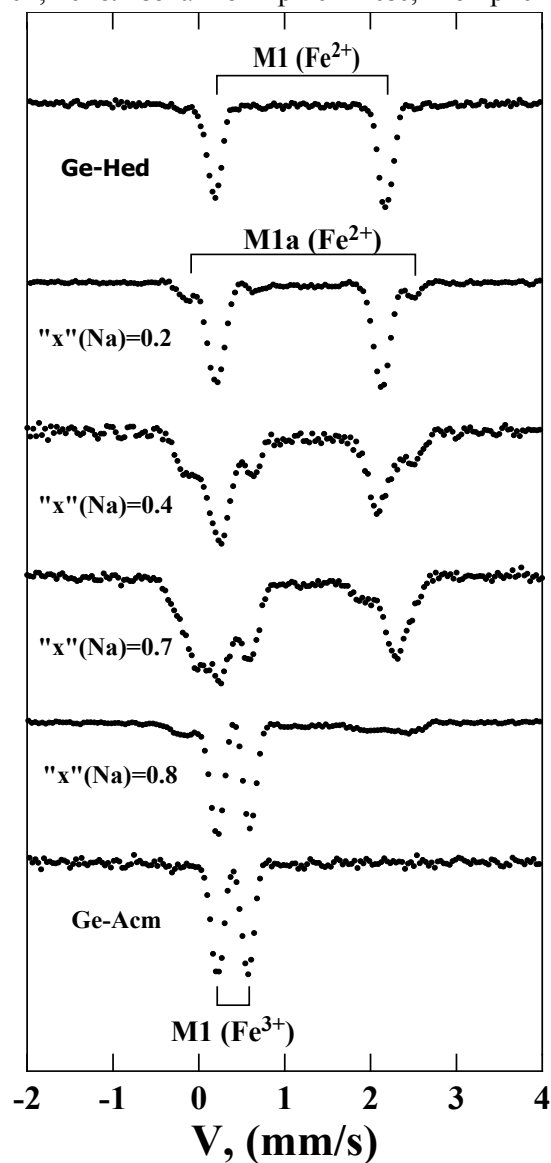


ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В Ca-Na-Fe ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ ГЕРМАНАТА С ПИРОКСЕНОВОЙ СТРУКТУРОЙ

Новиков Г.В. (ИЭМ РАН), Сипавина, Л.В. (ИЭМ РАН)
 novikov@issp.ac.ru факс: (8-252) 49-687 тел.: (8-252)2-22-80

Ключевые слова: твердые растворы, германаты, пироксены, структурные превращения, эффект Мессбауэра, расщепление кристаллографической позиции, электронная структура.

Твердые растворы $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ и $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ с пироксеновой структурой детально исследованы методами РПД и ЯГР. Синтез был осуществлен методом твердофазовой химической реакции, размер частиц не превышал $\sim 1\text{ мк}$, что затрудняло надежную оценку состава получаемых образцов, поэтому приводится их номинальный состав "x", отражающий состав смеси, использованной при синтезе, что приемлемо в случаях, когда отсутствуют примесные фазы.

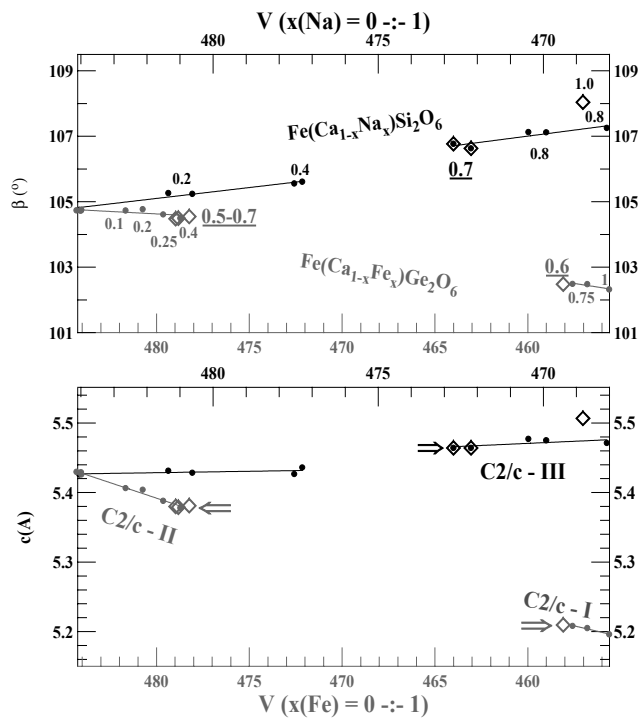


В твердом растворе $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ ионы железа Fe^{2+} должны занимать, по крайней мере номинально, только одну структурную позицию – M1. Это позволяет, используя Мессбауэровскую спектроскопию, изучить характер изменения их электронной структуры при постепенном замещении ионов Ca ионами Na в другой позиции. Результаты такого исследования при $T=300\text{ К}$ представлены на рис. 1. Приведенные спектры подвергнуты математической процедуре (N-процедура [1]), улучшающей разрешение близких компонент ценой снижения отношения сигнал/шум, что позволяет сделать ряд важных заключений.

