченко и др., 2009; Чудненко, 2010; Kulik et al., 2013], а также ПК «Gibbs» [Шваров, 1999; 2008]. В этих системах для численного расчета энергии Гиббса в зависимости от температуры и давления используют базирующийся на полиномах математический формализм, который многократно описан в различных учебниках, справочниках и статьях (например [Дорогокупец, Карпов, 1984; Holland, Powell, 1998, 2011; Jacobs, Oonk, 2000; Kuskov, Kronrod, 2001; Brosh et al., 2008; Тупицын и др., 2009; Дунаева и др., 2010; Komabayashi, Fei, 2010; Karbasi et al., 2011; и др.]). Эйнштейновские функции для расчета термодинамических свойств в зависимости от температуры и давления были предложены в работах Т. Геря с соавторами [Геря и др., 1998; Gerya et al., 2004; и др.].

Свободная энергия Гельмгольца является основным термодинамическим потенциалом в физике твердого тела, геофизике, при анализе ударных данных, физике экстремальных состояний, что также описано в многочисленных работах (например [Жарков, Калинин, 1968; Кусков, Галимзянов, 1982; Альтшулер и др., 1987; Нама, Suito, 1996; Holzapfel, 1996, 2001; Молодец и др., 2000, 2007; Поляков,

Кусков, 1994; Khishchenko et al., 2002; Stixrude, Lithgow-Bertelloni, 2005; Краус, 2007; Жарков, 2011; Журавлев и др., 2012; Дорогокупец и др., 2012; и др.]). Путем дифференцирования свободной энергии Гельмгольца по объему можно рассчитать все термодинамические функции. Связь между энергией Гиббса (G) и свободной энергией Гельмгольца (F) определяется простым соотношением: $G=F+PV$, поэтому нет никаких сложностей в расчете энергии Гиббса, зная свободную энергию Гельмгольца.

В заключительной части обзора рассмотрены различные формы представления параметра Грюнайзена в зависимости от объема. Исследованию этой функции посвящено большое количество работ [Копышев, 1965; Леонтьев, 1981; Альтшулер и др., 1987; Молодец, 1997; Беломестных 2004; Burakovsky, Preston, 2004; Peng et al., 2007; Shanker et al., 2007, 2012; Srivastava, Sinha, 2009; Pandey, 2009; Rai et al., 2010; и др]. Объемная зависимость параметра Грюнайзена может быть определена через обобщенное уравнение Слейтера, Дугдала-Мак-Дональда и Зубарева-Ващенко:

$$\gamma = \frac{\frac{K'}{2} - \frac{1}{6} - \frac{t}{3} \left(1 - \frac{P}{3K}\right)}{1 - \frac{2tP}{3K}} + \delta, \quad (1.1)$$

где P , K , K' – определены из отсчетной изотермы, параметр t принимает фиксированные значения (0, 1 и 2, в соответствии с моделями) и δ – аддитивная нормировочная постоянная.

Интегрирование уравнения (1.1) приводит к простой зависимости характеристической температуры от объема [Eli Brosh, 2013, личное сообщение]:

$$\Theta = \Theta_0 x^{1/6-\delta} K_0^{-1/2} \left(K - \frac{2tP}{3}\right)^{1/2}. \quad (1.2)$$

Параметр t в уравнении (1.1) может быть и не целочисленным [Фортов, 2012]. В настоящих расчетах параметры t и δ были подгоночными. Исследование зависимости (1.1) с таким условием в области максимальных сжатий для твердых тел обнаруживает корректное изменение функции $\gamma(V)$.

Глава 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОСТРОЕНИЯ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ. В настоящей главе описаны принципы построения уравнений состояния твердых веществ на основе свободной энергии Гельмгольца.

Модифицированное уравнение состояния выглядит следующим образом. Свободную энергию Гельмгольца твердых веществ в зависимости от объема и температуры можно представить как сумму свободной энергии на отсчетной

изотерме (298.15 К или 300 К), которая зависит только от объема, тепловой части свободной энергии Гельмгольца и дополнительных вкладов, которые зависят от T и V :

$$F(V, T) = U_r + E_r(V) + F_{th}(V, T) - F_{th}(V, T_r) + F_e(V, T) - F_e(V, T_r) + F_{anh}(V, T) - F_{anh}(V, T_r), \quad (2.1)$$

где U_r – отсчетная энергия, $E_r(V)$ – упругая часть свободной энергии на отсчетной изотерме T_r , $F_{th}(V, T)$ – тепловая часть свободной энергии Гельмгольца, $F_e(V, T)$ и $F_{anh}(V, T)$ – вклады свободных электронов и внутренней ангармоничности в свободную энергию.

Давление на отсчетной изотерме можно определить согласно уравнению Хольцапфеля [Holzapfel, 2001, 2010]:

$$P_r(V) = 3K_0 X^{-5} (1 - X) \exp[c_0(1 - X)][1 + c_2 X(1 - X)], \quad (2.2)$$

которое имеет ряд преимуществ по сравнению с другими известными формами. В частности, оно является интерполяционным между низкими и высокими давлениями и дает правильный предел при бесконечном сжатии, соответствующий модели Томаса-Ферми. Дифференцируя уравнение (2.2) по объему при постоянной температуре, получаем изотермический модуль сжатия на отсчетной изотерме. Численное интегрирование (2.2) по объему определяет упругую часть свободной энергии.

Тепловую часть свободной энергии Гельмгольца можно представить моделью Эйнштейна с двумя характеристическими температурами, что позволит аппроксимировать теплоемкость в интервале температур от 100 К до температуры плавления вещества:

$$F_{th}(V, T) = m_1 RT \ln\left(1 - \exp\frac{-\Theta_1}{T}\right) + m_2 RT \ln\left(1 - \exp\frac{-\Theta_2}{T}\right), \quad (2.3)$$

где Θ_1 и Θ_2 – характеристические температуры, которые зависят от объема, $m_1 + m_2 = 3n$, n – число атомов в химической формуле, R – газовая постоянная ($R = 8.31451$ Дж K^{-1} моль $^{-1}$).

Дифференцируя уравнение (2.3) по температуре при постоянном объеме, определяем энтропию, внутреннюю энергию и изохорную теплоемкость:

$$S = -\left(\frac{\partial F_{th}}{\partial T}\right)_V, \quad E_{th} = F_{th} + TS, \quad C_V = \left(\frac{\partial E_{th}}{\partial T}\right)_V. \quad (2.4)$$

Дифференцируя (2.3) по объему при постоянной температуре найдем тепловое давление, изотермический модуль сжатия и наклон:

$$P_{th} = -\left(\frac{\partial F_{th}}{\partial V}\right)_T, \quad K_{th} = -V\left(\frac{\partial P_{th}}{\partial V}\right)_T, \quad (\partial P/\partial T)_V = \frac{\gamma}{V}C_V. \quad (2.5)$$

В уравнениях (2.5) присутствует параметр Грюнайзена (γ), объемную зависимость которого можно представить обобщенным уравнением (1.1), в котором параметры t и δ являются подгоночными.

