

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

Некоторые итоги на рубеже столетий.

МОСКВА, НАУКА 2002 (в двух томах), т. 2, стр. 95-110

## Пироксеновые структуры: фазовые превращения и химическая связь металл – кислород \*

Г.В. Новиков, Л.В. Сипавина, Н.С. Ованесян, В.И. Кулаков.

### Аннотация

Для выявления физических мотивов фазовых превращений в пироксенах методами рентгеновской дифрактометрии и Мессбауэровской спектроскопии исследованы особенности структуры твердых растворов Fe-Mg и Ca-Fe-Mg силикатов и германатов с пироксеновой структурой и сверхтонкие поля на ядрах ионов железа в их кристаллографической позиции M1.

Сравнительный анализ топологически обусловленных корреляций между параметрами элементарной ячейки и ее объемом обнаружил близкое подобие упругих свойств пироксеновых твердых растворов и их Ge-аналогов для ромбической (Pbca) и для каждой из двух модификаций моноклинных (C2/c) структур.

По результатам исследования локальных полей на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в позициях M1 твердых растворов пироксенов и их Ge-аналогов выделены четыре типа электронной конфигурации ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , характерных для Fe-Mg и Ca-Fe-Mg пироксеновых структур, причем тип электронной структуры ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в каждой из пироксеновых структур силиката подобен типу электронной структуры в соответствующем Ge-аналоге. В богатых кальцием твердых растворах  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{FeGe}_2\text{O}_6$  и  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x)\text{FeGe}_2\text{O}_6$ , имеющих структуру геденбергита, в позиции M1 обнаружены ионы с электронной структурой, отличной от электронной структуры доминирующего в этой позиции иона-хозяина.

С учетом литературных данных для высокобарных несохраняемых C2/c и P2<sub>1</sub>/c структур полученные результаты позволяют утверждать, что при смене структуры твердого раствора в результате изменения его состава, давления или температуры только именно ион-хозяин позиции M1 меняет свой тип электронной структуры. Очевидно, поле устойчивости пироксеновой структуры определяется допустимыми размером и диапазоном искажений полиэдров M1, при которых ион-хозяин в них способен сохранять свой тип электронной структуры и характер связи катион-кислород.

### Введение

Интерес к фазовым превращениям вызвал в последние годы интенсивное развитие прямых исследований структурных превращений в пироксенах при высоких давлениях и температуре. В дополнение к давно известным, существующим при нормальных условиях Fe-Mg пироксеновым структурам – ромбической (пр. гр. Pbca) и моноклинной (пр. гр. P2<sub>1</sub>/c) – в работе [24] доказано существование высокотемпературной, а в [3, 12] – высокобарной моноклинных структур, устойчивых лишь при высоких параметрах и не сохраняющихся при закалке. Две последние структуры характеризуются одной и той же пространственной группой C2/c, однако относятся к различным структурным модификациям [8]. Той же пространственной

группой характеризуются моноклинные пироксены, содержащие в позиции M2 лишь ионы Ca, Na или Li, стабильные при нормальных условиях. Представляются актуальными вопросы – какие из моноклинных пироксеновых C2/c структур могут быть объединены в различаемые разновидности и какой физический критерий целесообразно выбрать для их выделения.

Практически для всех структурных разновидностей пироксенов известны их структурные Ge – аналоги. В [14,21,25] показано, в частности, что устойчивые при нормальных условиях конечные члены твердого раствора  $(Mg,Fe)_2Ge_2O_6$  изоструктурны несохраняемой высокобарной [3,12] моноклинной C2/c структурной разновидности клиноэнстатита и клиноферросилита. Получены также структурные C2/c Ge–аналоги Ca-, Na- и Li-содержащих пироксенов [1,2,22], P2<sub>1</sub>/c Ge–аналог Na-Li и Ge–аналог Fe-Mg пироксенов с ромбической структурой (пр. гр. Pbcа). Известным исключением является моноклинная разновидность твердого раствора ферросилит-энстатит с пространственной группой P2<sub>1</sub>/c – о получении сохраняемого Fe-Mg германата с такой структурой не сообщалось. Появление данных по структурным Ge- аналогам пироксенов дает возможность провести сравнительный анализ пироксеновых структур с более полным учетом их многообразия.

В работе использованы эмпирические критерии диагностики слабо различающихся разновидностей моноклинных пироксеновых структур C2/c-I, C2/c-II и P2<sub>1</sub>/c, использующие обнаруженное различие их упругих свойств.

Принципиальную информацию об изменениях химической связи металл-кислород, сопровождающих структурное превращение, дают результаты мессбауэровских исследований электронной структуры ионов железа в пироксеновых структурах.

Совместный анализ всей совокупности накопленных данных по твердым растворам пироксенов и их Ge – аналогам и по структурным превращениям в них, в том числе, провоцируемым изменением катионного состава, сопоставление этих данных с данными о поведении пироксеновых структур при высоких параметрах представляется весьма актуальным.

В работе проанализированы топологически обусловленные корреляции между параметрами элементарной ячейки пироксеновых твердых растворов, отражающие специфику упругих свойств известных типов пироксеновых структур силикатов и германатов. Методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии исследован характер изменения химических связей металл-кислород при изоморфных замещениях катионов и при смене структурной модификации твердого раствора. При сравнительном анализе мессбауэровских данных о сверхтонких полях в пироксеновых структурах был использован предложенный ранее эмпирический количественный критерий, позволяющий различать типы химической связи в полиэдрах Fe<sup>2+</sup> – O в этих структурах.

#### **Структурные разновидности пироксеновых твердых растворов.**

Большинство силикатных структур могут рассматриваться состоящими из жестких, практически недеформируемых тетраэдров SiO<sub>4</sub> и относительно легко деформируемых

полиэдров металл – кислород, способных изменять в известных пределах свой размер и форму. Вероятно, свойства структурных фрагментов этих двух типов и предопределяют в значительной мере поле устойчивости структурной модификации. Характер и степень деформируемости именно полиэдров металл – кислород, взаимно согласуемые размеры и форма всех фрагментов структуры в существенной степени обеспечиваются, очевидно, связью металл – кислород.

Для таких специфических структур, к которым относятся пироксены и их Ge-аналоги, в работе проведен систематический анализ характера деформации элементарной ячейки, вызываемой изменением состава, и исследованы особенности химических связей катион – кислород в них. Одной из конкретных целей такого анализа было выявить проявление чисто топологических причин (взаимно согласуемые размеры, форма сопрягаемых катион-кислородных полиэдров и их взаимная ориентация), влияющих на границы поля устойчивости структуры, и возможную роль связей металл – кислород, предопределяющую, вероятно, поля устойчивости собственно полиэдров металл – кислород.

Для каждой структурной разновидности пироксенов характерен свой, зависящий от ее физических свойств, отклик параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) на изменение среднего размера полиэдра(ов) металл-кислород, вызываемое изменением температуры, давления, или частичным замещением собственного иона-хозяина ионом-гостем с другим ионным радиусом (образующим собственные полиэдры, отличающиеся размером и, очевидно, формой).

*Тренды “ПЭЯ – V”.* Это обстоятельство было использовано в [17] при анализе структурных особенностей различных модификаций пироксенов и их диагностики предложен метод топологических корреляционных трендов “Параметр – Объем”, отражающих характер зависимости каждого из параметров элементарной ячейки от ее объема при изменении состава, температуры или давления (X-, T- и P-тренды, соответственно).

Выбор объема элементарной ячейки в качестве аргумента (тренд-образующего параметра) X-трендов позволяет наглядно выявить различие в характере деформации элементарной ячейки бескальциевых и Са-содержащих пироксеновых C2/c структур и, напротив, обнаружить очевидное совпадение принципиальных особенностей X-трендов пироксенов и их структурных Ge-аналогов и, следовательно, их упругих характеристик.

**Mg → Fe**

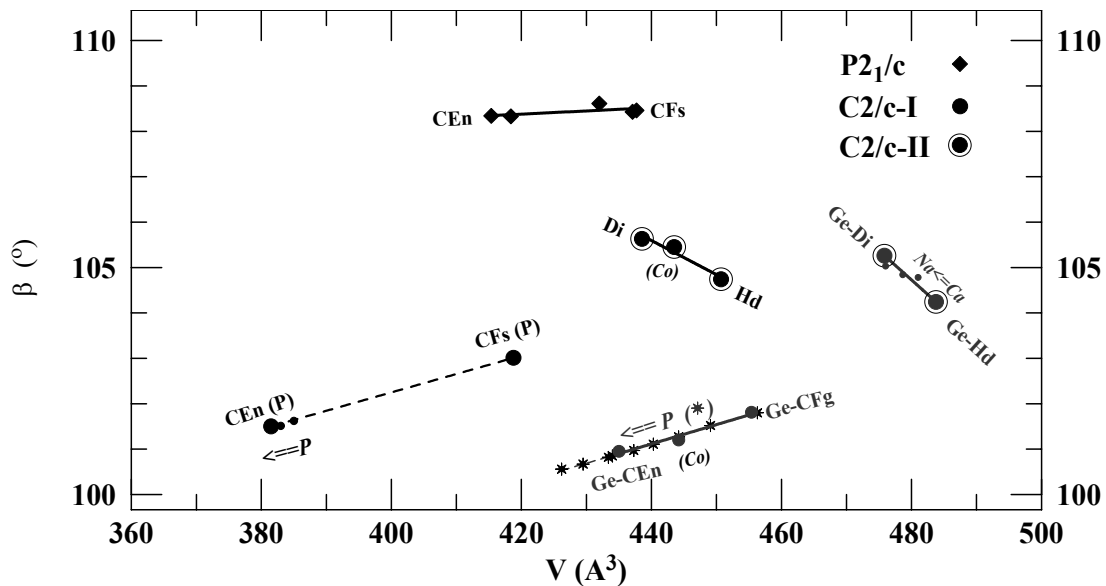


Рис. 1 Mg =>Fe X-тренды “ $\beta - V$ ” для гипотетических пироксеновых твердых растворов  $(\text{Mg,Fe})_2(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$  и  $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$ , с пр. гр. C2/c и твердого раствора  $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$  с пр. гр. P2<sub>1</sub>/c (CEn – CFs). Тренды несохраняемого высокобарного твердого раствора CEn – CFs (C2/c) отмечены пунктирной линией.

