

Синтез и структурные характеристики новых постшпинелевых фаз $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$

Искрина А. В.¹, Спивак А. В.¹, Бобров А. В.^{1,2,3}, Хасанов С. С.⁴, Кузьмин А. В.⁴,
Захарченко Е. С.¹, Вирус А. А.⁵

¹ *Институт экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН, Черноголовка, iskrina.av888@gmail.com*

² *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва*

³ *Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва*

⁴ *Институт физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна РАН, Черноголовка*

⁵ *Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва*

Аннотация. Мы представляем комплексное исследование (сканирующая электронная микроскопия, монокристаллическая рентгеновская дифракция и КР-спектроскопия) по синтезу и структурные данные для новых постшпинелевых фаз $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$. Впервые кристаллы этих фаз синтезированы при 22 ГПа и 1600 °С. Фаза $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ имеет структуру кальцитотитаната и кристаллизуется в пространственной группе *Cmcm*, с параметрами элементарной ячейки: $a = 2.8328 \text{ \AA}$, $b = 9.3956 \text{ \AA}$, $c = 9.5898 \text{ \AA}$, $V = 255.2407 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Вторая фаза $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$ имеет модифицированную структуру людвигита (*mLd*) и кристаллизуется с параметрами элементарной ячейки $a = 12.3490(19) \text{ \AA}$, $b = 9.4937(14) \text{ \AA}$, $c = 2.8299(4) \text{ \AA}$, $V = 331.78 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, пространственная группа *Pbam*. Спектры комбинационного рассеяния обеих фаз показали наиболее сильный пик в диапазоне 550–700 cm^{-1} , а более слабые в диапазоне 120–580 cm^{-1} . Полученные результаты дают первые исчерпывающие КР-данные для этих конкретных соединений, что является спектроскопическим ориентиром для идентификации Mg-Cr-Al-фаз в физике минералов при высоком давлении и в петрологии мантии.

Ключевые слова: постшпинелевые фазы, эксперименты при высоких давлениях, монокристаллическая рентгеновская дифракция, КР-спектроскопия.

Synthesis and structural characteristics of the new $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ and $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$ post-spinel phases

Iskrina A. V.¹, Spivak A. V.¹, Bobrov A. V.^{1,2,3}, Khasanov S. S.⁴, Kuzmin A. V.⁴,
Zakharchenko E. S.¹, Virus A. A.⁵

¹ *D. S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia, iskrina.av888@gmail.com*

² *Department of Geology, Moscow State University, Moscow*

³ *Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow,*

⁴ *Institute of Solid State Physics of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

⁵ *Institute of geology of ore deposits, petrography, mineralogy and geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow*

Abstract. In this complex study (scanning electron microscopy, single crystal X-ray diffraction, and Raman spectroscopy) we present synthesis and structural characteristics of the new $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ and $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$ post-spinel phases. Crystals of these phases were synthesized at 22GPa and 1600°C. The $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ phase have a calcium titanate-type structure and space group *Cmcm* with lattice parameters $a=2,8328 \text{ \AA}$, $b = 9,3956 \text{ \AA}$, $c = 9,5898 \text{ \AA}$, $V = 255,2407 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. The second phase $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$ have a *mLd*-type structure and crystallizes with lattice parameters $a=12,3490(19) \text{ \AA}$, $b=9,4937(14) \text{ \AA}$, $c=2,8299(4) \text{ \AA}$, $V=331,78 \text{ \AA}^3$, $Z=4$, space group *Pbam*. Raman spectra of both phases showed the strongest peak between 550 and 700 cm^{-1} and weaker ones were in the range 120–580 cm^{-1} . The results provide the first comprehensive Raman data and computational vibrational analysis for these specific compounds, establishing a spectroscopic criterion for identifying Mg-Cr-Al-phases in high-pressure mineral physics and mantle petrology.

Keywords: Post-spinel phases, high-pressure experiments, single crystal X-ray diffraction, Raman spectroscopy.

Введение

Процесс субдукции плит создает химическую неоднородность в мантии, принося коровые элементы на большие глубины. В работе Ringwood (1975) было предположено существование фаз с постшпинелевым типом структуры, которые могут являться концентраторами щелочей, алюминия, железа, кальция и других элементов в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли.

