

УДК 549.02

## ПИРОКСЕНЫ: СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ЛОКАЛЬНЫЕ ПОЛЯ И ЭФФЕКТЫ БЛИЖНЕГО УПОРЯДОЧЕНИЯ КАТИОНОВ

© 2007 г. Г. В. Новиков, Л. В. Сипавина, В. В. Федькин

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

E-mail: novikov@iem.ac.ru; lvs@iem.ac.ru

Для выяснения физической природы структурных превращений, вызываемых изменением температуры, давления или состава, методом РПД исследовались границы топологической устойчивости пяти пироксеновых структур твердых растворов Si–Ge. Путем целенаправленного замещения катионов в них были спровоцированы четыре структурных превращения, сопутствующие им изменения локальных полей в ключевой структурной позиции M1 исследовались методом ЯГР.

Структурные превращения в пироксеновых твердых растворах Ge–Si провоцировались избирательным замещением катионов в каждой из трех структурных позиций катионов – M1, M2 и тетраэдрах. Замещение Si → Ge в тетраэдрах принципиально расширяет пределы варьирования размеров элементарной ячейки, облегчает определение границы геометрической устойчивости пироксеновых структур и отчетливо выявляет разный характер их реакции на изменение среднего размера полиэдров катион–кислород в них. Необходимость сопряжения общих ребер и вершин катион–кислородных полиэдров в пироксенах приводит к закономерным последствиям, специфичным для этих цепочечных структур с разными упругими свойствами. Это дает возможность не только определить ниши их топологической устойчивости, но и дает важную информацию о природе структурных превращений. При сравнительном анализе структурных модификаций моноклинных пироксенов в работе использован метод топологических ниш – для каждой из структур определялись области рассеяния параметров элементарной ячейки на плоскостях параметр – объем ( $a, b, c, \beta - V$ ) [1]. С целью прояснить физическую природу стимулов превращений в пироксеновых системах исследовалось распределение локальных полей в них.

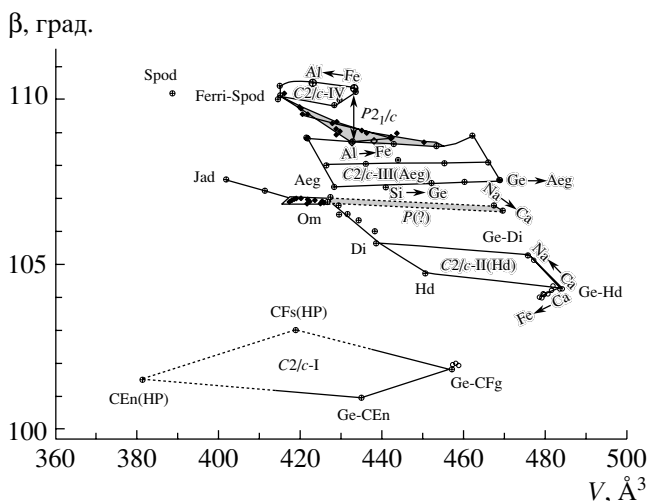
### НИШИ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПИРОКСЕНОВЫХ СИСТЕМ

1. *Щелочные системы.* В твердом растворе  $(Li_{1-x}, Na_x)Fe(Si, Ge)_2O_6$  выделены две различаемые моноклинные структуры – пять трендов замещения Si → Ge образуют ясно выраженные  $\beta$ -ниши двух различных модификаций [2]. На рис. 1 для пяти отношений Li/Na приведены пять эквидистантных трендов  $\beta - V$ . При большом “среднем размере катионов” в позиции M2 устойчива струк-

тура C2/c эгирина C2/c-III (Aeg),  $\beta$ -ниша которой имеет форму слегка деформированного “полупараллелограмма составов” полной системы. Вторая структура, устойчивая при меньшем размере полиэдра M2, имеет  $\beta$ -нишу в форме шнура и характеризуется пространственной группой  $P2_1/c$ . Переход C2/c-III →  $P2_1/c$  в этом случае определенно вызван уменьшением размера полиэдра M2 ниже критического для структуры эгирина (C2/c-III на рис. 1).