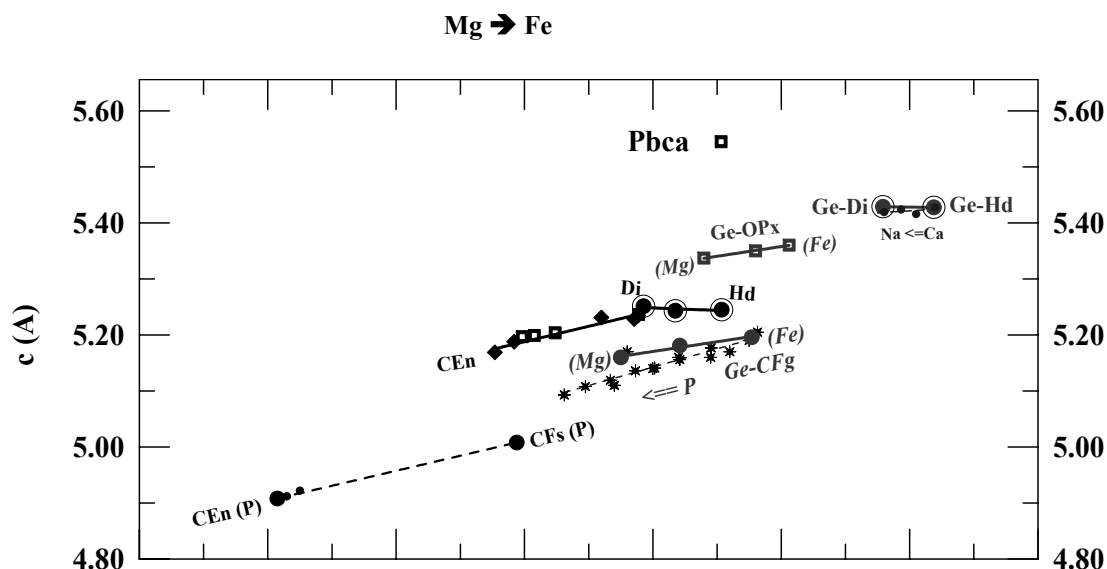
На рис.1, приведены X-тренды “ $\beta - V$ ”, соответствующие замещению ионов Mg на ионы Fe в бескальциевых и Ca-содержащих железо-магнезиальных силикатах и германатах с тремя различными моноклинными пироксеновыми структурами. Для твердого раствора CEn – CFs с пр. гр. P2<sub>1</sub>/c использованы известные данные для нескольких составов [4]. X-тренд (Mg =>Fe) гипотетического высокобарного твердого раствора CEn(P) – CFs(P) с пр. гр. C2/c (отмечен пунктирной линией) получен по данным для его крайних членов: для высокобарной структуры клиноферросилита CFs(P) приведены данные, полученные при давлении P = 1.87 ГПа [4], для клиноэнстатита CEn(P) – при трех давлениях от P = 6.06 ГПа до P = 7.30 ГПа [20]. Для Ge-CFg ( $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  (C2/c)) приведен P-тренд [10,11] для давлений от P=0.0 ГПа до P=15.4 ГПа. Отметим, что бескальциевые высокобарные клинопироксеновые структуры CEn(P) и CFs(P) с пр. гр. C2/c устойчивы лишь при высоких давлениях, в то время как их Ge-аналоги (Ge-CEn и Ge-CFg) стабильны и при нормальных условиях.

Тренд “ $\beta - V$ ” бескальциевого пироксенового твердого раствора CEn – CFs, имеющего моноклинную структуру с пр. гр. P2<sub>1</sub>/c, построенный по данным для нескольких составов [4], хорошо аппроксимируется отрезком прямой, соединяющей координаты конечных членов ряда. Зависимость каждого из параметров элементарной ячейки от ее объема близка к линейной и для остальных трех трендов “ $a, b, c - V$ ” для этого твердого раствора (рис. 1, 2). Для наших целей такое приближение было признано приемлемым и для представления X-трендов всех тех “гипотетических” твердых растворов, для которых отсутствуют экспериментальные данные для промежуточных составов и нет оснований предполагать смену типа структуры.

Приведенные на рис.1 и 2 данные для бескальцевого германата и Ca-содержащего

пироксена, в которых ионы Fe и Mg (занимающие структурные позиции M1 и M2) замещены ионом Co, который имеет промежуточную (между Fe и Mg) величину радиуса, позволяют сделать общее предположение – в каждом типе пироксеновой структуры за величину объема элементарной ячейки отвечает средний размер ионов в позициях M1 и M2. Более того, согласно литературным данным [10] при высоких давлениях, вызывающих сжатие именно этих полиэдров, параметры элементарной ячейки феррогерманата CFg (рис.1, 2) дают P-тренды, практически совпадающие с X-трендами, соответствующими замене крупного иона Fe меньшим ионом Co, а затем ионом Mg, имеющим еще меньший радиус. Столь близкое совпадение X-трендов и P-трендов свидетельствует о подобном характере изменения среднего размера полиэдров ионов металла при постепенном замещении ионов железа ионами с меньшим радиусом и при воздействии нарастающего внешнего давления на структуру этого типа. Подобное совпадение демонстрируют и P-тренды для клиноэнстатита CEn(P) – на рис.1, 2 приведены данные для трех давлений.

Отметим один нетривиальный результат анализа X-трендов. Для структурного Ge-аналога геденбергита (Ge-Hd) приведены X-тренды, соответствующие замене в его позиции M2 (почти до 40%) ионов Ca на ионы Na. В случае замены Ca на Na отчетливо проявляется уменьшение “среднего размера” полиэдра M1 в результате сопутствующего перехода части ионов  $Fe^{2+}$  в трехвалентное состояние, в котором ион железа имеет меньший радиус. Влияние “среднего размера” полиэдра M1 в этом случае оказывается доминирующим над влиянием появившихся в M2 ионов Na, имеющих больший “формальный” радиус, чем замещаемый ими ион Ca.