Суммируя соответствующие функции, находим полное термодинамическое описание уравнения состояния – это коэффициент термического расширения: $\alpha=(\partial P/\partial T)_V/K_T$, теплоемкость при постоянном давлении: $C_P=C_V+\alpha^2TVK_T$, адиабатический модуль сжатия: $K_S=K_T+VT(\alpha K_T)^2/C_V$, энтальпия: $H=E+PV$, и энергия Гиббса: $G=F+PV$. Таким образом, все термодинамические функции достаточно просто рассчитываются математическими методами из уравнений, принятых для упругих и тепловых составляющих свободной энергии Гельмгольца. Полный математический вывод уравнений (2.4–2.5) приведен в Приложении работы.

Учесть дополнительные вклады в предлагаемой модели можно несколькими способами. Когда речь идет о минералах, то электронным слагаемым обычно пренебрегают, тогда термодинамическая модель УС должна учитывать влияние внутренней ангармоничности. Уравнения состояния металлов принято рассматривать с учетом электронной составляющей (в настоящих расчетах использовано классическое уравнение из работы [Жарков и Калинин, 1986]): $F_{el}(V,T) = -\frac{3}{2}nRe_0 x^g T^2$, а вклад внутренней ангармоничности может быть учтен в температурной зависимости характеристических температур в уравнении (2.3). Представить такую зависимость можно оригинальным уравнением из работы [Дорогокупец, Оганов, 2004]:

$$\Theta = \Theta(V,T) = \Theta(V)\exp\left(\frac{1}{2}aT\right) = \Theta(V)\exp\left(\frac{1}{2}a_0 x^m T\right), \quad (2.6)$$

где a_0 и m – подгоночные параметры уравнения состояния. Первый множитель в (2.6) – $\Theta(V)$, представляет собой зависимость характеристической температуры от объема, которую можно представить согласно уравнению (1.2).

Таким образом, предлагаемая модель уравнения состояния содержит всего до шести подгоночных параметров: $m_{I=2}$, Θ_1 , Θ_2 , g , a_0 и m , – что является преимуществом по сравнению, например, с приближением Бозе-Эйнштейна, используемым в расчетах в работе [Dorogokupets, Oganov, 2007]. В практической части работы (Гл.3, Гл.4) показано, каким образом предлагаемая термодинамическая модель работает, сглаживая различные экспериментальные измерения от стандартных условий до заданных температур и давлений.

2.2. Уравнение состояния слоистых минералов. Корректно представить термодинамику минералов с ярко выраженной структурной анизотропией в большинстве случаев оказывается весьма затруднительно, поскольку спектр колебаний атомов в таких структурах чрезвычайно сложен. Было замечено, что простая модель уравнения состояния плохо учитывают существующие различия в проявляемых свойствах слоистых структур. Поэтому необходимо сформулировать новые принципы построения УС, которые бы позволили качественно описать термодинамику таких минералов. Одним из возможных решений этой проблемы согласно [Ландау, Лифшиц, 1964] является представление тепловых составляющих несколькими характеристическими температурами подобно уравнению (2.3). Чтобы зависимость (2.3) наилучшим образом описывала различия в свойствах слоистых структур, введем в это уравнение разную зависимость характеристических температур от объема. Для этого параметры Грюнайзена в зависимости от объема представим известным уравнением [Альтшулер и др., 1987]:

$$\gamma = \gamma_{\infty} + (\gamma_0 - \gamma_{\infty})x^{\beta}, \quad (2.7)$$

где γ_0 и γ_{∞} – параметр Грюнайзена при стандартных условиях и при бесконечном сжатии ($x = 0$), соответственно, β – подгоночный параметр УС.

Интегрирование уравнения (2.7) приводит к следующей зависимости характеристических температур от объема:

$$\Theta(V) = \Theta_0 x^{-\gamma_{\infty}} \exp\left[\frac{\gamma_0 - \gamma_{\infty}}{\beta}(1 - x^{\beta})\right]. \quad (2.8)$$

Давление на отсчетной изотерме можно представить в виде более универсального уравнения Кунца [Kunc et al., 2003]:

$$P_r(V) = 3K_0 X^{-k}(1 - X) \exp[\eta(1 - X)], \quad (2.9)$$

которое позволяет изменять сжимаемость минералов индивидуально без введения членов высокого порядка. Параметр k в уравнении (2.9) может быть фиксированным или подгоночным, в результате чего уравнение Кунца обладает достаточной гибкостью. Остальные термодинамические функции рассчитываются по аналогии с уравнениями (2.4–2.5). В таком случае предлагаемая модель УС содержит до восьми подгоночных параметров.

Глава 3. ВЗАИМОСОГЛАСОВАННЫЕ ШКАЛЫ ДАВЛЕНИЯ. В настоящее время достигнуты большие успехи в изучении P - V - T свойств веществ и минералов в приложении к изучению мантии и ядра Земли [Bassett, 2009; Hemley, 2010]. Например, при изучении перехода перовскита в постперовскит и различных

структур железа в ядре Земли в алмазных наковальнях с лазерным нагревом измеренные температуры превысили 3000-5000 К при давлениях 150-350 ГПа [Hirose et al., 2008; Komabayashi et al., 2008; Tateno et al., 2009, 2010; и др.]. На изотерме 300 К измеренные давления превысили 560 ГПа [Ruoff et al., 1992; Dubrovinsky et al., 2012]. В таких исследованиях одной из важнейших проблем является корректное измерение давления. К сожалению, в этой области давлений не существует прямых барометров, поэтому давление в алмазных наковальнях измеряется с помощью специальных шкал, которые представляют собой уравнения состояния веществ с известной зависимостью давления от объема и температуры. Наиболее популярными среди них являются УС Au, Pt, MgO, NaCl и рубиновая шкала давлений, которые не всегда оказываются взаимосогласованными [Dorogokupets, Oganov, 2007].

В настоящей главе представлена схема получения взаимосогласованных шкал давления для квазигидростатических¹ условий. Для этого по термодинамическим, ультразвуковым и рентгеновским измерениям при нулевом давлении и ударным данным при высоких давлениях были построены уравнения состояния алмаза, периклаза, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta и W по формализму из Главы 2 с минимальным набором подгоночных параметров. Используя полученные изотермы 300 К веществ по измерениям [Speziale et al., 2001; Occelli et al., 2003; Dewaele et al., 2004a,b, 2008; Takemura, Singh, 2006; Jacobsen et al., 2008; Takemura, Dewaele, 2008; Tang et al., 2010] была рассчитана зависимость сдвига R1 линии люминесценции рубина от давления. По полученной рубиновой калибровке были исправлены изотермы веществ при 300 К и снова построены их уравнения состояния (Табл. 1). После чего полученные УС были проверены на независимых определениях.

Табл. 1. Параметры взаимосогласованных уравнений состояния веществ.