При замещении иона  $Fe^{3+}$  в позиции M1 меньшим ионом  $Al^{3+}$  в ряду  $Li(Fe, Al)(Si_yGe_{1-y})_2O_6$  структура  $P2_1/c$  сохраняется [3] лишь при низком содержании кремния ( $y < 0.5$ ). Ее тренды  $Fe \rightarrow Al$  (для  $y = 0$  и  $y = 0.25$ ) подтверждают ожидаемое состояние упругого отклика структуры  $P2_1/c$  в поле ее устойчивости. При достижении критического для нее размера октаэдров M1 структуру  $P2_1/c$  сменяет новая C2/c-структура – C2/c-IV – с углом  $\beta$ , заметно большим, чем у структуры C2/c-III. Кроме того, эта новая C-фаза, устойчивая при малом “среднем размере” октаэдра M1, отличается от C2/c-III и своим упругим откликом [3] на замещение ионов железа в M1 на ионы Al, что подтверждается и другими трендами ( $a, b, c - V$ ) [1]. Структуры C2/c-IV и  $P2_1/c$  могут сосуществовать (стрелка на рис.1) в узком интервале составов [3] (возможно, просто вследствие химической гетерогенности образца).

При одновременном замещении ионов во всех трех полиэдрах твердого раствора  $(Li, Na)(Fe, Al)(Si, Ge)_2O_6$  поле плоскости  $\beta - V$ , покрываемое структурой  $P2_1/c$ , образует клин, который разделяет ниши структур C2/c-III и C2/c-IV. Все три структуры теряют устойчивость при уменьшении “среднего размера” иона в тетраэдрах ниже критического значения (вероятно своего для каждой модификации) – их сменяет тетрагональная структура (пространственная группа  $P4_32_12$ ). Она устойчива (синтез проводился при нормальном давлении).



**Рис. 1.**  $\beta$ -ниши трех Ge–Si-моноклинных Li–Na-структур  $P2_1/c$ ,  $C2/c$ -III и  $C2/c$ -IV, структуры  $C2/c$ -I – высокобарные Fe–Mg пироксены ряда энстатит-ферросилит (CEn – CFs) и их Ge-аналог (Ge-CEn – Ge-CFg), структуры  $C2/c$ -II (пироксены Ca–Fe–Mg ряда диопсид-геденбергит (Di–Hd) и их Ge-аналог) и общий тренд-ниша твердого раствора диопсид (Di) – омфациит (Om) – жадеит (Jad). Приведены тренды Si → Ge  $P$ -структур (ромбы) и C-структур (кружки), два тренда Fe → Al твердого раствора Li–Na–Fe–Al–Si–Ge со структурой  $P2_1/c$  (увеличенные ромбы и кружки) и тренды Ca → Na и Ca → Fe твердого раствора (Ca, Fe, Na)FeGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> со структурой  $C2/c$ -II (уменьшенные кружки).

нии) в широком диапазоне составов и имеет свои узкие, протяженные ниши  $a - V$  и  $c - V$ .

**2. Пироксеновые системы с двухвалентными катионами.** Появление данных по Ge-аналогам пироксенов Fe–Mg–Ca [1, 4] позволяет провести сравнительный анализ их структур с более полным учетом их специфичности и многообразия. Первая группа – моноклинные пироксены  $C2/c$  ряда Hd–Di, для конечных членов которого известны Ge-аналоги. Поле устойчивости этой геденбергитовой структуры в системе Ge–Si определяют крайние члены твердого раствора Ca(Mg, Fe)(Si, Ge)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Топологические ниши ( $a, b, c, \beta - V$ ) имеют форму параллелограмма [1] – это признак сохранения структуры твердого раствора. На рис. 1 приведена  $\beta$ -ниша этой структуры:  $C2/c$ -II. Особый интерес представляют результаты исследования двух твердых растворов: (Na, Ca)FeGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и (Fe, Ca)FeGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. В [4] было показано, что в геденбергитовой структуре замещение в  $M2$  катиона Ca “чужим” ограничено: тренды Ca → Na и Ca → Fe этих германатов терпят разрыв. Это означает, что конечные члены этих двух рядов принадлежат различным структурным модификациям, и, в частности, подтверждает обоснованность выделения в качестве различных геденбергитовой и эгириновой  $C2/c$ -структур:  $C2/c$ -II и  $C2/c$ -III.