При замещении ионов Ca ионами Na в позиции M2, пока доля натрия не выше, чем 0.4, основная часть ионов Fe^{2+} в позиции M1 сохраняет электронную структуру, характерную для геденбергита и его Ge-аналога. Кроме дублета этих ионов Fe^{2+} , доминирующих в позиции M1 и сохраняющих свою электронную структуру, в спектре появляется еще один дублет (M1a), имеющий большее квадрупольное расщепление. Это явление энергетического расщепления кристаллографической позиции M1 в германатах, близких по составу к Ge-геденбергиту, ранее было обнаружено при детальном исследовании электронной структуры ионов железа Fe^{2+} в этой позиции в твердом растворе $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ [2] в диапазоне температур 90 – 300 К. На общий тип электронной структуры этой части ионов Fe^{2+} в двух твердых растворах указывает не только близость параметров дублета M1a, но и совпадение характера их температурной зависимости. В [2] этот дублет был отнесен ионам железа, занимающим позицию M1, но имеющим электронную структуру, отличную от структуры иона-хозяина в этой позиции.

Принципиально меняется спектр твердого раствора $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ при более высоком содержании натрия. Драматическое изменение параметров сверхтонкой структуры (СТС) в спектре основной части ионов Fe^{2+} в позиции M1 при $x(\text{Na})=0.7$ (скачком возрастает квадрупольное расщепление) говорит о существенном изменении характера взаимодействий иона-хозяина

позиции M1 с окружающими его ионами кислорода. Кроме того, в спектре появляется новый дублет с меньшим квадрупольным расщеплением и уширенными компонентами (отчетливо проявляется лишь его правая компонента), который должен быть отнесен ионам, ближайшее окружение которых подвержено вариациям, возможно, зависящим от времени. Еще более контрастное изменение спектра наблюдается при дальнейшем приближении состава твердого раствора к Ge-акмиту. При $x(\text{Na})=0.8$ относительная интенсивность дублетов ионов Fe^{2+} в спектре резко падает, полуширина их компонент возрастает. Исследование другого образца с тем же номинальным составом подтвердило такое контрастное изменение спектра при $x(\text{Na})=0.8$. Интересно, что параметры элементарной ячейки, определенные для этих двух образцов с одним и тем же номинальным составом существенно различались, образуя в то же время для каждого из параметров a , b , c и β – общие линейные тренды с образцом с $x(\text{Na})=0.7$. Эта интересная особенность связана, очевидно, с возможностью появления структурных катионных вакансий и неполным завершением процессов упорядочения при синтезе твердого раствора.



Сопоставим X-тренды (зависимость «Параметр» – «Объем» [3]) для твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ и $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ с пироксеновой структурой. На рис.2 приведены X-тренды $\beta - V$ и $c - V$, указан номинальный состав образцов x , подчеркиванием отмечен состав тех образцов (ромбики), дифрактограмма которых содержала рефлексы примесной фазы. Границы разрыва (стрелки) тренда ясно определяют границы «запрещенного» интервала объемов, при которых твердый раствор $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ неустойчив. Образцы, которые содержали кроме основной пироксеновой фазы примесные, имели объем V , практически совпадающий с одним из граничных (Fe- замещенные с $x(\text{Fe})=0.6$, и с $x(\text{Fe})=0.7$ и 0.5). Подтверждается такое заключение сопутствующим совпадением значений всех параметров элементарной ячейки. Это позволило уточнить границы области существования

каждой из двух моноклинных структур (обе характеризуются пр. гр. C2/c). Первая, «C2/c – I», характерна для высокобарных ферросилита [4] и энстатита [5], вторая, «C2/c – II», характерна для геденбергита. Менее очевидными выглядят признаки разрыва X-трендов для твердого раствора $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$, исследование которого продолжается. Несовпадение наклонов двух ветвей его трендов и специфические изменения электронной структуры ионов железа в твердом растворе с составами, близкими к Ge-акмиту в совокупности дают формальный повод отнести члены ряда $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$, близкие по составу к Ge-акмиту, к новой структурной разновидности пироксеновых структур германатов с пр. гр. C2/c – «C2/c – III» – отличающейся от геденбергитовой («C2/c – II»). Заметим, что для акмита $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ ранее также была установлена пр. гр. C2/c, но о результатах подобных детальных исследований твердого раствора акмит – геденбергит авторам не известно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (по проекту № 01-05-64724)

Литература

1. Novikov G.V., Koshchug D.G. and Rager H. Alternative analysis of room temperature IR spectra of quartz. (1997) Proceedings of the 39th International Geological Congress, Netherlands. 217-221.
2. Novikov G.V., Sipavina L.V., Sokolov Yu.A. (1998) Local fields and structure features of two Ca-Fe monoclinic chain germanates. 7, 58.

3. *Novikov G.V., Sipavina L.V., Sokolov Yu.A.* (1999) Comparative crystal chemistry of mantle silicate and their structural analogs. *Experiment in Geosciences*. 8, 88-90.
4. *Hugh-Jones D.A., Woodland A.B., Angel R. J.* (1994) The structure of high-pressure C2/c ferrosilite and crystal chemistry of high-pressure of C2/c pyroxenes. *Amer. Miner.* 79, 1032-1041.
5. *Angel R. J., Chopelas A., Ross N.L.* (1992) Stability of high-density clinoenstatite at upper-mantle pressure. *Nature*. 358, 322-324.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/mineral-20.pdf

Опубликовано 15 июля 2003 г.

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна