

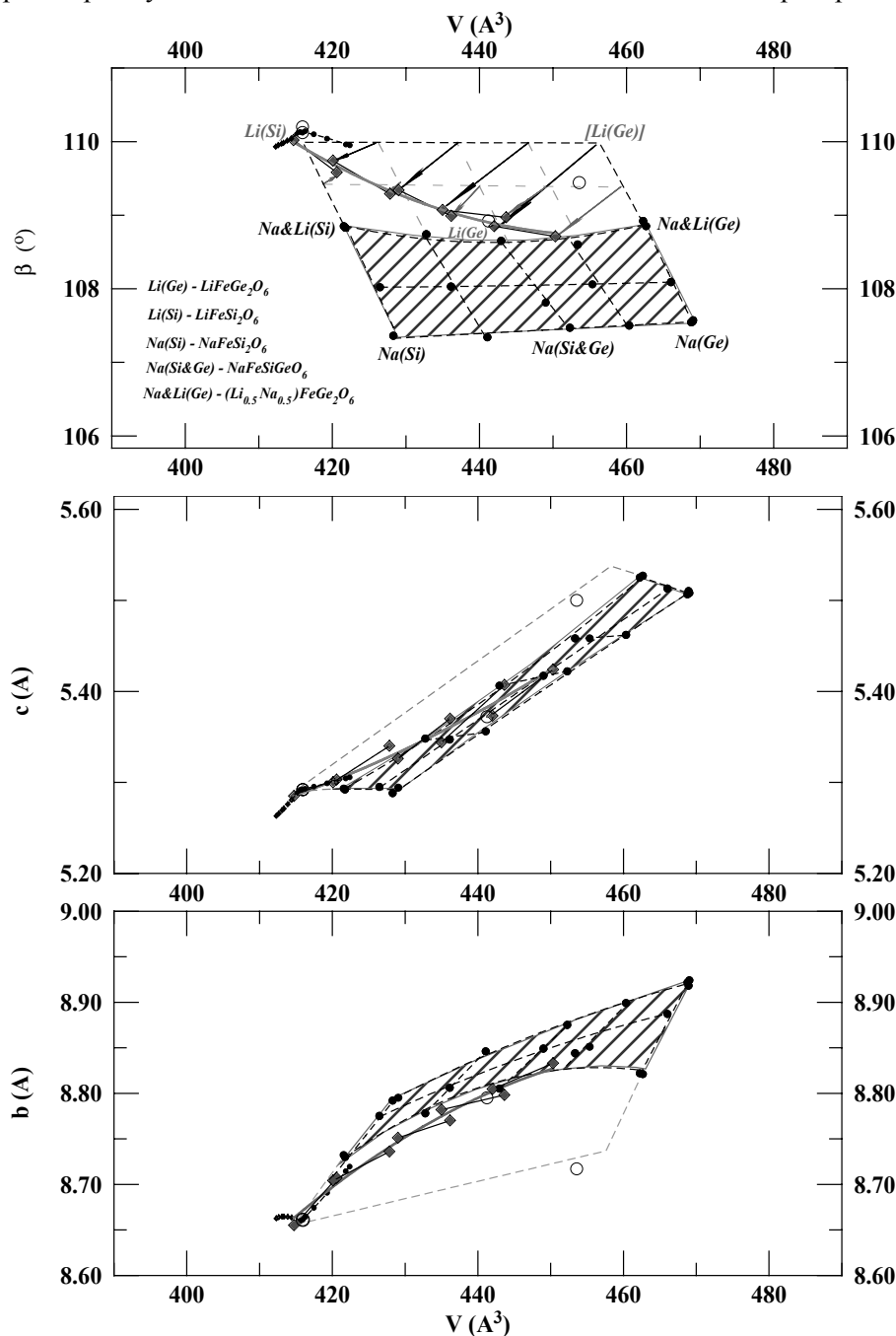
СТРУКТУРНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ C2/c - P2₁/c В ПИРОКСЕНОВОМ LI-NA-SI-GE ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ

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: структурные превращения, твердые растворы, пироксены.

Германо-силикатный твердый раствор $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeSi}_y\text{Ge}_{1-y}\text{O}_6$ с пироксеновой структурой детально исследован методами РПД и ЯГР. Впервые во всей области существования твердого раствора осуществлено замещение ионов в позиции M2 и в тетраэдрах.