Во второй группе – пироксены Fe–Mg. Относительно недавно была определена их высокобарная [5] моноклинная структура  $C2/c$ , устойчивая лишь при высоких параметрах. Были синтезированы и исследованы моноклинные германаты Fe–Mg [6], которые оказались устойчивыми при нормальных условиях. Полное сходство упругой реакции на замещение Fe → Mg (рис. 1) в высокобарной структуре силикатов и этих германатов позволяет предполагать сохранение упругих характеристик такого твердого раствора Fe–Mg–Si–Ge, устойчивого и при нормальных условиях, по крайней мере, при частичной замене Ge → Si в тетраэдрах. С учетом того, что и ( $a, b, c - V$ )-тренды Fe → Mg силиката и германата имеют подобное взаимное расположение [1], можно предложить  $\beta$ -нишу германосиликатного твердого раствора, имеющую форму слегка искаженного параллелограмма ( $C2/c$ -I на рис. 1). Сказанное в основном завершает картину топологического раздела плоскости  $\beta - V$  (рис. 1).

**3. Структуры с разновалентными ионами, омфациит  $P2/n$ .** На плоскости  $\beta - V$  структурные модификации  $C2/c$ -II и  $C2/c$ -III разделяют тренд-ниша пироксенов (рис. 1), в которых катионы металла могут иметь различный заряд. Эти пироксены принадлежат сложному твердому раствору Jd–Aeg–(En, Fs)–(Di, Hd), ассоциирующему четыре кристаллохимических минала с различной структурой. Среди таких пироксенов выделяются омфацииты, различающиеся своими специфическими свойствами. Это моноклинная структура (пространственная группа  $P2/n$ ), в которой цепи полиэдров  $M1$  и  $M2$ , как и цепь тетраэдров, распадаются на две [7]. С учетом имеющихся в литературе структурных данных для пироксенов с общим составом Jd–Aeg–Di и полученных нами для природных омфациитов [8]: жадеита и диопсида – их суммарный тренд  $\beta - V$  приведен на рис. 1. Для этих пироксенов с разновалентными ионами на шкале объема элементарной ячейки можно выделить три интервала, на которых тип упругого отклика структуры различен. Характерно, что при столь широких вариациях состава общая ниша вырождается в ломаную линию, на которой омфациитам принадлежит самый узкий средний интервал на шкале объема элементарной ячейки.

Заключая краткий анализ выявленных топологических последствий общей архитектуры моноклинных пироксеновых структур с их обязательной цепью жестких тетраэдров, обратим внимание на один интересный факт. Структура эгирина  $C2/c$ -III на плоскости  $\beta - V$ , с одной стороны, отделена “щелью” от структуры  $C2/c$ -IV, в которой цепь тетраэдров распадается на две и появляется более плотная  $P$  структура, с другой – от геденбергитовой структуры ( $C2/c$ -II). Как было показано прямым экспериментом [4], тренд Ca → Na между Ge-аналогами Hd и Aeg (структуры  $C2/c$ -II и  $C2/c$ -III) действительно имеет разрыв (рис. 1), что прямо

доказывает ограниченную смесимость этих двух кристаллохимических миналов. Заметим для полноты, что имеет разрыв и тренд  $\text{Ca} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  между Ge-аналогами Nd и высокобарного CFs, принадлежащими структурам  $C2/c$ -II и  $C2/c$ -I. Существенно проясняют ситуацию исследования локальных полей в октаэдрах  $M1$  методом ЯГР.

### ЛОКАЛЬНЫЕ ПОЛЯ И СТРУКТУРА ПИРОКСЕНОВ

1. Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в щелочных пироксенах. Локальные поля и форма октаэдров  $M1$  в структурах  $C2/c$ -III,  $P2_1/c$  и  $C2/c$ -IV. Благодаря сферической электронной оболочке ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , занимающих пироксеновых системах в Li–Na позиции  $M1$ , ядро  $^{57}\text{Fe}$  в них реагирует именно на градиент электрического поля, создаваемый ближайшими ионами кислорода. Это дает удобный инструмент для обнаружения изменения формы октаэдров  $M1$ .