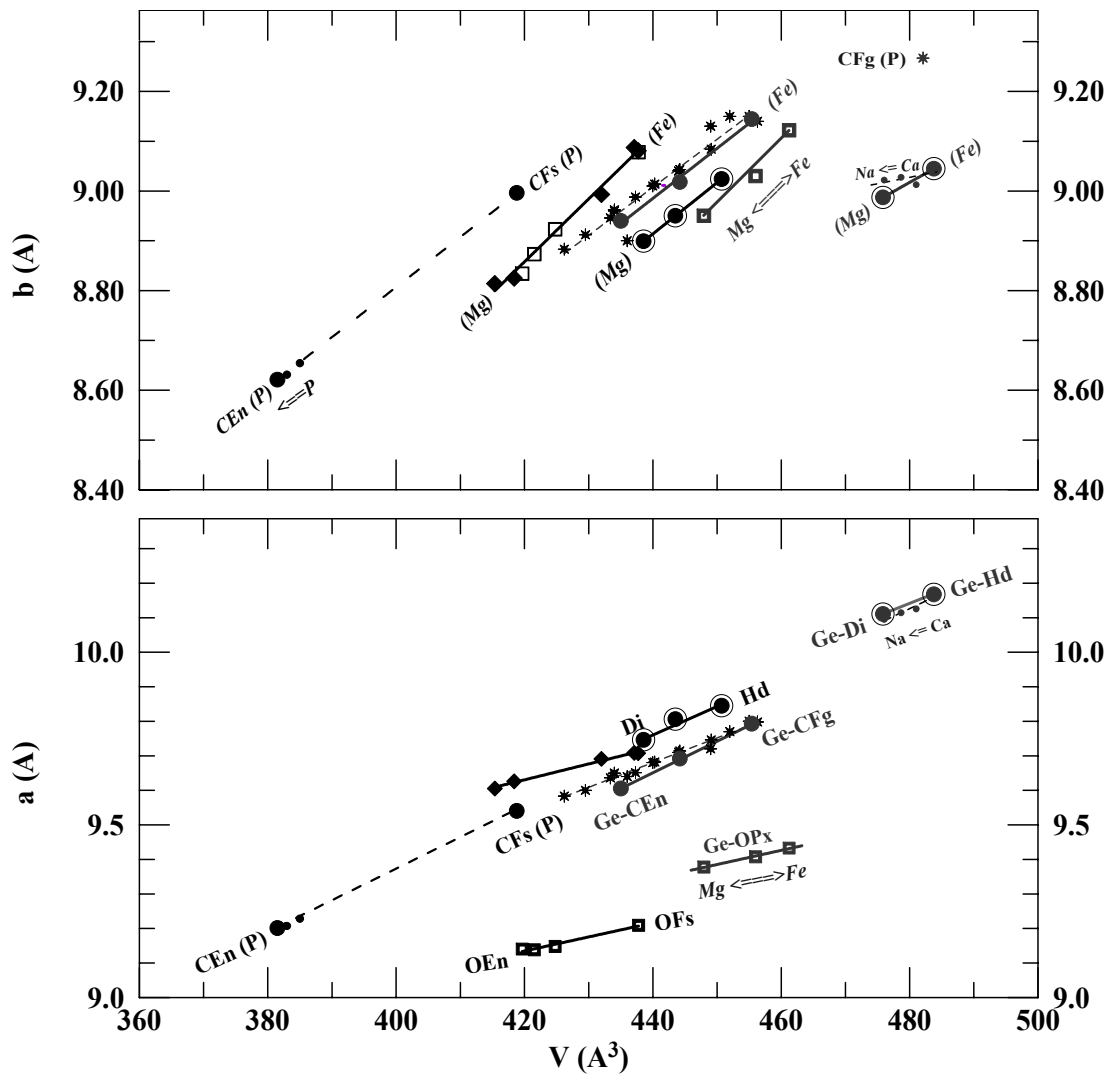


Рис. 2 X-тренды “ $(a, b, c) - V$ ” для Mg-Fe и Ca-Mg-Fe германатов и силикатов с ромбической (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) и моноклинной (пр. гр.  $C2/c$  и пр. гр.  $P2_1/c$ ) пироксеновыми структурами. Для ромбических германатов и силикатов (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ), имеющих удвоенную (по оси  $a$ ) элементарную ячейку, приведены значения  $a^* = a/2$  и  $V^* = V/2$ . Остальные обозначения те же, что и на рис. 1.

Различие упругих свойств бескальцевых и Ca-содержащих германатов с моноклинной пироксеновой структурой с пр. гр.  $C2/c$  наиболее явно проявляется в характере их трендов “ $\beta - V$ ” и “ $c - V$ ”. При замещении меньшего иона (Mg) на больший (Fe) в позиции M1 Са-пироксенов параметр  $c$  практически не изменяется. В случае же бескальцевого Mg-Fe твердого раствора замещение магния железом (в этом случае одновременно в обеих позициях M1 и M2) приводит к заметному росту параметра  $c$ . Угол моноклинности  $\beta$  демонстрирует при замещении ионов Mg ионами железа еще более контрастное поведение – возрастает в бескальцевом Mg-Fe твердом растворе и уменьшается в Ca-содержащем. Ясно, что эти факты указывают на очевидное различие упругих констант, которые определяются именно совокупностью углов наклона трендов “ $PЭЯ - V$ ”, по которым оценивают параметры тензора упругих напряжений [17, 18], вызываемых изоморфным замещением ионов. Конкретные вычисления, основанные на учете характеристик X – трендов всех параметров элементарной

ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $\beta$  подтверждают [17] близость параметров тензора упругой деформации при замещении катионов в силикатном и соответствующем германатном Ca-Mg-Fe твердых растворах.

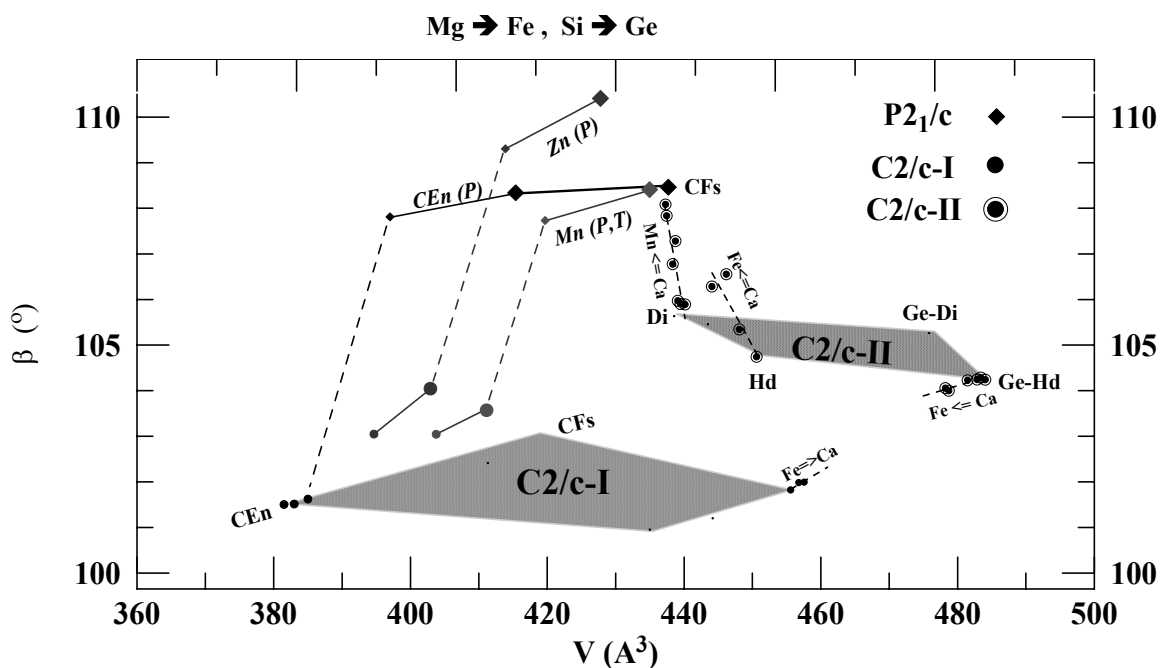
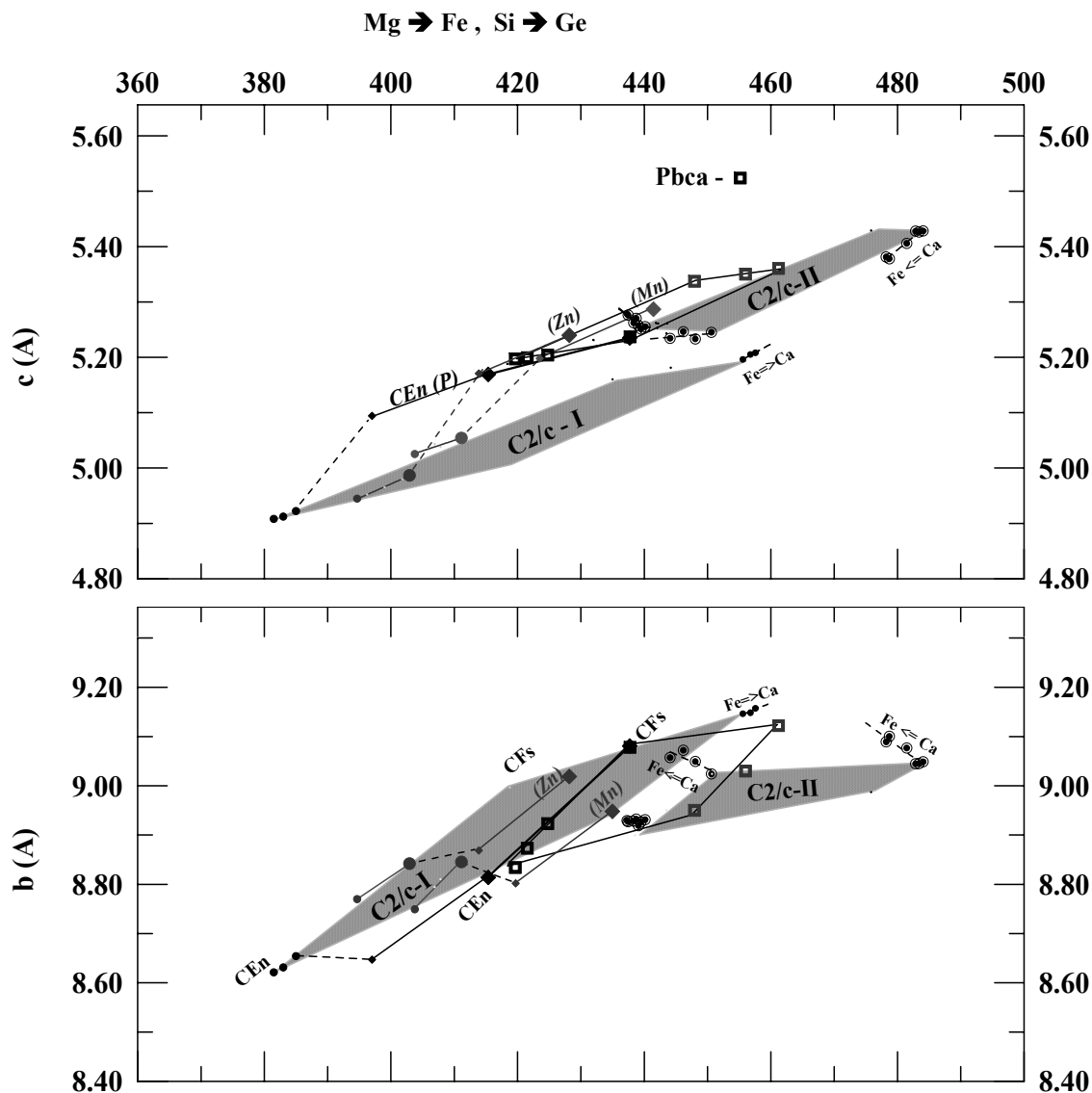


Рис.3. Mg=>Fe и Si=>Ge X-тренды " $\beta - V$ " для силикатов и германатов с моноклинной пироксеновой структурой определяют границы топологических ниш двух их разновидностей с пр. гр. C2/c: C2/c-I и C2/c-II. Для структуры P2<sub>1</sub>/c Ge-аналог неизвестен, Mg => Fe тренд этих пироксенов представляет одну из четырех границ ее гипотетической ниши.

На рис.3 и 4 вместе с X-трендами Mg=>Fe проведены предполагаемые Si=>Ge X-тренды для двух C2/c пироксеновых структур. Приведены для сравнения также две ветви P-тренда (соединены пунктирной линией) для P2<sub>1</sub>/c и C2/c-I структурных модификаций клиноэнстатита (CEn и CEn(P)), P-тренд ZnSiO<sub>3</sub> [5] (Zn(P)) и (P,T)-тренд каноита Mn<sub>1.2</sub>Mg<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Mn(P,T)) [6], каждый из которых также состоит из двух ветвей – P2<sub>1</sub>/c и C2/c-I (ветви этих трендов также соединены пунктирной линией). Представлены также две ветви X-тренда Fe=>Ca для твердого раствора германата CFg (C2/c-I) – Ge-Hd (C2/c-II) и X-тренд, соответствующий замещению Ca=>Mn в диопсиде.

Отметим общее принципиальное свойство системы X-трендов пироксенов и их Ge-аналогов: Mg-Fe тренд каждого из четырех параметров элементарной ячейки бескальциевой силикатной структуры с пр. гр. C2/c (CEn – CFs), устойчивой лишь при высоком давлении (приведен пунктирной линией), и соответствующий тренд устойчивого при нормальных условиях Ge-аналога (Ge-CEn – Ge-CFs) практически параллельны. Это необходимый признак близости упругих характеристик твердых растворов. Mg – Fe тренды Ca-содержащего силикатного (Di – Hd) и соответствующего германатного (Ge-Di – Ge-Hd) твердых растворов также параллельны, причем их упругие характеристики явно отличаются от таковых для структур бескальциевых твердых растворов (сравнить их тренды Si – Ge).

Важным представляется тот факт, что при замене в тетраэдрах пироксеновых C2/c структур ионов  $\text{Si}^{4+}$  ионами  $\text{Ge}^{4+}$ , приводящей к значительному увеличению объема элементарной ячейки, сохраняется характер реакции элементарной ячейки получаемого германата как на изменение катионного состава полиэдров M1 и M2, так и на приложенное давление. Это позволяет предполагать реальное существование “гипотетических” германо-силикатных твердых растворов, сохраняющих свою структурную разновидность.





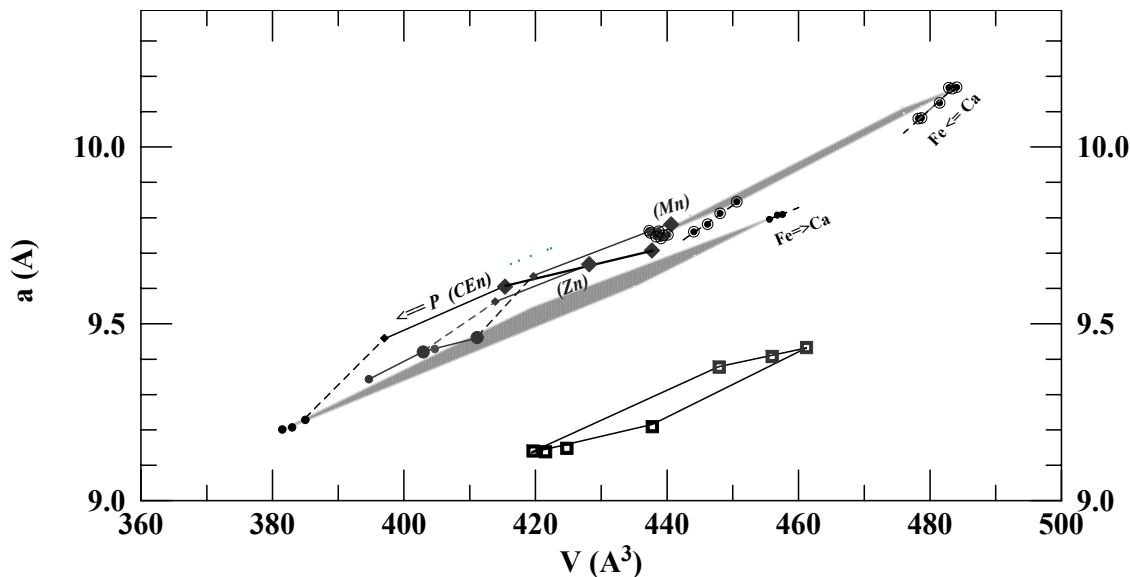


Рис. 4. Mg=>Fe и Si=>Ge тренды “ $a$ ,  $b$ ,  $c - V$ ” для Fe-Mg твердых растворов силикатов и германатов с пироксеновой структурой, определяющие топологические ниши двух моноклинных разновидностей с пр. гр. C2/c (C2/c-I и C2/c-II) и пр. гр. P2<sub>1</sub>/c. Приведены также X-тренды “ $a$ ,  $b$ ,  $c - V$ ” для Fe-Mg твердых растворов с ромбической структурой (пр. гр. Pbcа).

*Топологическая ниша структурной модификации.* Для каждой структурной разновидности германо-силикатного твердого раствора совокупность X – трендов “Параметр – Объем” образует ее топологическую нишу, ограничивающую взаимоприемлемые значения параметров элементарной ячейки.

Система X – трендов “( $\beta$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) –  $V$ ” для твердых растворов силикатов и германатов с пироксеновой структурой выявляет Mg-Fe и Si-Ge границы топологических ниш (рис. 3, 4) трех различных структурных разновидностей – двух с пространственной группой C2/c (C2/c-I и C2/c-II) и одной ромбической (с пр. гр. Pbcа). Для еще одной моноклинной структурной разновидности – с пр. гр. P2<sub>1</sub>/c – сегодня определена лишь одна граница ниши, задаваемая совокупностью X – трендов Mg-Fe пироксенов.

Особый интерес представляют случаи, когда конечные члены твердого раствора имеют различную структуру. Такой пример дает детально исследованный ряд ферросилит-геденбергит [18, 19]. Бескальциевый член этого ряда, ферросилит, может быть сохранен в двух структурных модификациях – ромбической, с пр. гр. Pbcа и моноклинной с пр. гр. P2<sub>1</sub>/c (CFs), а под давлением может иметь и моноклинную структуру с пр. гр. C2/c [9]. Другой конечный член этого ряда, геденбергит, имеет при нормальных условиях также моноклинную структуру с пр. гр. C2/c, которая, однако, отличается от обеих упомянутых моноклинных структурных разновидностей ферросилита. В этом случае приведенные экспериментальные данные позволяют проследить за характером деформации элементарной ячейки твердого раствора для каждой из двух различных структурных модификаций (в границах устойчивости каждой) при сближении составов, а для одной из структур – и под воздействием давления.

Для сравнения на рис. 3, 4 приведены P-тренды для ZnSiO<sub>3</sub> и (P,T)-тренды для каноита

$Mn_{1.2} Mg_{0.4} Fe_{0.4} Si_2 O_6$  полученные по результатам работ [5] и [6]. Чтобы облегчить восприятие, ветви каждого тренда структур C2/c-I и P2<sub>1</sub>/c соединены пунктиром.

Приведенные результаты приобретают дополнительное содержание с учетом мессбауэровских данных о сверхтонких полях на ядрах железа в пироксеновых структурах германатов и силикатов.

### **Сверхтонкие поля на ядрах $^{57}Fe$ в пироксеновых структурах и химическая связь Fe<sup>2+</sup>–O.**

Зависимость локальных полей на ядрах  $^{57}Fe$  в пироксенах и их твердых растворах от их состава, температуры и приложенного давления давно и интенсивно исследуется методом ядерного гамма-резонанса. Известно, что размер и форма кислородных полиэдров M2 в пироксенах могут варьировать в широких пределах, однако сверхтонкие поля на ядрах  $^{57}Fe$  в этой структурной позиции обычно варьируют незначительно даже при смене структуры. Параметры сверхтонких полей в позиции M1, напротив, заметно изменяются не только при структурном превращении, спровоцированном изменением состава, температуры или давления, но и в тех случаях, когда структура сохраняется.

В настоящей работе предпринята попытка выявить связь между типом электронной структуры ионов Fe<sup>2+</sup> в позиции M1 и разновидностью пироксеновой структуры. Ясно, что эта взаимосвязь носит принципиально косвенный характер, однако, используя параметры локального поля на ядрах  $^{57}Fe$ , определяемые типом электронной структуры ионов железа, можно надеяться эту взаимосвязь обнаружить и охарактеризовать.

В этой связи представляет интерес переход твердого раствора CFg – Ge-Hd от структуры C2/c-I к C2/c-II при замещении ионов Fe в позиции M2 ионами Ca. Для этого твердого раствора определены и исследованы структурные особенности обеих C2/c модификаций и для каждой из них удалось проследить за изменением электронной структуры ионов железа в позиции M1 при изменении состава.

*T-, P- и X-тренды Q.s. – I.s.* Для выявления различных типов химической связи в близких пироксеновых структурах логично использовать температурную зависимость сверхтонких полей на ядре  $^{57}Fe$  мессбауэровского иона. Эта зависимость определяется типом электронной структуры иона железа, которая, в свою очередь, зависит от расположения ближайших ионов кислорода. При изменении структуры меняется характер искажения кислородного полиэдра, в результате следует ожидать изменения типа электронной структуры, и, следовательно, характера температурной зависимости параметров сверхтонкого поля. В [9, 16] на примере геденбергита и различных структурных разновидностей ферросилита и их Ge-аналогов показано, что тип электронной структуры ионов Fe<sup>2+</sup> в катионных позициях M1 структурных разновидностей моноклинных пироксенов P2<sub>1</sub>/c, C2/c-I и C2/c-II достаточно специфичен и структурная модификация может быть формально идентифицирована по взаимной зависимости квадрупольного расщепления (Q.s.) и изомерного сдвига (I.s.) в температурном диапазоне 300К

Тренды Q.s. – I.s., полученные в поле устойчивости каждой из трех пироксеновых структур, иллюстрируют (рис.5) последствия перераспределения электронной плотности ионов  $Fe^{2+}$  в позициях M1 и M2 при изменении температуры, состава или давления (Т-, X-, и Р-тренды). Наряду с собственными использованы литературные данные о параметрах сверхтонкой структуры  $^{57}Fe$ , полученные для пироксенов и их твердых растворов в широком диапазоне составов и температур и при высоких давлениях. Самыми информативными оказываются Т-тренды, наиболее чувствительные к особенностям размещения ближайших ионов кислорода. На Т-трендах отчетливо проявляются, например, два специфически различных типа температурной зависимости параметров сверхтонкого поля в позиции M1, характерных для двух моноклинных C2/c структур пироксенов (рис. 5).

Т-тренды геденбергита (Hd, C2/c-II) и клиноферросилита (CFs, P2<sub>1</sub>/c [4]) получены с учетом данных для двух температур – комнатной и близкой к температуре жидкого азота. Для несохраняемой высокобарной структуры клиноферросилита высокого давления (CFs(P), C2/c-I) известны данные лишь для комнатной температуры (Р-тренд, P=1.74 - 3., 84 ГПа, кружки), Т-тренд для нее вряд ли будет получен.

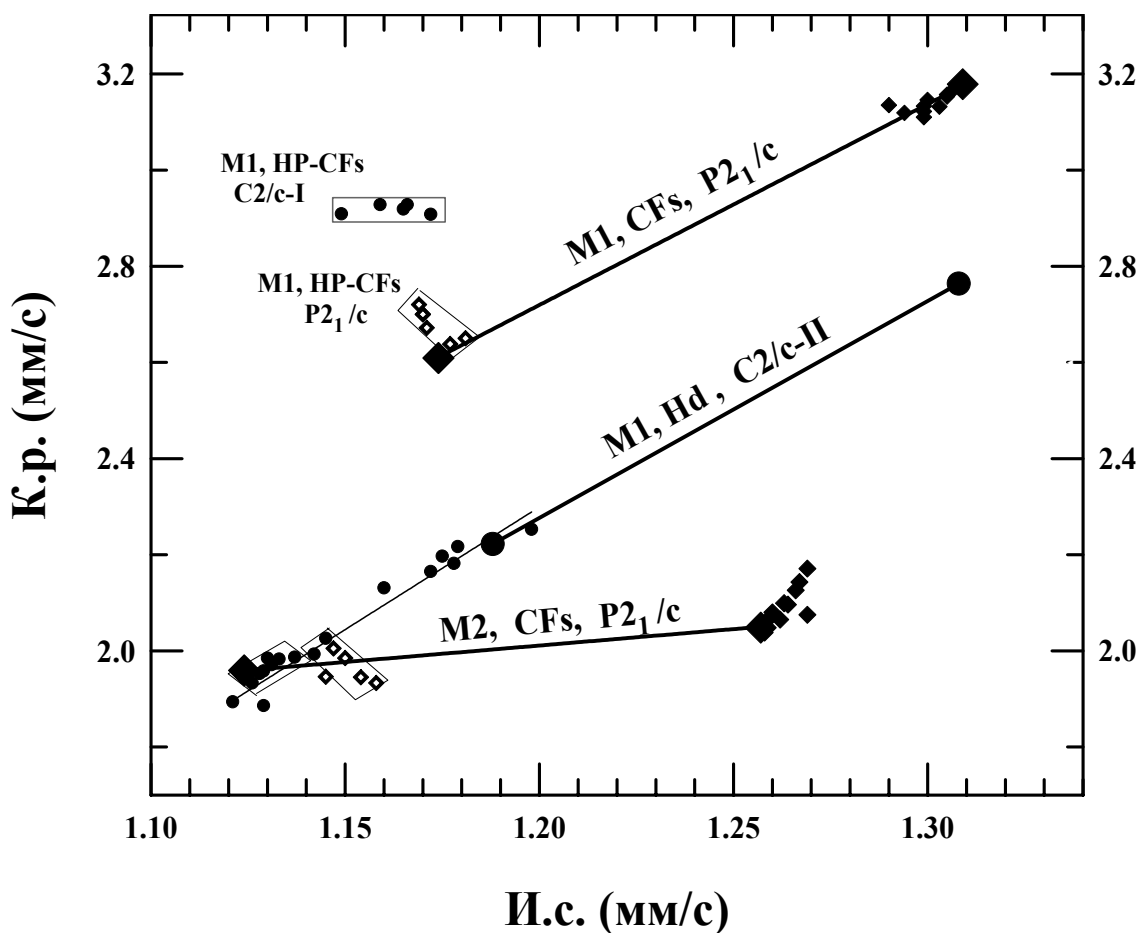


Рис. 5. Корреляционные Т-тренды Q.s. – I.s. для ферросилита (пр. гр. P2<sub>1</sub>/c – ромбы) и геденбергита (“C2/c-II” – кружки) по данным для 80К и 300К. Символами уменьшенного размера приведены данные [13] для ферросилита (P2<sub>1</sub>/c – ромбы, C2/c-I – мелкие кружки), полученные *in*

*situ* при различных давлениях ( $P=0.00 - 1.33$  ГПа и  $P=1.74 - 3.84$  ГПа, соответственно;  $T=300$ К). Данные по геденбергиту [26], также полученные *in situ* при высоких давлениях ( $P=0.0 - 10$  ГПа,  $T=293$ К, мелкие кружки), дают Р-тренд, продолжающий Т-тренд. Дальнейшие пояснения в тексте.

Для позиций М1 и М2 твердого раствора CFs – CEn (пр. гр.  $P2_1/c -$  ромбы) на рис.5 приведены для сравнения его Х-тренды [4]) при  $T=81$ К (Х-тренд  $Fe \Rightarrow Mg$ ). Для обеих позиций даны также Р-тренды для клиноферросилита (по данным, полученным *in situ* при 300К в [13]). Ионы в позиции М1 дают Р-тренд, распадающийся на две ветви –  $P2_1/c$  структуры ( $P=0.00$  ГПа – 1.33 ГПа) и  $C2/c-I$  структуры ( $P=1.74$  ГПа – 3.84 ГПа). Заметим, что состав и давление влияют на параметры локальных полей в позициях М1 структуры  $P2_1/c$  не столь значительно, как температура. Для геденбергита (М1, Hd,  $C2/c-II$ ), напротив, в [26] обнаружено сильное влияние давления на параметры локального поля, причем его Р-тренд является продолжением Т-тренда в сторону повышения температуры – тренды имеют практически совпадающие наклоны.

Для сравнительного анализа электронной конфигурации ионов железа в различных пироксеновых структурах силикатов и их Ge-аналогов полезно рассмотреть их Т-тренды Q.s. – I.s. (рис.5, 6).

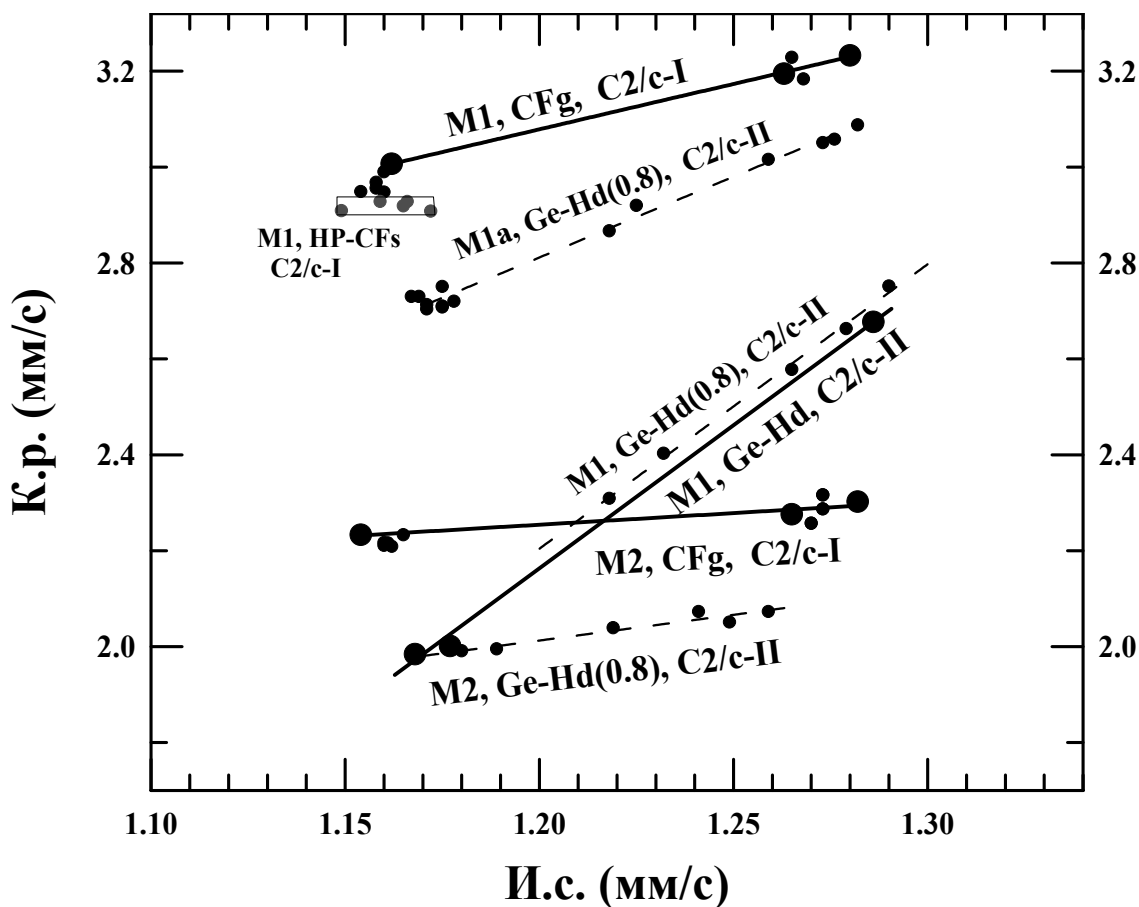


Рис. 6. Корреляционные Т-тренды Q.s. – I.s. для позиций М1 и М2 в клиноферрогерманате CFg ( $C2/c-I -$  кружки) и для позиций М1 в Ge-аналог геденбергита (Ge-Hd,  $C2/c-II -$  кружки) по данным при 88К - 300К. Т-тренды для позиций М1, М1а и М2 в  $Ca_{0.8}Fe_{0.2}FeGe_2O_6$  по данным в температурном

диапазоне 240К – 120 К (Ge-Hd(0.8), C2/c-II, уменьшенные кружки, пунктирная линия). Для сопоставления с пироксенами повторно воспроизведены данные, полученные *in situ* для ферросилита при высоких давлениях (см. также рис. 5.)

Взаимная зависимость квадрупольного расщепления и изомерного сдвига Q.s.(I.s.) была исследована [14,16,17] в температурном интервале 300К – 80К для всех известных Ge-аналогов структурных разновидностей пироксенов, включая CFg, аналог несохраняемой высокобарной фазы высокого давления CFs(P) (C2/c-I).

Почти точное совпадение T-трендов Q.s. – I.s. для ионов Fe<sup>2+</sup> в позиции M1 для геденбергита (рис.5) и его Ge-аналога (Ge-Hd, C2/c-II, рис.6) свидетельствует об их однотипной электронной конфигурации Fe<sup>2+</sup>, что, в свою очередь, указывает на близкий характер связей железо-кислород. T-тренд для CFg, Ge-аналога другой (C2/c-I) высокобарной структуры высокого давления CFs(P), столь же определенно обнаруживает специфическое отличие электронной конфигурации ионов Fe<sup>2+</sup> в структуре этого типа (C2/c-I) от конфигураций ионов Fe<sup>2+</sup> в обеих упоминавшихся выше моноклинных структурах пироксенов (C2/c-II и P2<sub>1</sub>/c). Данные, полученные *in situ* (при комнатной температуре) для высокобарной фазы ферросилита CFs(P) (C2/c-I), повторно приведенные и на рис.6, подтверждают тот же вывод и для этой высокобарной фазы.

В совокупности приведенные данные по локальным полям иона-хозяина Fe<sup>2+</sup> в кристаллографической позиции M1 твердых растворов силикатов и германатов с пироксеновой структурой приводят к более общему утверждению: тип электронной конфигурации ионов Fe<sup>2+</sup> в позиции M1 сохраняется внутри каждой из структурных топологических ниш при изменении состава, температуры и давления, и изменяется лишь при смене кристаллической структуры. Для позиции M1 в Fe-Mg-Ca- моноклинных пироксеновых структурах для иона-хозяина Fe<sup>2+</sup> были выделены три различимые типа электронной структуры – для структур C2/c-II, P2<sub>1</sub>/c и C2/c-I. Во многих случаях это позволяет по типу электронной конфигурации ионов Fe<sup>2+</sup> в позиции M1 идентифицировать структуру пироксена и фиксировать ее смену при изменении состава, температуры или давления.

В случае более сложных спектров Ca-содержащих пироксенов серьезную трудность представляет естественное ограничение – конечная ширина спектральной линии. Это осложняет задачу уже на стадии отнесения парциальных спектральных компонент к определенной кристаллографической позиции. Видимо именно эта “техническая” проблема и не позволила интерпретировать и в полной мере использовать полученные экспериментальные данные авторам впечатляющей работы [9], в которой детально исследовались мессбауэровские спектры пироксенов ряда ферросилит – геденбергит. Этой проблема возникает и при исследовании Ca-содержащих твердых растворов германатов.

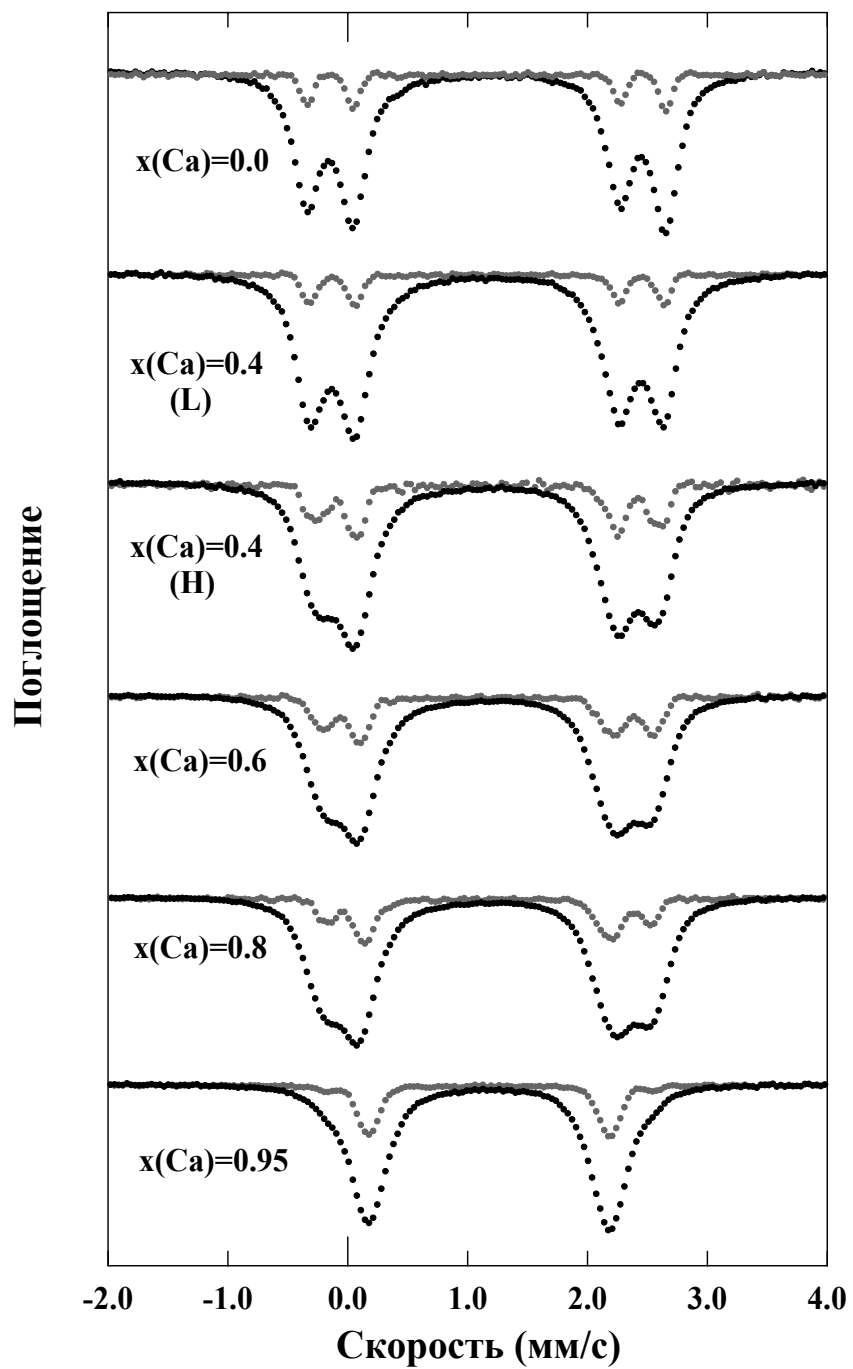


Рис. 7. Спектры твердого раствора  $(\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x})\text{FeGe}_2\text{O}_6$  при 300К. Для образца с  $x(\text{Ca})=0.4$  приведены спектры, полученные после повторной (6 часов) выдержки при 900С (L) и при 1050С (H).

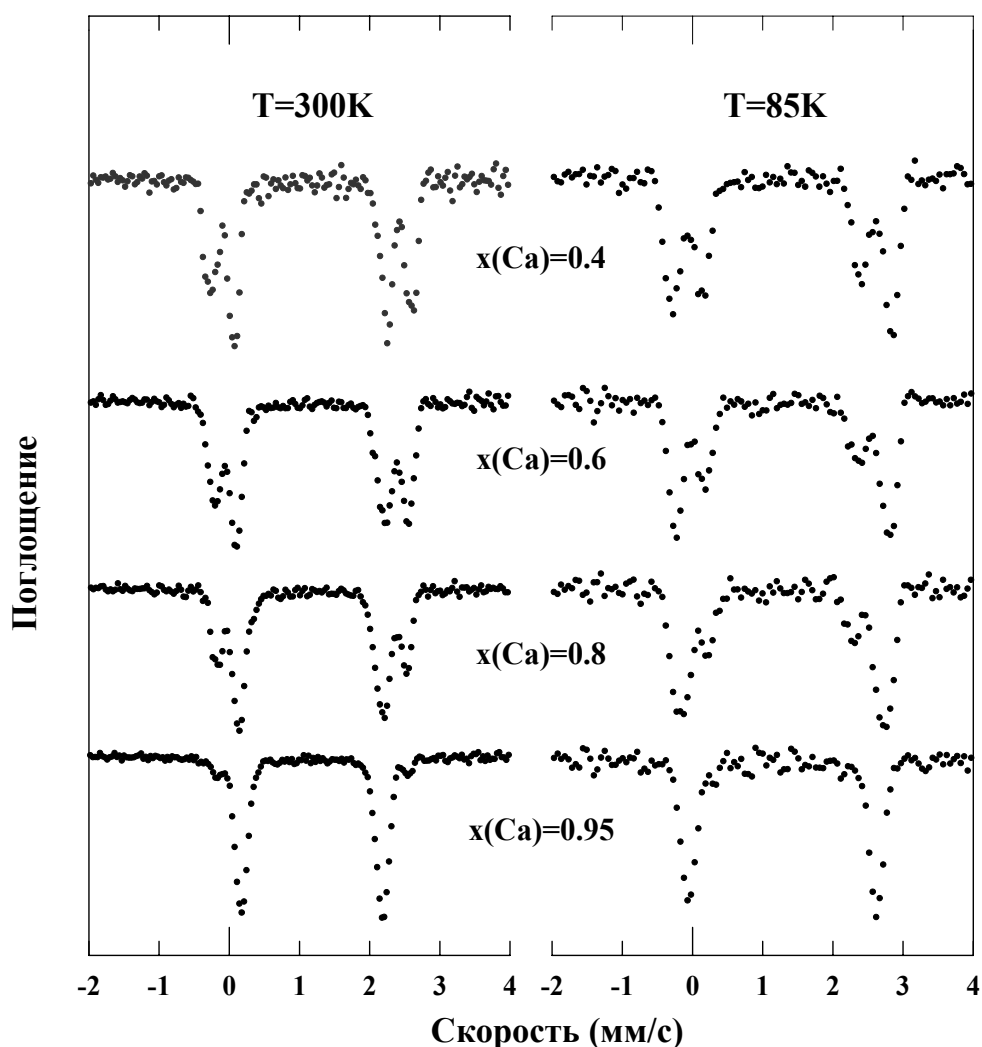


Рис. 8. Мессбауэровские спектры твердого раствора  $(Ca_xFe_{1-x})FeGe_2O_6$  различного состава при 300К и 85К после применения процедуры сужения.

Проблема недостаточного спектрального разрешения возникает и при исследовании Са-содержащих твердых растворов германатов. В мессбауэровских спектрах твердого раствора  $(Ca_xFe_{1-x})FeGe_2O_6$  при 300К различимы два дублета, однако при содержании Са более 40% отдельные их компоненты уширены и имеют сложную форму (рис. 7, 8). Применение процедуры сужения спектральных компонент [15], обычно облегчающее количественный анализ слаборазрешенных спектров, в этом случае не позволяет оценить параметры сверхтонкого поля на ядрах  $^{57}Fe$  в структурных позициях, отличающихся расположением ближайших соседей. Лишь очевидное уширение компонент внешнего дублета при  $X(Ca) > 0.5$  и уменьшение его интенсивности отличает спектры высококальциевых германатов со структурой C2/c-II, полученные при комнатной температуре, от спектров германатов с низким содержанием ионов Са в феррогерманате со структурой C2/c-I (рис. 7). Спектр последних действительно состоит из двух дублетов с узкими компонентами, имеющими правильный спектральный профиль [14].

При температуре 85К спектры высококальциевых германатов (см. рис.8) также состоят, на первый взгляд, из двух дублетов, но с обратным отношением интенсивностей, и отдельные

компоненты в спектрах уширены и имеют сложную форму. Выделение в этих спектрах парциальных дублетов, соответствующих отдельным структурным позициям, невозможно и после их математической обработки с применением процедуры сужения спектральных компонент. В то же время этот твердый раствор представляет особый интерес.

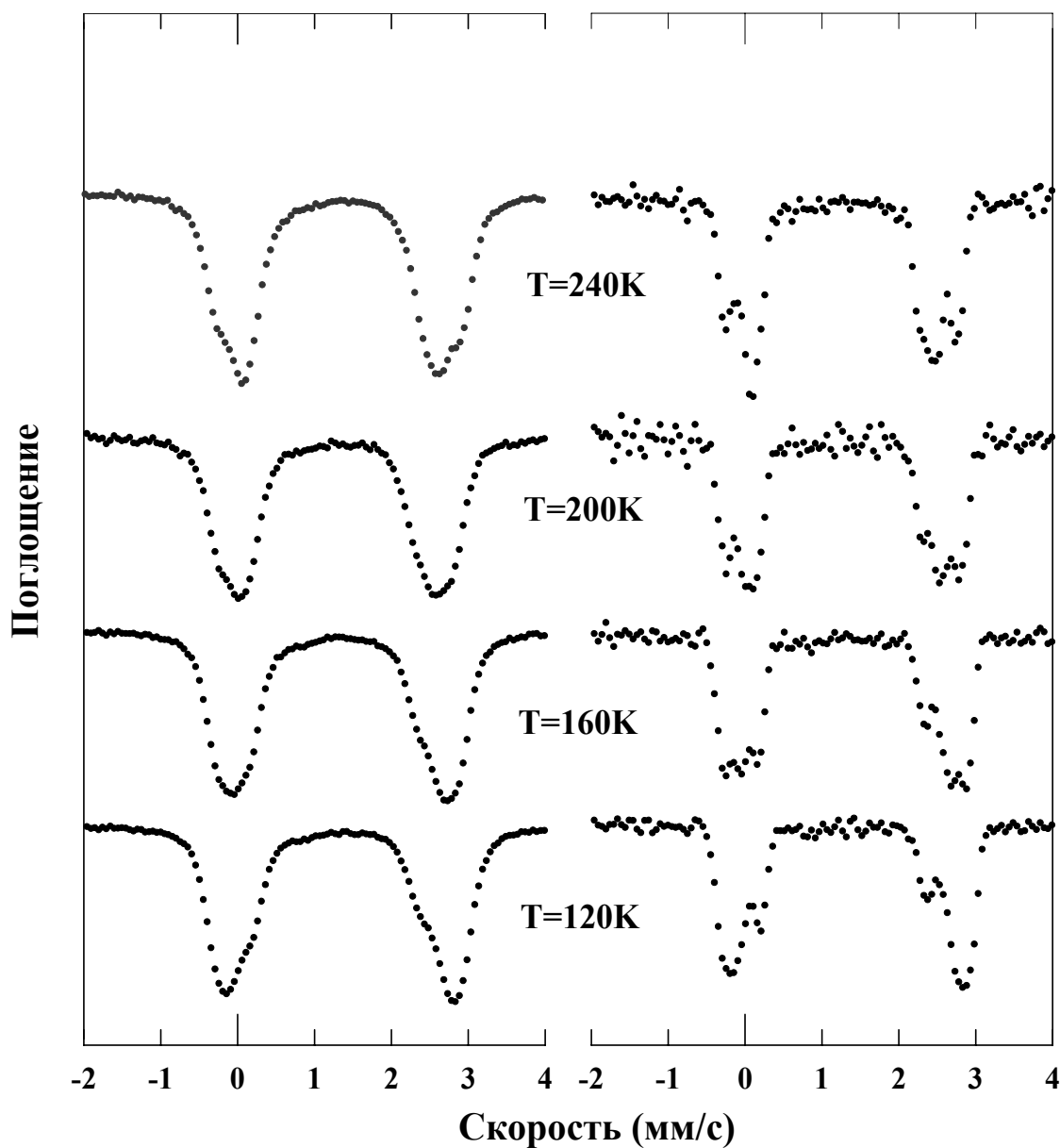


Рис. 9. Мессбауэровские спектры  $(\text{Ca}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{FeGe}_2\text{O}_6$  при низких температурах, подвергнутые процедуре сужения компонент.

Детальные исследования твердого раствора  $(\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x})\text{FeGe}_2\text{O}_6$  германата со структурой C2/c-II при низких температурах показали, что в нем часть ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в позиции M1, присутствующих в подчиненных количествах, имеет тип электронной структуры, отличный от типа структуры иона-хозяина. Это “энергетическое расщепление” позиции M1 было зафиксировано, в частности, в Fe-замещенном германиевом аналоге геденбергита  $(\text{Ca}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{FeGe}_2\text{O}_6$  и подтверждено затем предварительными данными по Na-замещенному Ge-аналогу геденбергита.