Для широких вариаций P-T условий экспериментально определены условия формирования, фазовые переходы и физические свойства постшпинелевых фаз. Так, различными исследователями было проведено изучение до высоких давлений систем MgO-Cr₂O₃ (Wang et al., 2002; Yong et al., 2012; Bindi et al., 2014; Ishii et al., 2014, 2015; Sirotkina et al., 2018 и др.) и MgO-Al₂O₃ (Yutani et al., 1997; Akaogi et al., 1999; Enomoto et al., 2009; Ono et al., 2006; Kojitani et al., 2007 и др.). Однако, в системе MgO-Al₂O₃-Cr₂O₃ была изучена только фаза со структурой шпинели до давлений 2,5 ГПа (Oka et al., 1984).

В данной работе представлены результаты синтеза новых постшпинелевых фаз Mg(Cr,Al)₂O₄ и Mg₂(Al,Cr)₂O₅ при параметрах нижней мантии, а также данные по уточнению их кристаллических структур.

Синтез

Эксперименты проводились на установках высокого давления с прессами усилиями 1200 т (фирма Sumitomo) в Баварском Геоинституте, г. Байройт, Германия. Для проведения экспериментов были подготовлены стартовые материалы, представляющие собой смеси, состоящие из чистых отожженных MgO, Al₂O₃ и Cr₂O₃ оксидов в стехиометрических соотношениях. Порошки гомогенизировали в агатовой ступке, а затем отжигали в платиновых тиглях в течение суток при 1000 °С. Полученную смесь закладывали в ампулу из платиновой фольги толщиной 0.25 мм. Опыты на многопуансонных прессах проводились с использованием сборки 7/3, контроль за изменением температуры осуществлялся по калибровке T-W. Эксперименты по синтезу фаз в системе MgO-Al₂O₃-Cr₂O₃ проводились при давлении 22 ГПа и температуре 1600 °С с выдержкой от 1 до 5 часов. Температура и давление измерялись с точностью ± 50 °С и ± 0.5 ГПа, соответственно. Детальное описание экспериментальной сборки и проведения эксперимента описаны в работе (Frost et al., 2004).

СЭМ, ЭЗРСА

Форму полученных кристаллов, структуру поверхности и состав исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega II XMU с использованием детекторов вторичных и отраженных электронов, а также энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (INCAx-sight) для количественного анализа в Институте экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН, Черноголовка). Электронно-зондовый рентгеноспектральный анализ (ЭЗРСА) исследуемых образцов выполняли при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе поглощенных электронов 0.2 нА, размере зонда 0.3 мкм. Время анализа составляло 70 с. Состав фаз определен как среднее из 11 анализов в разных точках.

Монокристалльная рентгеновская дифракция

Оптическая микроскопия позволила отобрать монокристаллы нужного размера для расшифровки структуры методом монокристалльной рентгеновской дифракции. Для проведения исследований использовался дифрактометр Bruker SMART APEX CCD с Rigaku rotating anode (Rotor Flex FR-D, Mo-K α radiation) и Osmic focusing X-ray optics в Баварском Геоинституте (г. Байройт, Германия) и дифрактометр Gemini R от Rigaku Oxford Diffraction, оснащенный κ -типе гониометром, детектором Atlas S2 и графитовым монохроматором (MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) в ИФТТ РАН (Черноголовка).

КР-Спектроскопия

КР-спектры исследованных образцов были получены на спектрографе Acton SpectraPro-2500i с детектором охлаждения до -70 °С CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с непрерывным твердо-

тельным одномодовым лазером с длиной волны 532 нм в ИЭМ РАН. Диаметр лазерного луча составлял 3–5 мкм. Общее время накопления каждого КР-спектра 960с (4 раза по 240 с). Полученные спектры были обработаны в программе Fityk 1.3.1.

Состав и кристаллические структуры фаз $Mg(Cr,Al)_2O_4$ и $Mg_2(Al,Cr)_2O_5$

В результате экспериментов были синтезированы мономинеральные агрегаты состава $Mg(Cr,Al)_2O_4$ и $Mg_2(Al,Cr)_2O_5$ (рис. 1). Они представляет собой зеленые кристаллы размером от 30 до 100 мкм. Химический состав для фазы $Mg(Cr,Al)_2O_4$ определен как MgO 22,56 мас. %; Al_2O_3 16,21 мас. %; Cr_2O_3 61,17 мас.%, а фаза $Mg_2(Al,Cr)_2O_5$ имеет состав MgO 38,26 мас.%; Al_2O_3 30,67 мас. %; Cr_2O_3 31,05 мас. %. Кристаллы, использованные для рентгеноструктурного исследования, однородные в пределах аналитической погрешности.