Спектры ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в позиции  $M1$  структур  $C2/c$ -III и  $P2_1/c$  (рис. 2а) содержат один дублет, и структурный переход  $P2_1/c \rightarrow C2/c$ -III, вызываемый замещением  $\text{Li} \rightarrow \text{Na}$  в полиэдрах  $M2$ , не приводит к заметному изменению величины квадрупольного расщепления этого дублета. Форма полиэдра  $M1$  при этом переходе сохраняется. В поле устойчивости каждой из этих двух структур несколько различны лишь характеры зависимости квадрупольного расщепления от состава твердого раствора, которая заметно слабее для структуры  $P2_1/c$ . Изомерный сдвиг дублета в спектрах твердого раствора Li–Na не зависит от отношения Si/Ge, слабое, но заметно закономерное уменьшение его значения при постепенном замещении Li на Na в позиции  $M2$ .

В то же время структурный переход  $P2_1/c \rightarrow C2/c$ -IV, вызываемый уменьшением “среднего” размера октаэдра  $M1$  при замещении  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ , отчетливо проявляется в гамма-резонансных спектрах (рис. 2а). На фоне слабого монотонного уменьшения изомерного сдвига занимающих эти позиции ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , вызываемого их замещением ионами  $\text{Al}^{3+}$ , структурный переход сопровождается скачком величины квадрупольного расщепления, что доказывает, что для каждой из этих двух структурных модификаций характерен свой тип искажения октаэдров  $M1$ . При этом в поле стабильности каждой из структур  $P2_1/c$  и  $C2/c$ -IV параметры сверхтонкой структуры ионов  $\text{Fe}^{3+}$  изменяются незначительно. Такое влияние “среднего” размера ионов позиции  $M1$  на устойчивость пироксеновой структуры и форму полиэдров  $M1$  собственных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  столь отчетливо выявлено, видимо, впервые.

Фазовый переход  $P2_1/c \rightarrow C2/c$ -IV имеет место и при замене (до ~30%) ионов Ge ионами Si в тетраэдрах, правда, в этом случае переход требует более

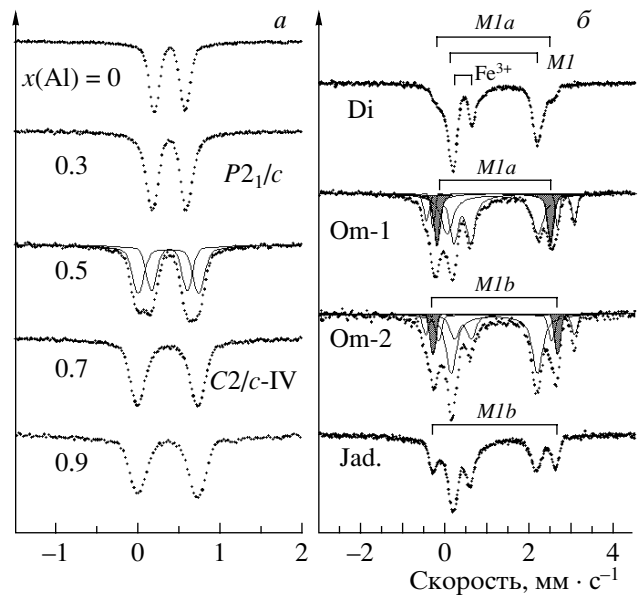
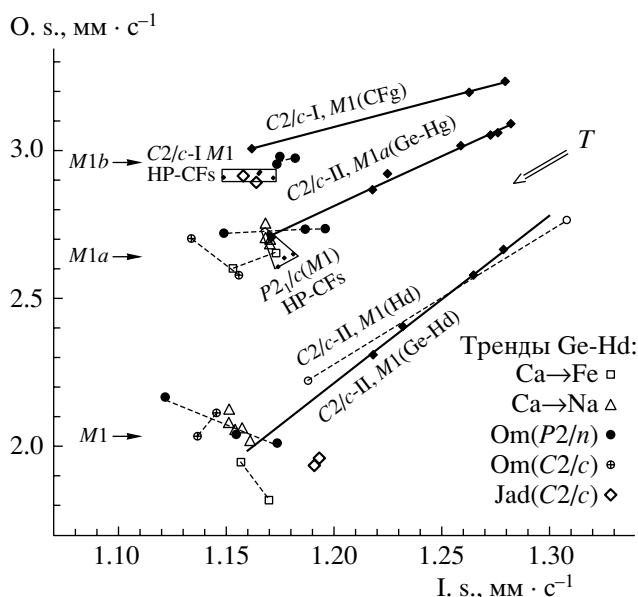