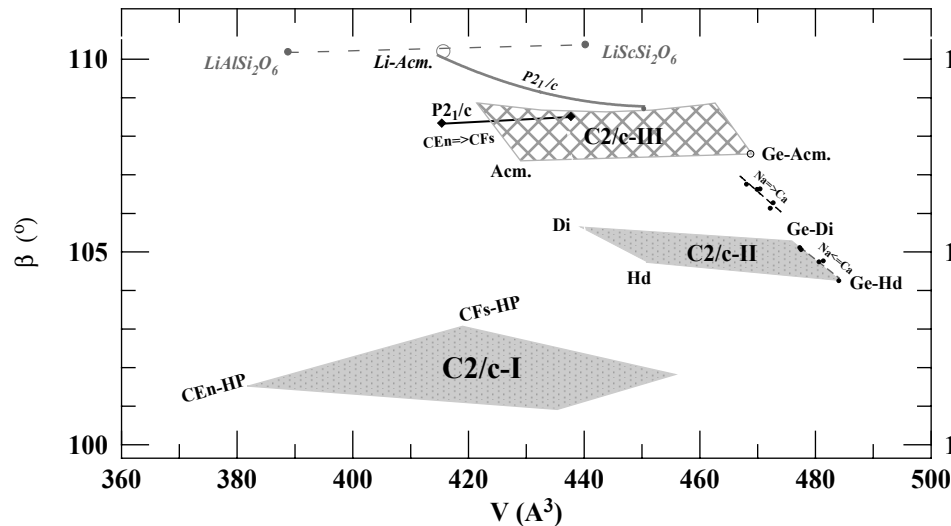


Эта система дает уникальную возможность исследовать упругий отклик структуры твердого раствора на управляемое замещение ионов в каждой из этих двух позиций. Полученные в координатах “Параметр” – “Объем” [1] X- и Y-тренды ($\text{Na} \rightarrow \text{Li}$ и $\text{Si} \rightarrow \text{Ge}$) для богатого

Na твердого раствора ($x=0.5-1$, $y=0-1$) (приведены пунктиром на рис.1), образуют для каждого параметра свою нишу этой части твердого раствора, близкую по форме к параллелограмму. На основании данных о крайних членах гипотетических Si-Ge-Mg-Fe твердых растворов с пироксеновой структурой подобная форма была получена и для двух других известных моноклинных структур с пр. гр. C2/c [1]. К удивлению, твердый раствор, богатый литием ($x=0-0.25$, $y=0-1$), дает $\text{Na} \rightarrow \text{Li}$ и $\text{Si} \rightarrow \text{Ge}$ тренды, образующие

в совокупности необычную топологическую нишу в виде непрерывного шнура. Обнаруженные в дифрактограммах образцов этого твердого раствора рефлексы с нечетной суммой $h+k$ позволяют отнести их структуре с пр. гр. P2₁/c, что согласуется с литературными данными для

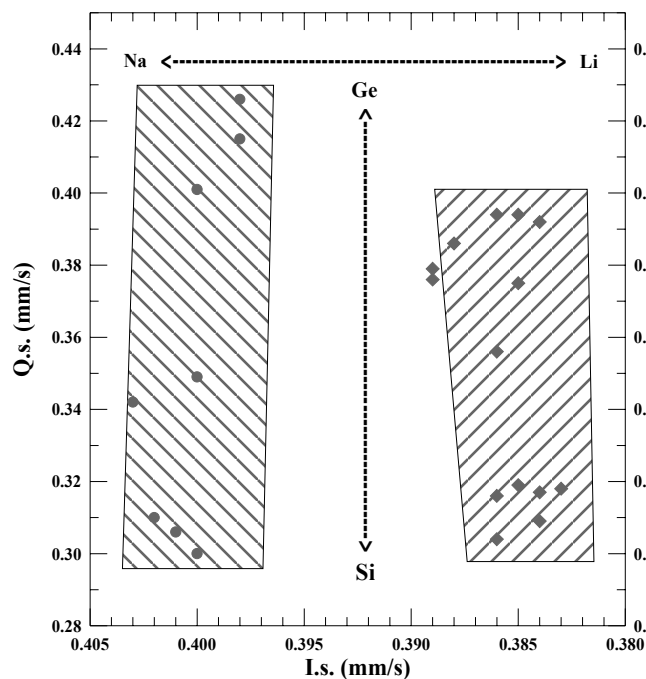
$\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$. Координаты ниши определяют области устойчивости каждой из двух моноклинных структурных модификаций твердого раствора $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeSi}_y\text{Ge}_{1-y}\text{O}_6$ (с пр. гр. C2/c и P2₁/c), упругие свойства которых, как выясняется, специфически различны. В работе определено, что упругие свойства твердого раствора, богатого Li, заметно варьируют при изменении относительного содержания Si, в то время как упругие свойства твердого раствора, богатого Na, структура которого характеризуется пространственной группой C2/c, практически не зависят от состава.



На рис.2 приведены “ β – ниши” для моноклинных пироксеновых структур с пр. гр. C2/c и P2₁/c и известных их Ge-аналогов и X-тренд $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}$ для твердого раствора Ge-Hd – “Ge-Acm”, распадающийся на две ветви.

Очевидно, что

аналог акмита “Ge-Acm” не принадлежит двум отмеченным ветвям. Повидимому Ge-Acm, который был получен методом твердофазовой химической реакции в открытых ампулах, в отличие от остальных членов ряда, синтезированных в откачанных и затем запаянных ампулах, имеет свои специфические отличия.



Методом ЯГР были оценены параметры локального поля в позиции M1 в обеих структурных модификациях твердого раствора $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeSi}_y\text{Ge}_{1-y}\text{O}_6$, и показано, что богатые и бедные натрием образцы отличает различная плотность электронов на ядрах ионов Fe^{3+} , занимающих позиции M1. Небольшое, но статистически значимое различие в изомерном сдвиге для этих двух структур (рис. 3), может объясняться несколько различающейся степенью ионности связей Fe-O в них или их температурой Дебая. Градиент электрического поля на ядрах ^{57}Fe , который в случае ионов Fe^{3+} прямо отражает степень искажения октаэдров M1, указывает на то, что наибольшие искажения октаэдра M1 имеют место при отношениях Li/Na и Si/Ge, близких к единице. Расщепления компонент не зафиксировано.

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

Литература

- 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.

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-19.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