	C	MgO	Al	Cu	Nb	Mo	Ag	Ta	W	Pt	Au
K_0 , ГПа	441.5	160.3	72.8	133.5	170.5	260.0	100.0	191.0	308.0	275.0	167.0
K'	3.90	4.10	4.51	5.32	3.65	4.20	6.15	3.83	4.12	5.35	5.90
Θ_{10} , К	1561	748	381	296	302	353	199	254	309	177	179.5
m_1	2.436	3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Θ_{20} , К	684	401	202	169	134	222	115	101	172	143	83.0
m_2	0.564	3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
t	1.085	0.301	-0.958	1.401	-0.763	-0.791	2.210	-0.148	-0.591	-0.343	0.087
δ	-0.506	-0.235	-0.242	-0.07	-0.326	-0.802	0.178	-0.101	-0.686	0.167	0.134
a_0 (10^{-6}K^{-1})	-	17.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
m	-	4.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-
e_0 (10^{-6}K^{-1})	-	-	64.1	27.7	115.9	143.2	22.1	82.3	100.1	80.6	-
g	-	-	0.33	2.18	0.90	2.66	0.19	0.12	2.77	0.06	-

¹ Квазигидростатическими условиями можно считать условия в алмазных наковальнях с благородными газами в качестве среды передающей давления, а также условия при высоких температурах с лазерным отжигом, снимающим стрессовые напряжения.

Калибровка рубиновой шкалы уже неоднократно проводилась в негидростатических условиях [Mao et al., 1978], в аргоновой [Mao et al., 1986] и в гелиевой средах (обзор в работе [Syassen, 2008]). Новая калибровка рубиновой шкалы давлений, которая была получена в настоящей работе, имеет вид:

$$P(\text{ГПа}) = 1870 \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \left(1 + 6.0 \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right), \quad (3.1)$$

где $\lambda_0 = 694.24$ нм.

На рис. 1 показана разница между давлениями, рассчитанными по рубиновой шкале (3.1), и давлениями, рассчитанными по уравнениям состояния Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W и MgO. Отклонения на изотермах 300 К рассматриваемых веществ от рекомендованной рубиновой шкалы (3.1) практически не превышают $\pm 3\%$. В таком случае погрешность предлагаемой рубиновой шкалы давлений составляет порядка 3%.

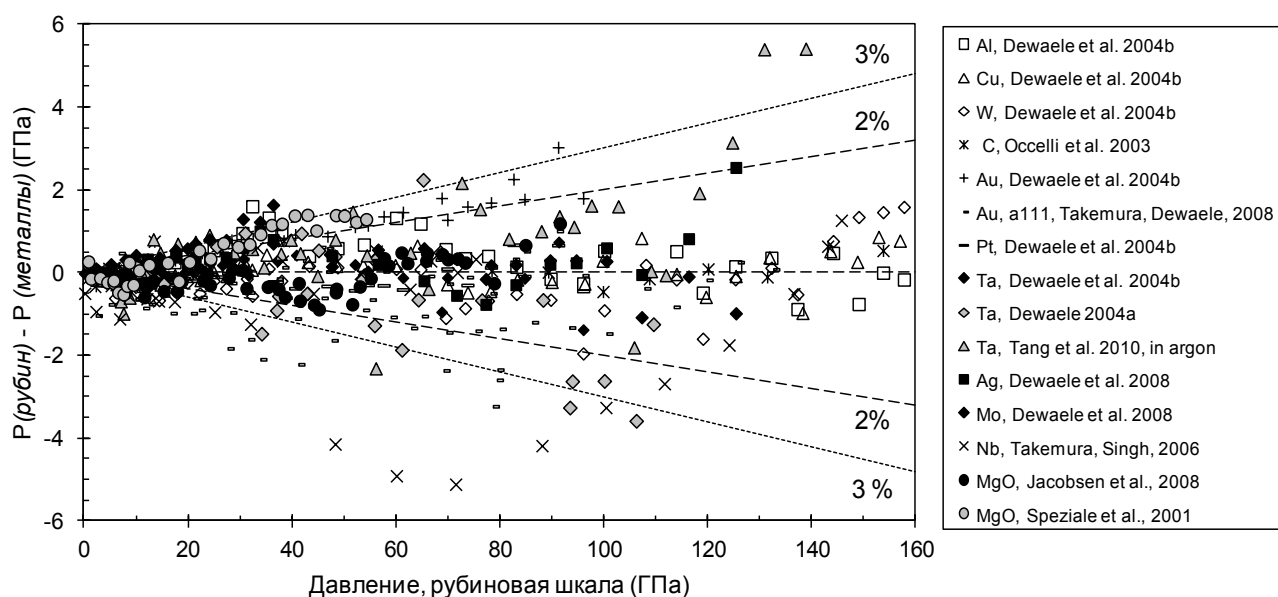


Рис. 1. Разница между давлениями, измеренными в работах [Dewaele et al., 2004b, 2008; Ocelli et al., 2003; Takemura, Dewaele, 2008; Tang et al., 2010; Takemura, Singh, 2006; Jacobsen et al., 2008; Speziale et al., 2001;], и рассчитанными по рубиновой шкале и давлениями, рассчитанными по изотермам 300 К для Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W, C и MgO.

На рис. 2 показана разница между современными рубиновыми шкалами и шкалой [Mao et al., 1986], которая считается классической и имеет широкое распространение в качестве стандарта давления. Видно, что последняя недооценивает давление на 10-15 ГПа при давлении 150 ГПа.

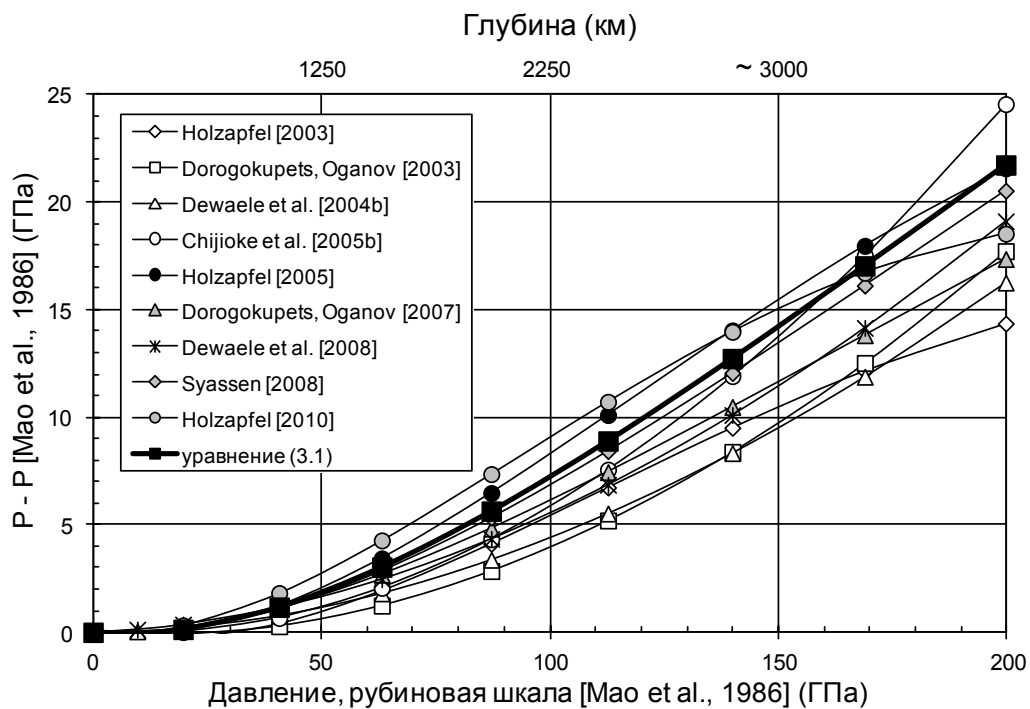


Рис. 2. Разница между современными калибровками рубинной шкалы и классической рубинной шкалой [Mao et al., 1986].

Таким образом, в настоящей главе были получены уравнения состояния Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W и MgO, которые являются взаимосогласованными стандартами давления, как между собой, так и с откорректированной рубиновой шкалой давления. Рассчитанные по ним P - V - T соотношения могут быть использованы в качестве взаимосогласованных шкал давления в алмазных наковальнях при изучении P - V - T свойств веществ и минералов в широкой области температур и давлений, что было сделано в современных работах К.Д. Литасова с соавторами [Litasov, Sharygin, et al., 2013; Litasov, Shatskiy et al., 2013].

Глава 4. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ МИНЕРАЛОВ. Реальная минералогическая модель строения Земли может быть получена путем расчета фазовых соотношений между породообразующими минералами [Kuskov et al., 1991; и др.], но для этого необходимо знать их термодинамические свойства при соответствующих P - T параметрах. Поэтому в настоящей главе были рассчитаны термодинамические свойства минералов на примере периклаза, алмаза, графита, мусковита, минералов группы оливина, перовскитовой модификации $MgSiO_3$, как основного компонента нижней мантии Земли, постперовскитовой модификации $MgSiO_3$, характеризующей упругие свойства переходного слоя D'' , и карбида железа Fe_3C , который считается устойчивой фазой в условиях нижней мантии и ядра Земли.

На основе полученных данных были рассчитаны минеральные равновесия и построены фазовые диаграммы в системах алмаз–графит, $\text{MgSiO}_3\text{--MgO}$ и Mg-перовскит–Mg-постперовскит.

Термодинамические свойства периклаза и алмаза были рассчитаны на основе той же модели уравнения состояния, что была предложена для металлов. Параметры уравнений состояния этих веществ приведены в Табл. 1. Предложенное уравнение состояния MgO является согласованным с откорректированной рубиновой шкалой (3.1) и УС металлов, поэтому может применяться в расчете P - V - T свойств минералов без привлечения дополнительных шкал давления. Особенность полученного уравнения состояния алмаза, в отличие от металлов, заключается в том, что в качестве подгоночных параметров были использованы параметры m_1 и m_2 , которые не были равны (Табл. 1).

4.1. Графит. Графит в силу своей структуры обладает весьма отличающимися от алмаза свойствами. По этой причине используемый формализм уравнения состояния алмаза оказался малопригоден для графита и не позволил удовлетворительно описать его термодинамические свойства. В работе был предложен модифицированный формализм для построения уравнения состояния графита, детально рассмотренный в Главе 2. Оптимизируя известные экспериментальные данные для графита (обзор в работе [Day, 2012]) термодинамической моделью УС слоистых минералов были рассчитаны его термодинамические функции (рис. 3). На рис. 3 показано сравнение рассчитанных (линии) и экспериментальных (маркеры) термодинамических функций для графита. Как видно, предложенный подход позволил надежно описать свойства минерала, который обладает ярко выраженной структурной анизотропией (в работе этот же подход апробирован на уравнении состояния мусковита, результаты расчета и экспериментальные данные для минерала также находятся в хорошем согласии).

Чтобы рассчитать линию равновесия алмаз–графит, необходимо знать энергию Гиббса этих минералов при стандартных условиях. Энергия Гиббса графита при стандартных условиях равна нулю, поскольку графит является термодинамически простым веществом. Стандартная энергия Гиббса алмаза была рассчитана из измерений [Kennedy, Kennedy, 1976] следующим образом. На экспериментальной кривой были выбраны несколько пар температур и давлений и для этих условий рассчитана энергия Гиббса графита. Изменяя параметр U_0 (или U_r) в уравнении (2.1) добиваемся того, чтобы энергия Гиббса алмаза в этих же точках приблизительно совпадала с энергией Гиббса графита. Затем находим разницу в энергии Гиббса

между алмазом и графитом. Если задавать равновесные температуры и давления, то эта разница должна быть равна нулю, а значит, найденное значение U_0 определяет стандартную энергию Гиббса алмаза. Для алмаза было получено значение: $U_0 = 1290$ Дж моль⁻¹. Тогда энтальпия алмаза при стандартных условиях: $\Delta H_{298} = \Delta G_{298} + S_{298} * 298.15 = 1290 + 2.368 * 298.15 = 1996$ Дж моль⁻¹, что совпадает с рекомендациями из работы [Holland, Powell, 2011].