Рис. 2. ЯГР-спектры, подвергнутые процедуре сужения компонент: а – твердого раствора  $\text{Li}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)\text{Ge}_2\text{O}_6$  (и принятая модель спектра двухфазного образца); б – диопсида, двух омфацитов (с принятыми вариантами их разложения) и жадеита.

значительного замещения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Al}^{3+}$ , что, очевидно, вызывает дальнейшее уменьшение “среднего размера” полиэдров  $M1$  без изменения их формы. На устойчивость и идентичность форм полиэдров  $M1$  в каждой из структур указывает отсутствие заметного уширения спектральных компонент, что отличает их от пироксенов Fe–Mg–Ca.

2. Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  в пироксенах. Влияние ионов позиции  $M2$  на строение полиэдров ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в позиции  $M1$ . Для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в позиции  $M1$  тех пироксенов, в которых доминируют двухвалентные катионы, характерно расщепление компонент их дублета. Природа дискретности локальных полей и причины этого “энергетического расщепления” позиции  $M1$  были детально исследованы при изучении твердых растворов Ca–Fe-германатов со структурой геденбергита, в которых ионы Ca позиции  $M2$  замещались ионами  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Na}^{1+}$  [4]. Как оказалось, почти половина ионов Ca в позициях  $M2$  может быть замещена этими ионами без потери геденбергитовой структуры ( $C2/c$ -II на рис. 1). В ЯГР-спектрах таких твердых растворов было обнаружено и получило объяснение появление дополнительного дублета  $M1a$  (рис. 3) ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , относительная интенсивность которого возрастает при постепенном замещении ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в  $M2$  ионами  $\text{Na}^{1+}$  [4]. При таком замещении ионы железа могут находиться только в позициях  $M1$  и появляющийся дублет  $M1a$  был отнесен к тем ионам  $\text{Fe}^{2+}$  в  $M1$ , которые имеют в соседних позициях  $M2$  ионы  $\text{Na}^{1+}$  (в позиции  $M1$  появляются и ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ). Аналогичный эффект наблюдается и при замеще-



**Рис. 3.**  $T$ -тренды ( $T = 88\text{--}300\text{ K}$ ) Q.s.-I.s. для дублетов ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в позиции  $M1$  германатов со структурой  $C2/c\text{-I}$  (Ge-аналог клиноферросилита, дублет  $M1$ ) и  $C2/c\text{-II}$  (приведены тренды дублетов  $M1$  и  $M1a$  ( $T = 100\text{--}180\text{ K}$ ) для  $(\text{Ca}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{FeGe}_2\text{O}_6$ ). Концентрационные  $X$ -тренды  $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}$  и  $\text{Ca} \rightarrow \text{Fe}$  твердого раствора  $(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Na})\text{FeGe}_2\text{O}_6$  со структурой  $C2/c\text{-II}$  и  $X$ -тренд, общий для жадеитов, омфацитов и диопсидов, получены при  $T = 300\text{ K}$ . Для сравнения приведены  $P$ -тренды ( $T = 300\text{ K}$ ) для дублета  $M1$  в спектрах высокобарных структур клиноферросилита  $C2/c\text{-I}$  (HP-CFs) и  $P2_1/c$  (HP-CFs) [10].

нии ионов  $\text{Ca}$  в позиции  $M2$  ионами  $\text{Fe}^{2+}$  [4] – реакция формы октаэдра  $M1$  на появление в позиции  $M2$  “чужого” для геденбергитовой структуры иона (в этом случае  $\text{Fe}^{2+}$ ) подобна той, которая отмечалась и для другого “чужого” иона –  $\text{Na}^{1+}$ .