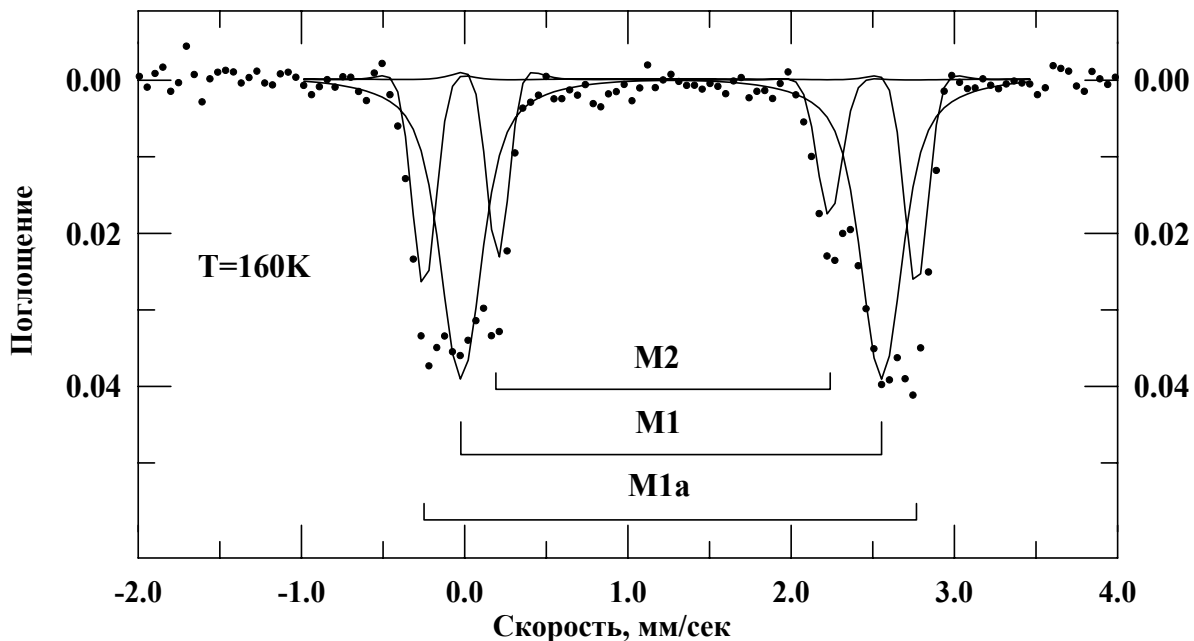


Рис. 10. Мессбауэровский спектр  $(\text{Ca}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{FeGe}_2\text{O}_6$  полученный при 160К после применения процедуры сужения спектральных компонент. Приведены три парциальных дублета, на которые он был разложен.

В подвергнутых процедуре сужения спектрах (см. рис. 9,10) отчетливо видны три дублета, и параметры каждого уже могут быть определены – один, с самым малым квадрупольным расщеплением, принадлежит ионам  $\text{Fe}^{2+}$  в позиции M2, два других – ионам  $\text{Fe}^{2+}$  в позиции M1 (дублеты M1 и M1a).

В диапазоне температур 120К – 240К применение процедуры сужения спектральных компонент позволило корректно выделить в спектрах три парциальных дублета и определить их параметры. Приведем конкретный пример типичного спектра и результаты его разложения (рис.10, T=160К). Два дублета были отнесены к двум энергетически неэквивалентным состояниям ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в позиции M1. Первая (большая) часть ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в позициях M1 имеет тот же тип электронной структуры, что и в геденбергите и его номинальном Ge – аналоге, а вторая часть ионов  $\text{Fe}^{2+}$  (меньшая, дублет M1a) – другой, с типом электронной структуры ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , более близкой к типу, характерному для позиции M1 другого конечного члена ряда -  $(\text{Fe})\text{FeGe}_2\text{O}_6$ , имеющего отличающуюся кристаллическую структуру. По этим результатам получены T-тренды, приведенные на рис. 6 – M1, M2, и M1a для Ge-Hd(0.8).

На наш взгляд это прямое свидетельство пространственной неоднородности локальной электронной структуры ионов в твердом растворе существенно дополняет представления о природе связей в смешанном кристалле.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 01-05-64724

## Литература

1. Соловьева Л.П., Бакакин В.В. Рентгеноструктурное исследование Na-Fe метагерманата. // Кристаллография. 1967. Т.12. N 4. С. 591-594.
2. Чигарева О.Г., Гребеничиков Р.Г., Кучаева С.К. Фазовые равновесия в силикатно-германатных системах с диоксидом и эгирином. // Неорганические материалы. 1975. Т. 22. С. 649-653.
3. Angel R. J., Chopelas A., Ross N.L. Stability of high-density clinoenstatite at upper-mantle pressure. // Nature. 1992. Vol. 358. P. 322-324.
4. Angel R.J., McCommon K., Woodland A.B. Structure, ordering and cation interaction in Ca-free  $P2_1/c$  clinopyroxenes. // Phys. Chem. Miner. 1998. Vol. 25. No.4. P. 249-258.
5. Arlt T., Angel R.J. Displacive phase transitions in C-centered clinopyroxenes: spodumene,  $LiScSi_2O_6$  and  $ZnSiO_3$ . // Phys. Chem. Miner. 2000. Vol.27. P. 719-731.
6. Arlt T., Kunz M., Stolz J., Ambruster T., Angel R.J. P-T-X data on  $P2_1/c$ -clinopyroxenes and their displacive phase transitions. // Contrib. Mineral. Petrol. 2000. Vol. 138. P. 35-45.
7. Behruzi M., Hahn Th., Prewitt C.T., Baldwin K. Low- and high – temperature crystal structures of  $LiFeGe_2O_6$ ,  $LiFeSi_2O_6$  and  $LiCrSi_2O_5$ . // Acta Cryst. 1984. Vol. A40. Suppl. P. C-247. International Union of Crystallography Thirteenth International Congress. Abs
8. Christy A.G., Angel R.J. A model for the origin of the self-doubling phase transition in clinopyroxene and body-centered anortite. // Phys. Chem. Minerals. 1995. Vol. 22. P.129-135.
9. Dowty E., Lindsley D.H. Mossbauer Spectra of Synthetic Hedenbergite-ferrosilite Pyroxenes. // Amer. Miner. 1973. Vol. 58. No. 12. p. 850-868.
10. Hattori T., Nagai T., Yamanaka T., Werner S., Schulz H. Single-crystal X-ray diffraction study of  $FeGeO_3$  high-P clinopyroxene ( $C2/c$ ) up to 8.2 GPa. // Amer. Miner. 2000. Vol. 85. No. 10. p. 1485-1491.
11. Hattori T., Tsuchiya T., Nagai T., Yamanaka T. Sequential high-pressure transformations of  $FeGeO_3$  high-P clinopyroxene ( $C2/c$ ) at temperatures up to 365 C. // Phys. Chem, Miner. 2001. Vol.28. No.6. P. 377-387.
12. Hugh-Jones D.A., Woodland A.B., Angel R. J. The structure of high-pressure  $C2/c$  ferrosilite and crystal chemistry of high-pressure of  $C2/c$  pyroxenes. // Amer. Miner. 1994. Vol. 79. P. 1032-1041.
13. McCammon C.A., Tennant C. High-pressure Mossbauer study of synthetic clinoferrosilite. // Mineral spectroscopy: A tribute to Roger G. Burns. (Special publication No. 5). / Ed. by Dyar M.D., McCammon C.A., Schaeffer M. Geochemical Society. Houston, Tex, 1996. P. 281-288.
14. Novikov G.V., Sipavina L.V., Hafner S.S. Low temperature magnetic transition in chain germanates. // Solid State Comm. 1995. Vol. 95. P. 405-408.
15. Novikov G.V., Koshchug D.G. and Rager H. Alternative analysis of room temperature IR-spectra of quartz. // Proceedings of the 39th International Geological Congress, Netherlands. 1997. P. 217-221.

16. *Novikov G.V., Sipavina L.V.* Ge - pyroxenes: structure features, phase transitions and local fields on  $^{57}\text{Fe}$  nuclei. // *Experiment in Geosciences*, 1997. Vol. 6. P. 83- 84.
17. *Novikov G.V., Sipavina L.V.* Clinopyroxenes and their Ge – analogs : strain tensor as a specific characteristic of the structure modification. // *Experiment in Geosciences*. 1999. Vol.8. P.75-77.
18. *Ohashi Y., Burnham C.W.* Clinopyroxene lattice deformations: The role of chemical substitution and temperature. // *Amer. Miner.* 1973. Vol. 58. P. 843-849.
19. *Ohashi Y., Burnham C.W., Finger L.W.* The effect of Ca-Fe substitution on the clinopyroxene crystal structure. // *Amer. Miner.* 1975. Vol. 60. P. 423-434.
20. *Ohashi Y., Finger L.W.* The effect of Ca substitution on the structure of clinoenstatite.// *Carnegie Inst. Wash. Year Book* 75. 1976. P.743-746.
21. *Ozima M.* Structure of orthopyroxene-type and clinopyroxene-type magnesium germanium oxide  $\text{MgGeO}_3$ . // *Acta Cryst.* 1983, Vol. C39. P. 1169-1172.
22. *Redhammer G., Amthauer G., Lottermozer W., Treutmann W.* Synthesis and structural properties of clinopyroxenes of the hedenbergite  $\text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$  - aegirine  $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$  solid-solution series. // *Eur. J. Miner.* 2000. Vol. 12. P. 105-120.
23. *Smith J.R.* Magnesium pyroxene at high temperature: inversion in clinoenstatite. // *Nature*. 1969. Vol 222. P. 256-257
24. *Sueno S., Kimata M., Prewitt C.T.* The crystal structure of high clinoferrosilite. // *Amer. Miner.* 1984. Vol. 69. P. 264-269.
25. *Yamanaka T., Hirano M., Takeuchi Y.* A high temperature transition in  $\text{MgGeO}_3$  from clinopyroxene (C2/c) type to orthopyroxene (Pbca) type. // *Amer. Miner.* 1985. Vol. 70. P. 365-374.
26. *Zhang L., Hafner S.S.* High-pressure  $^{57}\text{Fe}$  - resonance and compressibility of  $\text{Ca}(\text{Fe,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$  clinopyroxenes. // *Amer. Miner.* 1992. Vol. 77. P. 480-483.