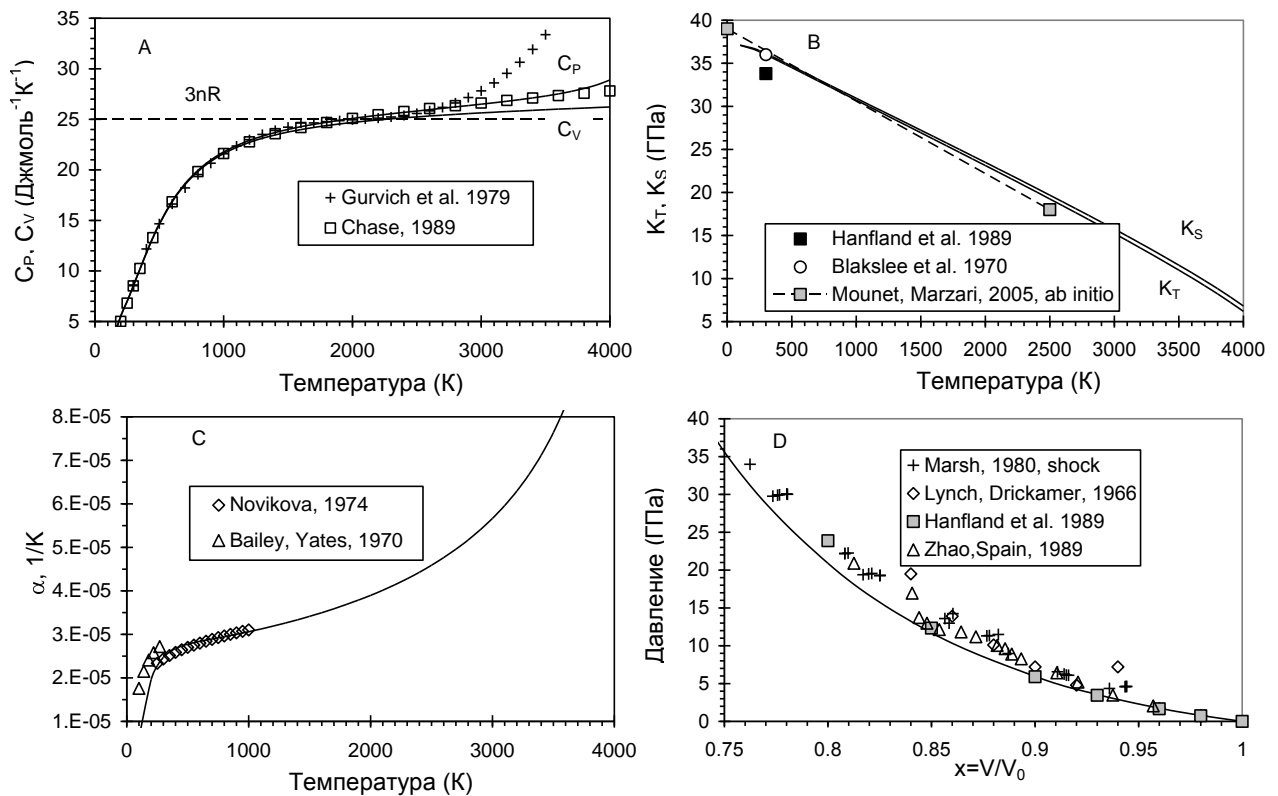


Рис. 3. Термодинамические функции графита (линии – расчет). А. Изобарная и изохорная теплоемкость. В. Изотермический и адиабатический модули сжатия. С. Коэффициент объемного термического расширения. D. Стандартная изотерма в сравнении с экспериментальными измерениями и ударно-волновыми данными.

На рис. 4 показана рассчитанная линия равновесия системы алмаз–графит в сравнении с экспериментальными данными и другими расчетами. Полученная в работе линия равновесия системы алмаз–графит уточняет границу фазового перехода. Можно также утверждать, что полученные уравнения состояния алмаза и графита позволяют рассчитать термодинамические функции этих минералов с высокой точностью, по крайней мере до температуры 3000 К и давления порядка 10 ГПа, и экстраполировать их к более высоким температурам и давлениям.

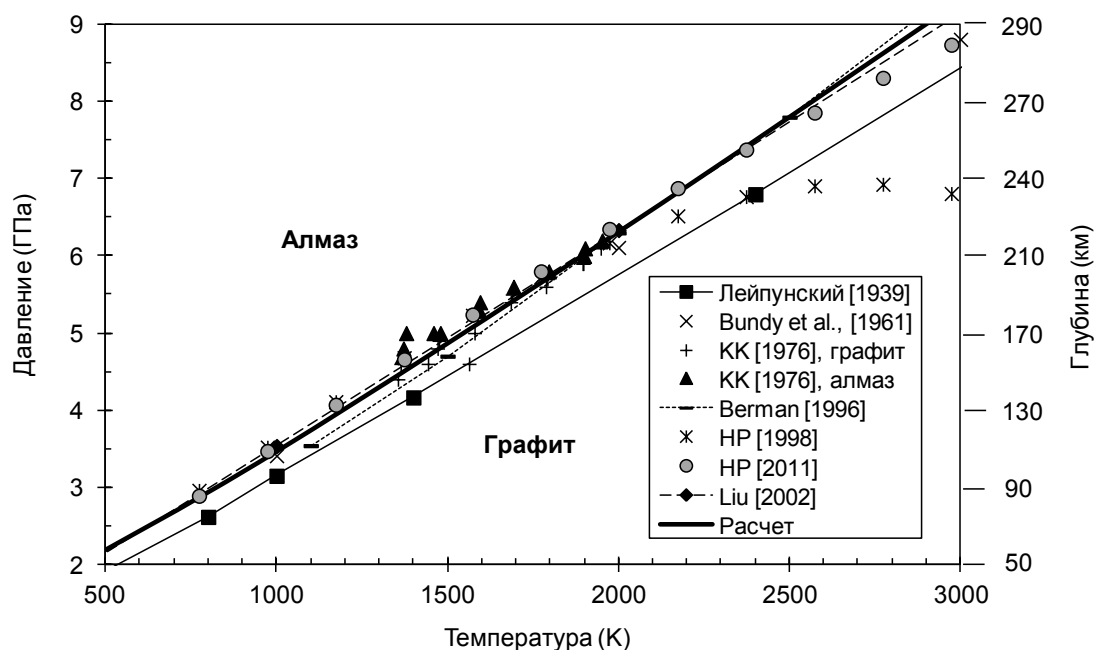


Рис. 4. Сравнение рассчитанной линии равновесия (жирная линия) системы алмаз – графит с экспериментальными данными и ранее опубликованными расчетами. Сокращения КК [1976], НР [1998] и НР [2011] обозначают работы [Kennedy, Kennedy, 1976] и [Holland, Powell, 1998; 2011], соответственно.

4.2. Система $MgSiO_3$ - MgO . Термодинамика минералов группы оливина представляет большой интерес по ряду объективных причин. Ведущую роль в возникновении глобальных сейсмических разделов в земной мантии [Dziwonski, Anderson, 1981; Жарков, 2012] на глубинах 410, 520 и 670 км отводят фазовым переходам, происходящим в оливине [Ringwood, 1979]. Установлено, что на глубине 410 км при давлении 14-15 ГПа оливин переходит в вадслеит, границу 520 км при давлении 17-18 ГПа характеризует переход вадслеита в рингвудит, а раздел 670 км при давлении 23-24 ГПа определяет переход рингвудита в Mg-перовскит и ферропериклаз (или магнезиовюстит).

С ростом давления в верхних слоях мантии происходят последовательные структурные преобразования, в результате которых оливин приобретает кристаллическую структуру шпинели (рингвудит), а в зоне нижней мантии образуется модификация $MgSiO_3$ со структурой по типу перовскита, но с заметным искажением, возникающим за счет поворотов октаэдров Si. На еще больших глубинах 2650-2900 км в переходном слое D'' , который характеризуется уменьшением градиентов сейсмических скоростей по сравнению с вышележащей областью мантии [Пушаровский и др., 2010], определен переход перовскитовой фазы $MgSiO_3$ в постперовскитовую кристаллическую модификацию, плотность которой на

1-1.5% выше, чем у Mg-перовскита. Устойчивой на этих глубинах остается и модификация ферропериклаза (или магнезиовюститита), которая представляет собой плотнейшую упаковку атомов Mg и O по типу структуры B1–NaCl. Магнезиовюстит характеризуется исключительной стабильностью и сохраняет такую структуру, по крайней мере, до давлений в 227 ГПа [Duffy et al., 1995].

Термодинамические свойства системы MgSiO₃–MgO могут быть описаны в рамках упрощенной модели уравнения состояния слоистых минералов, где использован один параметр Грюнайзена. Тогда зависимость характеристических температур от объема будет одинаковой. В Табл. 2 приведены подгоночные параметры уравнений состояния форстерита, вадслеита, рингвудита, Mg-перовскита и Mg-постперовскита, которые были получены путем одновременной оптимизации экспериментальных измерений теплоемкости, теплового расширения, модулей сжатия и *P-V-T* свойств минералов. Согласно реперным точкам (форстерит→вадслеит [Katsura et al., 2004a], вадслеит → рингвудит [Inoe et al., 2006; Suzuki et al., 2000] и рингвудит → MgSiO₃+MgO [Irifune et al., 1998; Katsura et al., 2003; Fei et al., 2004]), при которых были зафиксированы равновесия переходов, была откалибрована энергия Гиббса вадслеита, рингвудита и Mg-перовскита, что дает возможность рассчитать фазовую диаграмму системы MgSiO₃–MgO (рис. 5).