3. Локальные поля в пироксеновых структурах с разновалентными ионами, омфацит  $P2/n$ . Самый интересный пример таких пироксенов – омфациты. Ион железа в омфацитах является ионом-гостем и не может заметно влиять на “средний размер” и форму занимаемых им кислородных полиэдров  $M1$  и  $M2$ , следовательно, и на тип структуры и поле ее устойчивости. Однако идея о роли взаимного упорядочения в позициях  $M1$  и  $M2$  разнозарядных катионов в структуре упорядоченных омфацитов  $P2/n$ , еще ожидающая прямого экспериментального подтверждения, делает актуальным вопрос о “взаимном” распределении ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  относительно двух разнозарядных ионов в соседних с ними позициях  $M2$  ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^{1+}$ ). Гамма-резонансный спектр омфацитов (рис. 2б) сложен для анализа – корректная интерпретация его затруднена присутствием очень близких компонент. При-

менение процедуры сужения компонент [9] заметно облегчает задачу, и в его спектрах (рис. 2б) удается определить два очень близких дублета с параметрами (рис. 3), совпадающими с параметрами дублетов  $M1a$  и  $M1b$ , характерными для диопсида и жадеита, а также для структур  $C2/c\text{-II}$  и  $C2/c\text{-I}$  [10] соответственно. Это позволило сделать вывод [11] о присутствии в структуре омфацита  $P2/n$  двух различных катионных конфигураций  $M1\text{--}M2\text{--}T$ . Одна из них характерна для структуры жадеита (и тогда это конфигурация  $\text{Al}^{3+}\text{--}\text{Na}^{1+}\text{--}\text{Si}$  и ей соответствует дублет ионов  $\text{Fe}^{2+}$   $M1b$ ), вторая – для  $\text{Di}\text{--}\text{Hd}$ -структуры (конфигурация  $\text{Mg}\text{--}\text{Ca}\text{--}\text{Si}$  и другой дублет ионов  $\text{Fe}^{2+}$  –  $M1a$ ).

Изложенное дает основания считать структуру омфацита, несущую характерные признаки трех кристаллохимических миналов с ограниченной взаимной смесимостью, гибридной структурой.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 05-05-64561а и № 05-07-90318.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Новиков Г. В., Сипавина Л. В., Ованесян Н. С., Кулаков В. И. // Экспериментальная минералогия, некоторые итоги на рубеже столетий. Т. 2. М.: Наука, 2004. С. 95.
- Новиков Г. В., Сипавина Л. В. // Вестн. Отделения наук о Земле РАН, 2003. N1(21) URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2003/informbul-1\\_2003/mineral-19.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1_2003/mineral-19.pdf)
- Новиков Г. В., Сипавина Л. В. // Вестник Отделения наук о Земле РАН, 2003. N1(21) URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2003/informbul-1\\_2003/mineral-20.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1_2003/mineral-20.pdf)
- Новиков Г. В., Сипавина Л. В., Федькин В. В. // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов: Матер. Междунар. научн. конф. Казань: Плутон, 2005. С. 187.
- Hugh-Jones D. A., Woodland A. B., Angel R. J. // Amer. Mineralogist. 1994. V. 79. № 11–12. P. 1032.
- Novikov G. V., Sipavina L. V., Hafner S. S. // Solid State Commun. 1995. V. 95. Is. 6. P. 405.
- Matsumoto T., Tokonami M., Morimoto N. // Amer. Mineral. 1975. V. 60. № 7–8. P. 634.
- Fedkin V. V., Novikov G. V., Bulavko I. V. // Geol. Soc. Amer. Ann. Meeting Abstracts with Programs. 2006. V. 38. № 7. P. 292.
- Novikov G. V., Koshchug D. G., Rager H. // Proc. 39th Int. Geological Congress. Netherlands, 1997. P. 217.
- McCammon C. A., Tennant C. // Mineral spectroscopy: A tribute to Roger G. Burns. (Special publication № 5) / Ed. Dyar M. D., McCammon C. A., Schaeffer M. Geochemical Society. Houston, Tex, 1996. P. 281.
- Новиков Г. В., Сипавина Л. В., Федькин В. В. // X Междунар. конф. “Мёссбауэровская спектроскопия и ее применения”: Тез. докл. Ижевск, 2006. С. 59.