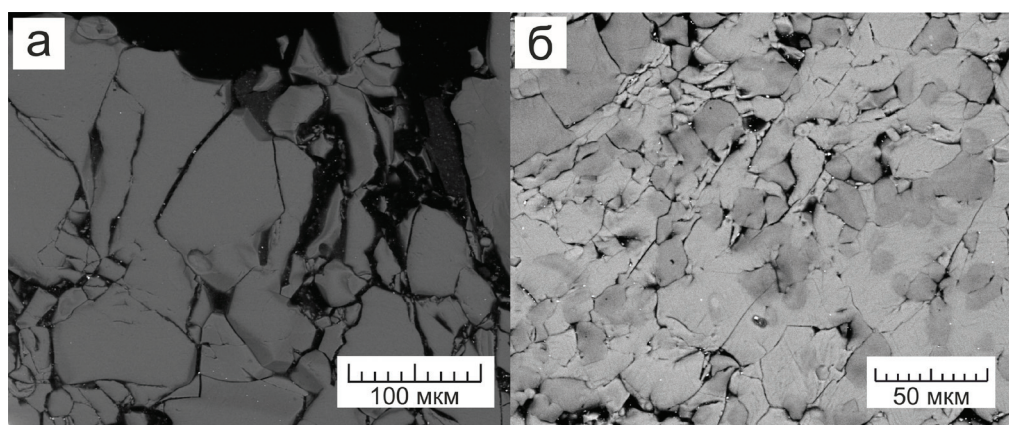


Рис. 1. СЭМ-изображения синтезированных фаз в системе MgO- Al_2O_3 - Cr_2O_3 : (а) мономинеральный агрегат состава $Mg(Cr,Al)_2O_4$; (б) мономинеральный агрегат состава $Mg_2(Al,Cr)_2O_5$ (неоднородность обусловлена изменчивостью пропорций Al и Cr)

Fig. 1. SEM images of synthesized phases in the MgO- Al_2O_3 - Cr_2O_3 system: (a) monomineralic aggregate of $Mg(Cr,Al)_2O_4$ phase; (b) monomineralic aggregate of $Mg_2(Al,Cr)_2O_5$ phase

С помощью метода монокристаллической рентгеновской дифракции определены структуры синтезированных фаз.

Фаза $Mg(Cr,Al)_2O_4$ имеет постшпинелевую структуру кальцититаната и кристаллизуется в пространственной группе $Cmcm$, с параметрами элементарной ячейки: $a = 2.8328 \text{ \AA}$, $b = 9.3956 \text{ \AA}$, $c = 9.5898 \text{ \AA}$, $V = 255.2407 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ (рис. 2 а). Основными элементами структуры являются блоки, состоящие из многогранников с центром M_1 , а именно, из октаэдров M_1O_6 , где позицию M_1 занимают Al и Cr. Эти октаэдры имеют общие ребра, образующие двумерные зигзагообразные слои в плоскости bc . Катионы Mg^{2+} располагаются в промежуточных полостях и имеют координацию в фор-

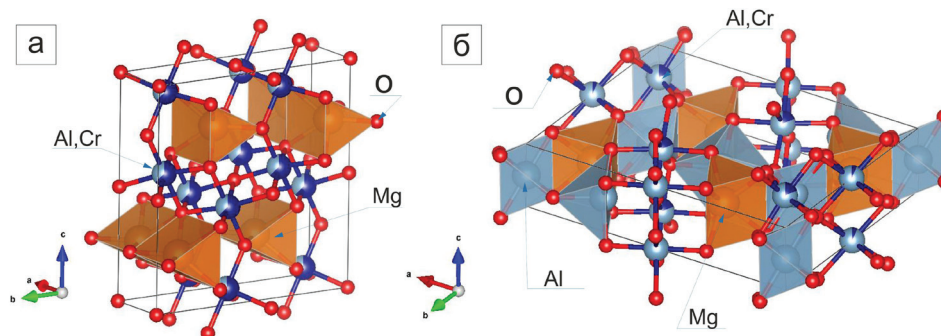


Рис. 2. Кристаллические структуры фазы $Mg(Cr,Al)_2O_4$ (а) и фазы $Mg_2(Al,Cr)_2O_5$ (б), соответственно
Fig 2. Crystal structure of $Mg(Cr,Al)_2O_4$ phase (a) and $Mg_2(Al,Cr)_2O_5$ phase (b), respectively

ме треугольной призмы. Призмы имеют общие треугольные грани, образуя непрерывные туннели, проходящие в направлении a (рис. 2 а).