Табл. 2. Параметры уравнений состояния периклаза, форстерита, вадслеита, рингвудита, Mg-перовскита и Mg-постперовскита.

Параметры	MgO, Периклаз	α -Mg ₂ SiO ₄ , Форстерит	β -Mg ₂ SiO ₄ , Вадслеит	γ -Mg ₂ SiO ₄ , Рингвудит	MgSiO ₃ , Перовскит	MgSiO ₃ , Постперовскит
U_0 , кДж моль ⁻¹	-609.571	-2206.677	-2173.000	-2163.300	-1472.500	-1447.900
V_0 , см ³ моль ⁻¹	11.248	43.67	40.54	39.5	24.45	24.2
K_0 , ГПа	160.3	127.4	169.0	187.4	252.0	253.7
K'	4.25	4.3	4.14	3.98	4.38	4.03
k	5	5	5	5	5	5
Θ_{01} , К	747	949	921	929	943	943
m_1	3	10.5	10.5	10.5	7.5	7.5
Θ_{02} , К	399	348	393	414	417	417
m_2	3	10.5	10.5	10.5	7.5	7.5
γ_0	1.53	1.066	1.185	1.21	1.70	1.67
β	2.115	2.225	2.10	1.35	3.0	2.22
γ_∞	0.624	0	0	0	0	0
a_0 (10 ⁻⁶ К ⁻¹)	-15.9	–	–	–	–	–
m	4.48	–	–	–	–	–

Рассчитанные линии равновесия (рис.5) проходят через реперные точки и имеют довольно значительные отклонения от расчета в работе [Holland, Powell, 2011]. Линии равновесия: форстерит→вадслеит и вадслеит→рингвудит, в области

температур 1500-2100 К оказываются очень близки друг к другу, однако при низких температурах до 900 К отклонения достигают порядка 2 ГПа. Линия равновесия рингвудит→MgSiO₃+MgO по данным [Holland, Powell, 2011] расположена на 1-1.5 ГПа выше по давлению, чем настоящий расчет. Тройная точка вадслеит–рингвудит–MgSiO₃+MgO зафиксирована при давлении 22 ГПа и температуре 2200 К. Рассчитанный наклон линий равновесия в области температур 1500-2400 К следующий: форстерит→вадслеит $dP/dT = 2.5$ МПа/К, вадслеит→рингвудит $dP/dT = 6.5$ МПа/К, рингвудит→MgSiO₃+MgO $dP/dT = -1.5$ МПа/К, и вадслеит→MgSiO₃+MgO $dP/dT = -0.9$ МПа/К.

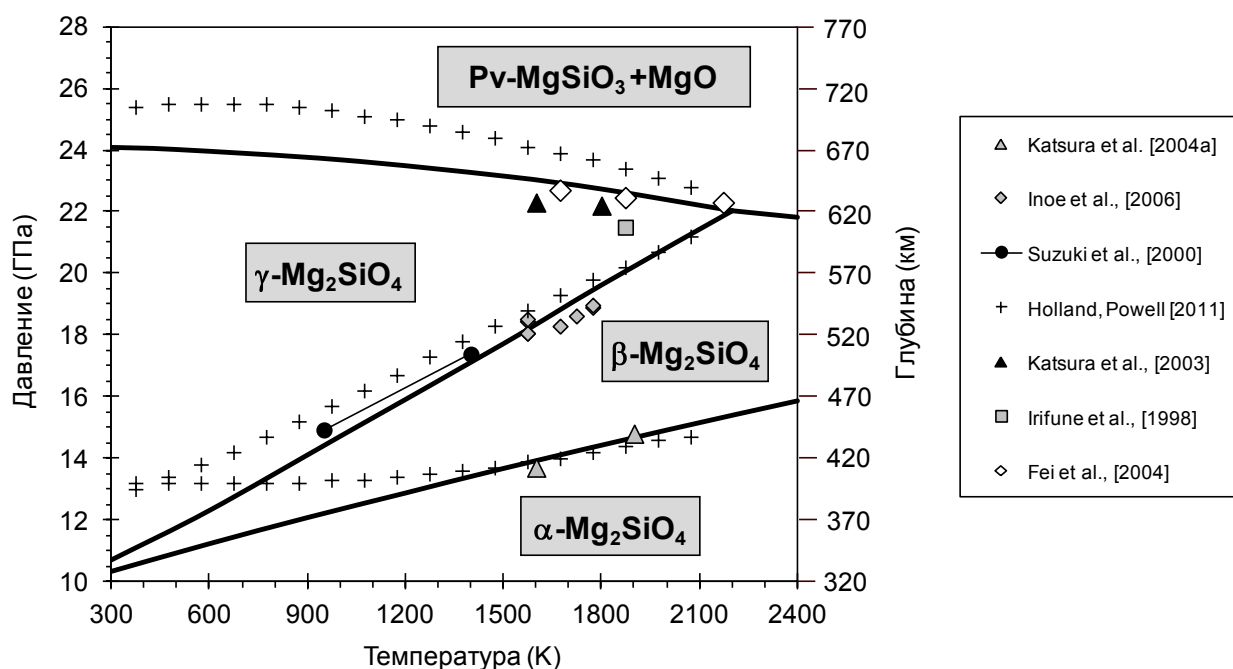


Рис. 5. Фазовая диаграмма в системе MgSiO₃-MgO. Жирные линии – настоящий расчет, маркер «+» расчет по данным из работы [Holland, Powell, 2011].

Подобным образом можно рассчитать и линию перехода Mg-перовскит→Mg-постперовскит (рис. 6). Как видно, рассчитанная линия перехода при давлениях до 120 ГПа согласуется с экспериментальными данными из работы [Hirose et al., 2006]. При больших давлениях ~ 140 ГПа она близка к значениям из работы [Tateno et al., 2009]. Сравнение с другими расчетами [Oganov, Ono, 2004; Hirose et al., 2009] обнаруживает различия, однако они вполне сопоставимы в пределе ±10 ГПа при температуре, по крайней мере, до 3000 К.