Фаза $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$ имеет модифицированную структуру людвигита (mLd) и кристаллизуется в пространственной группе $Pbam$, с параметрами элементарной ячейки: $a = 12.3490(19) \text{ \AA}$, $b = 9.4937(14) \text{ \AA}$, $c = 2.8299(4) \text{ \AA}$, $V = 331.78 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ (рис. 2 б). Эта структура состоит из аналогичных фазе $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ структурных строительных блоков, но в другом расположении. Основной структурный мотив состоит из четырех кристаллографически различных октаэдрических позиций $(\text{Cr,Al})\text{O}_6$, которые имеют общие края и углы и образуют «ленты», проходящие параллельно оси c . Кроме того, катионы Mg^{2+} располагаются в тригональных призмах координации MgO_6 , которые тоже расположены вдоль оси c (рис. 2 б).

КР-спектроскопия фаз $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$

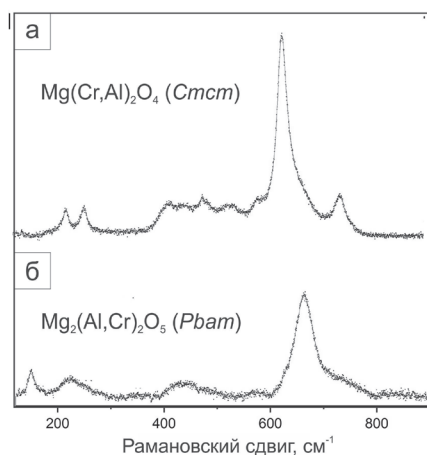


Рис. 3. КР-спектр фазы $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ (а) и фазы $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$ (б), соответственно.
Fig. 3. The Raman spectra of $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ phase (a) and $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$ phase (b), respectively.

интенсивные полосы при 632 и 664 cm^{-1} могут быть отнесены к валентным колебаниям $(\text{Al/Cr})\text{-O}$ (Balachandran et al., 1982; Chen et al., 2008; Zhai et al., 2016; Xue et al., 2021). Экспериментальные спектры комбинационного рассеяния света для обеих фаз характеризуются преобладающей полосой интенсивности между 550 и 700 cm^{-1} , соответствующей валентным колебаниям $(\text{Al/Cr})\text{-O}$ в пределах октаэдрических структур.

Заключение

Две новые постшпинелевые фазы $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$ (кристаллы размером от 30 до 100 мкм) были синтезированы при давлении 22 ГПа и температуре $1600 \text{ }^\circ\text{C}$. Фаза $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ кристаллизуется в пространственной группе $Cmcm$, с параметрами элементарной ячейки: $a = 2.8328 \text{ \AA}$, $b = 9.3956 \text{ \AA}$, $c = 9.5898 \text{ \AA}$, $V = 255.2407 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Фаза $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$ кристаллизуется в пространственной группе $Pbam$, и имеет следующие параметры элементарной ячейки: $a = 12.3490(19) \text{ \AA}$, $b = 9.4937(14) \text{ \AA}$, $c = 2.8299(4) \text{ \AA}$, $V = 331.78 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Полученные результаты дают первые исчерпывающие КР-данные для этих конкретных соединений, что является спектроскопическим ориентиром для идентификации Mg-Cr-Al -фаз в физике минералов при высоком давлении и в петрологии мантии.

Благодарности

Авторы выражают благодарность профессору Баварского геоинститута Л. С. Дубровинскому (Байройт, Германия), за помощь в проведении экспериментальных и рентгеноструктурных исследований.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №25-77-00067.

Литература

1. Akaogi M., Hamada Y., Suzuki T., Kobayashi M., Okada M. High pressure transitions in the system MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4 : A new hexagonal aluminous phase with implication for the lower mantle // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1999. V. 115. P. 67–77. DOI 10.1016/S0031-9201(99)00076-X.
2. Balachandran U., Eror N. G. Laser-induced raman scattering in calcium titanate // *Solid State Commun.* 1982. V. 44, No. 6. P. 815–818. DOI 10.1016/0038-1098(82)90280-0.
3. Bindi L., Sirotkina E., Bobrov A. V., Irifune T. X-ray single-crystal structural characterization of MgCr_2O_4 , a post-spinel phase synthesized at 23 GPa and 1600 °C // *J. Phys. Chem. Solids.* 2014. V. 75. P. 638–641. DOI 10.1016/j.jpcs.2014.01.008.
4. Chen M., Shu J. F. and Mao H. K. Xieite, a new mineral of high-pressure FeCr_2O_4 polymorph // *Chinese Sci. Bull.* 2008. V. 53. P. 3341–3345. DOI 10.1007/s11434-008-0407-1.
5. Enomoto A., Kojitani H., Akaogi M., Miura H., Yusa H. High-pressure transitions in MgAl_2O_4 and a new high-pressure phase of $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. P. 389–395. DOI 10.1016/j.jssc.2008.11.015.
6. Frost D. J., Poe B. T., Tronnes R. G., Libscke C., Duba F., Rubie D. C. A new large-volume multianvil system // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2004. V. 143. P. 507–514. DOI 10.1016/j.pepi.2004.03.003.
7. Ishii T., Kojitani H., Tsukamoto S., Fujino K., Mori D., Inaguma Y., Tsujino N., Yoshino T., Yamazaki D., Higo Y., Funakoshi K., Akaogi M. High-pressure phase transitions in FeCr_2O_4 and structure analysis of new post-spinel FeCr_2O_4 and $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ phases with meteoritical and petrological implications // *Am. Mineral.* 2014. V. 99. P. 1788–1797. DOI 10.2138/am.2014.4736.
8. Ishii T., Kojitani H., Fujino K., Yusa H., Mori D., Inaguma Y., Matsushita Y., Yamaura K., Akaogi M. High-pressure high-temperature transitions in MgCr_2O_4 and crystal structures of new $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ and post-spinel MgCr_2O_4 phases with implications for ultrahigh-pressure chromitites in ophiolites // *Am. Mineral.* 2015. V. 100. P. 59–65. DOI 10.2138/am-2015-4818.
9. Kojitani H., Nishimura K., Kubo A., Sakashita M., Aoki K., Akaogi M. Raman spectroscopy and heat capacity measurement of calcium ferrite-type MgAl_2O_4 and CaAl_2O_4 // *Phys. Chem. Minerals.* 2003. 30. P. 409–415. DOI 10.1007/s00269-003-0332-4.
10. Kojitani H., Hisatomi R., Akaogi M. High-pressure phase relations and crystal chemistry of calcium ferrite-type solid solutions in the system MgAl_2O_4 - Mg_2SiO_4 // *Am. Mineral.* 2007. V. 92. P. 1112–1118. DOI 10.2138/am.2007.2255.
11. Oka Y., Steinke P., Chatterjee N. D. Thermodynamic mixing properties of $\text{Mg}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ spinel crystalline solution at high temperatures and pressures // *Contrib Mineral Petrol.* 1984. V. 87. P. 196–204. DOI 10.1007/BF00376224.
12. Ono S., Kikegawa T., Ohishi Y. The stability and compressibility of MgAl_2O_4 high-pressure polymorphs // *Phys. Chem. Miner.* 2006. V. 33. P. 200–206. DOI 10.1007/s00269-006-0068-z.
13. Ringwood A. E. *Composition and Petrology of the Earth's Mantle.* MacGraw-Hill. 1975. 618 p.
14. Shi F., Fu G-E., Xiao E-C., Li J. Lattice vibrational characteristics and dielectric properties of pure phase CaTiO_3 ceramic // *J. Mater. Sci: Mater Electron.* 2020. DOI 10.1007/s10854-020-04357-9.
15. Sirotkina E. A., Bobrov A. V., Bindi L., Irifune T. Chromium-bearing phases in the Earth's mantle: Evidence from experiments in the Mg_2SiO_4 - MgCr_2O_4 system at 10–24 GPa and 1600 °C // *Am. Miner.* 2018. 103. P. 151–160. DOI 10.2138/am-2018-6264.
16. Wang Z., O'Neill H. S. C., Lazorc P., Saxena S. K. High pressure Raman spectroscopic study of spinel MgCr_2O_4 . *J. Phys. Chem. Solids.* 2002. V. 63. P. 2057–2061. DOI 10.1016/S0022-3697(02)00194-4.
17. Xue W., Zhai K., Zhai S. Thermal expansion of ellinaite (β - CaCr_2O_4): an in-situ high temperature X-ray diffraction study. *Phys. Chem. Miner.* 2021. V. 48, No. 2. DOI 10.1007/s00269-020-01126-2.
18. Yong W., Botis S., Shieh S. R., Shi W., Withers A. C. Pressure-induced phase transition study of magnesiochromite (MgCr_2O_4) by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Phys. Earth Planet. Inter.* 2012. V. 196–197, P. 75–82. DOI 10.1016/j.pepi.2012.02.011.
19. Yutani M., Yagi T., Yusa H., Irifune T. Compressibility of calcium ferrite-type MgAl_2O_4 . *Phys. Chem. Miner.* 1997. V. 24. P. 340–344. DOI 10.1007/s002690050047.
20. Zhai S., Yin Y., Shieh S. R., Shan S., Xue W., Wang C. P., Yang K. and Higo Y. High-pressure X-ray diffraction and Raman spectroscopy of CaFe_2O_4 -type β - CaCr_2O_4 . *Phys. Chem. Miner.* 2016. V. 43. P. 307–314. DOI 10.1007/s00269-015-0795-0.