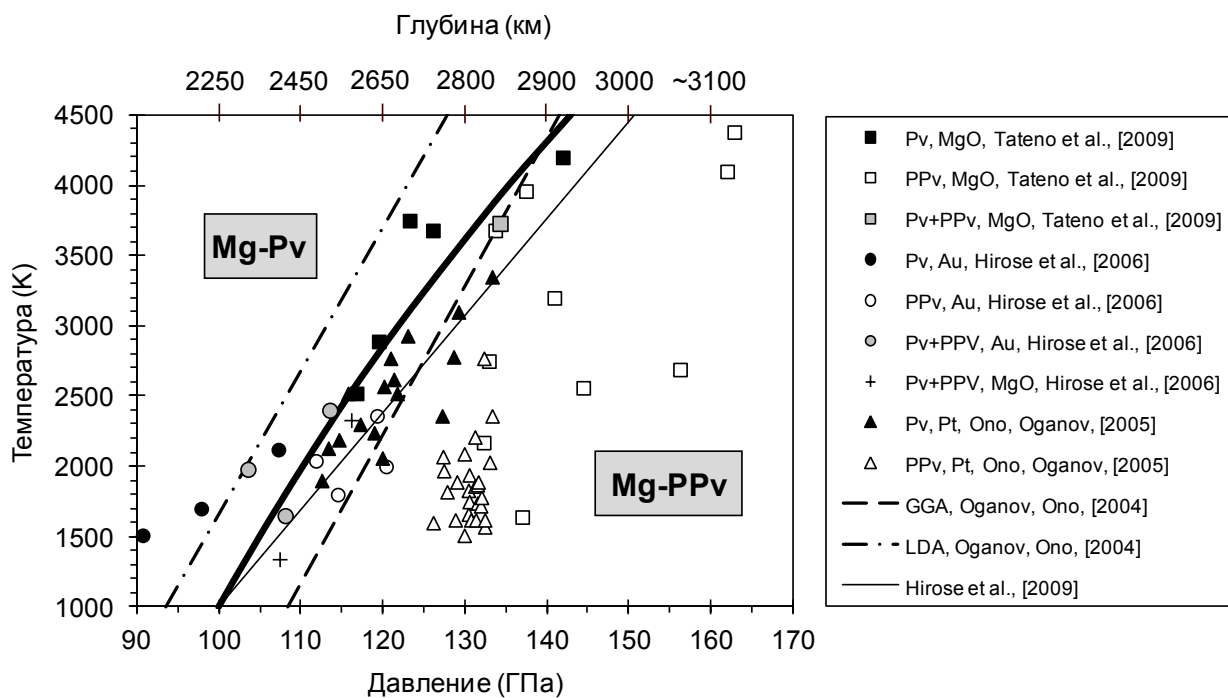


Рис. 6. Переход Mg-перовскит (Mg-Pv) → Mg-постперовскит (Mg-PPv) по экспериментальным [Tateno et al., 2009; Hirose et al., 2006; Ono, Oganov, 2005] и расчетным данным [Oganov, Ono, 2004; Hirose et al., 2009]. Сплошная жирная линия – настоящий расчет.

Кроме того, можно сравнить рассчитанную плотность и адиабатический модуль сжатия форстерита (Fo), вадслеита (Wds) и рингвудита (Rng) на изотермах 1500 и 2000 К с плотностью и модулем сжатия по модели PREM [Dziewonski, Anderson, 1981] (рис. 7). Плотность смеси Mg-перовскита (Pv) с периклазом рассчитана в соответствии с молекулярными массами в пропорции 0.7134:0.2865. Трансформация форстерита в вадслеит хорошо коррелирует со скачком плотности при давлении 14 ГПа по модели PREM – это глубина 410 км (рис. 7). При этом переходе Fo→Wds будет соответствовать более холодная изотерма, в то время как разложению Rng→Pv+MgO более высокотемпературная. Переход Rng→Pv+MgO происходит при давлении примерно на 2 ГПа ниже, чем по модели PREM и его часто связывают с глубиной 670 км. Подобные соотношения отмечаются и при сравнении модулей сжатия [Дорогокупец и др., 2015]. Таким образом, следует искать другие объяснения скачка плотности и модуля сжатия на этом интервале глубин. В частности стоит уделить внимание изучению не оливиновой части мантийной минералогии для решения проблемы границы верхней и нижней мантии.

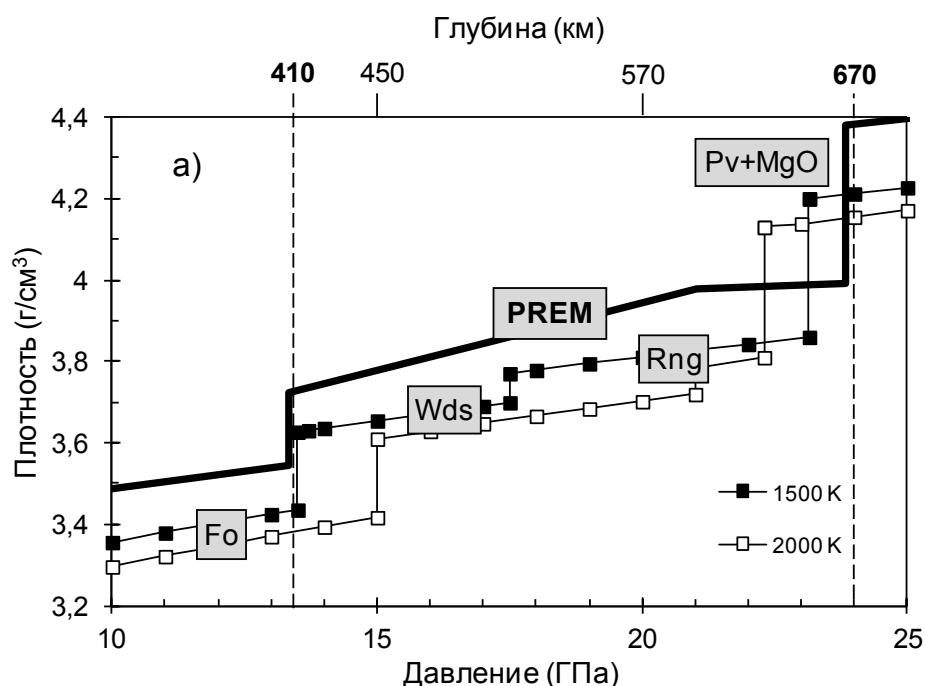


Рис. 7. Рассчитанная плотность форстерита, вадслеита, рингвудита и смеси Mg-перовскита с периклазом на изотермах 1500 и 2000 К в сравнении с плотностью по модели PREM [Dziewonski, Anderson, 1981].

4.3. Карбид железа. Система Fe–C представляет интерес для термодинамических исследований, поскольку описание свойств твердых соединений, которые стабильны в условиях нижней мантии и ядре, приближает нас к пониманию модели внутреннего строения Земли. Новейшие эксперименты (обзор в работе [Литасов и др., 2013]) показывают, что Fe_3C является устойчивой фазой карбида железа при температуре до 4100 К и давлении до 250 ГПа. Поэтому в настоящей работе было сделано термодинамическое описание этого карбида. Для этого уравнение тепловой части свободной энергии Гельмгольца (2.3) было ограничено одним эйнштейновским вкладом и использована простейшая зависимость параметра Грюнайзена от объема: $\gamma = \gamma_0 x^q$. Поскольку экспериментальные данные о свойствах вещества в условиях нижней мантии и ядра Земли дают весьма противоречивые результаты, то простая модель является первым приближением в расчете их термодинамических функций. Для более точного определения уравнения состояния стабильных фаз карбида железа необходимо проводить дополнительные исследования в алмазных наковальнях [Litasov, Sharygin et al., 2013; Литасов и др., 2013].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Модифицировано уравнение состояния твердых веществ. Оно позволяет проводить одновременный анализ P - V - T измерений, ударных, ультразвуковых и термодинамических измерений в диапазоне температур от ~ 100 К до температуры плавления и до давлений в несколько сотен ГПа и представить в аналитическом виде любые термодинамические функции в зависимости от T и P или от T и V .
2. Проведена калибровка рубиновой шкалы давления по одновременным измерениям сдвига линии люминесценции R1 рубина и параметров ячейки металлов.
3. Получены уравнения состояния Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W и MgO, которые являются взаимосогласованными стандартами давления, как между собой, так и с откорректированной рубиновой шкалой давления. Рассчитанные по ним P - V - T соотношения могут быть использованы в качестве шкал давления в алмазных наковальнях при изучении P - V - T свойств минералов в широкой области температур и давлений.
4. Для слоистых минералов, в которых ярко выражена анизотропия физических свойств, предложено оригинальное уравнение состояния, которое надежно описывает их тепловые свойства.
5. Разработаны новые уравнения состояния фаз в системе MgSiO_3 -MgO, которые базируются на взаимосогласованных шкалах давления.
6. На основе полученных уравнений состояния рассчитаны линии равновесия и построены фазовые диаграммы в системах алмаз-графит, MgSiO_3 -MgO и Mg-перовскит-Mg-постперовскит.
7. Рассчитаны термодинамические свойства карбида железа Fe_3C , который считается устойчивой фазой в условиях нижней мантии и ядра Земли.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. Дорогокупец П.И., Дымшиц А.М., **Соколова Т.С.**, Данилов Б.С., Литасов К.Д. Уравнения состояния минералов и фазовая диаграмма в системе MgSiO_3 -MgO // Геология и геофизика. 2015. № 1. (в печати).
2. **Соколова Т.С.**, Дорогокупец П.И., Литасов К.Д. Взаимосогласованные шкалы давлений на основании уравнений состояния рубина, алмаза, MgO, B₂-NaCl, а также Au, Pt и других металлов до 4 Мбар и 3000 К // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 2. С. 237–261.

3. Литасов К.Д., Шарыгин И.С., Шацкий А.Ф., Гаврюшкин П.Н., Дорогокупец П.И., **Соколова Т.С.**, Отани Э., Дымшиц А.М., Алифирова Т.А. *P-V-T* уравнения состояния карбидов железа Fe_3C и Fe_7C_3 и их соотношения в условиях мантии и ядра Земли // ДАН. 2013. Т. 453. № 6. С. 666–670.
4. Litasov K.D., Sharygin I.S., Dorogokupets P.I., Shatskiy A., Gavryushkin P.N., **Sokolova T.S.**, Ohtani E., Li J., Higo Y., Funakoshi K. Thermal equation of state and thermodynamic properties of Iron carbide Fe_3C to 31 GPa and 1473 K // J. Geophysical Research: Solid earth. 2013. V. 118. P. 5274–5284.
5. Дорогокупец П.И., **Соколова Т.С.**, Данилов Б.С., Литасов К.Д. Почти абсолютные уравнения состояния алмаза, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W для квазигидростатических условий // Геодинамика и тектонофизика. 2012. Т. 3. № 2. С. 129–166. <http://dx.doi.org/10.5800/GT-2012-3-2-0067>.
6. **Соколова Т.С.**, Дорогокупец П.И. Уравнение состояния золота // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. Электронный журнал. 2011. №5. С. 1–4. <http://ptosnm.ru/ru/issue/2011/5/62/publication/646>.
7. Дорогокупец П.И., **Соколова Т.С.** Почти абсолютные уравнения состояния металлов // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые минералы. Электронный журнал. 2011. №5. <http://ptosnm.ru/ru/issue/2011/5/62/publication/642>.

Тезисы докладов:

8. **Соколова Т.С.**, Дорогокупец П.И. Термодинамика минералов на основе свободной энергии Гельмгольца // Материалы XI Всероссийского петрографического совещания «Магматизм и метаморфизм в истории земли», 2010, Екатеринбург. Т. 2. С. 258–259.
9. **Соколова Т.С.**, Дорогокупец П.И. Свободная энергия Гельмгольца и термодинамика минералов // Материалы XVI Российского совещания по экспериментальной минералогии, 2010, Черноголовка. С. 115–117.
10. Дорогокупец П.И., **Соколова Т.С.** Уравнения состояния веществ: шкалы давления при высоких температурах, термодинамические базы данных минералов // Материалы VII Международной школы наук о Земле имени профессора Л.Л. Перчука, 2011, Одесса. С. 33–36.
11. Dorogokupets P.I., **Sokolova T.S.** Equation of state of diamond and magnesite // Abstracts 8th International Workshop: Water Dynamics, 2011, Sendai.
12. Dorogokupets P.I., **Sokolova T.S.** Almost absolute equations of state of metals and ruby pressure scales // Abstracts 49th EHPRG Conference, 2011, Budapest. P. 254–255.

13. **Соколова Т.С.**, Дорогокупец П.И., Данилов Б.С. Уравнения состояния и линия равновесия алмаз-графит // Тезисы докладов ВЕСЭМПГ-2012, Москва. С. 85.
14. **Соколова Т.С.**, Дорогокупец П.И. Термодинамические функции минералов на основе уравнений состояний // Материалы VIII Международной школы наук о Земле имени профессора Л.Л. Перчука, 2012, Одесса. С. 121–123.
15. **Соколова Т.С.**, Дорогокупец П.И. Уравнения состояния и термодинамические функции слоистых минералов // Материалы Всероссийского совещания «Современные проблемы геохимии», 2012, Иркутск. С. 251–254.
16. Dorogokupets P.I., **Sokolova T.S.** An revised and improved equations of state of Al, Pt, MgO, and B₂-NaCl: Self-consistent pressure scales up to 4 Mbar and 3000 K // Abstracts 50th EHPRG Meeting, 2012, Thessaloniki. P. 212.
17. **Соколова Т.С.**, Дорогокупец П.И., Данилов Б.С., Литасов К.Д. Уравнения состояния минералов и линия равновесия в системе MgSiO₃-MgO // Тезисы докладов ВЕСЭМПГ-2013, Москва. С. 85.
18. **Sokolova T.S.**, Dorogokuprts P.I., Danilov B.S., Litasov K.D. Equation of state for minerals in the system MgSiO₃-MgO // Abstracts III International Conference «Crystallogenesi and Mineralogy», 2013, Novosibirsk. P. 266–267.
19. **Sokolova T.S.**, Dorogokuprts P.I., Litasov K.D. Equation of state and thermodynamic properties of graphite // Abstracts III International Conference «Crystallogenesi and Mineralogy», 2013, Novosibirsk. P. 268–269.
20. Litasov K.D., Sharygin I.S., Dorogokupets P.I., Shatskiy A., Gavryushkin P.N., **Sokolova T.S.**, Ohtani E., Li J. *P-V-T* equation of state and thermodynamic properties of iron carbide Fe₃C to 31 GPa and 1473 K // Abstracts III International Conference «Crystallogenesi and Mineralogy», 2013, Novosibirsk. P. 299–300.

Подписано в печать 31.03.2014 г. Формат 60x84 1/16

Бумага офсетная. Печать RISO.

Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,4. Тираж 120 экз. Заказ 7. Отпечатано в ИЗК СО РАН

664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128.