

Высокобарный синтез Ge-аналогов оливина (α -Mg₂GeO₄) и шпинели (γ -Mg₂GeO₄)

Сеткова Т. В.^{id}, Спивак А. В.^{id}, Кузюра А. В., Искрина А. В.^{id}, Захарченко Е. С.^{id}, Вирюс А. А.^{id}
Институт экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН, Черноголовка, spivak@iem.ac.ru

Аннотация. Геохимическое сходство кремния с германием позволяет использовать германаты в качестве аналогов планетарных силикатов. Кроме того, как правило, германаты претерпевают аналогичные фазовые переходы, но при значительно более низких давлениях, чем подобные им силикатные минералы. В связи с этим был проведен тестовый высокобарный синтез магниевых германатов. Кристаллы α -Mg₂GeO₄ оливина размером до 100 мкм были получены в системе Mg(OH)₂-MgCO₃-GeO₂ при 5 ГПа и 900 °С. Кристаллы γ -Mg₂GeO₄ шпинели размером до 50 мкм были синтезированы в системе MgO-GeO₂-H₂O при 7 ГПа и 900 °С. Идентификация фаз осуществлена методами электронно-зондового анализа и КР-спектроскопии.

Ключевые слова: HPHT эксперимент, синтез, германий, германиевые аналоги минералов, КР-спектроскопия.

High-pressure synthesis of Ge analogues of olivine (α -Mg₂GeO₄) and spinel (γ -Mg₂GeO₄)

Setkova T. V.^{id}, Spivak A. V.^{id}, Kuzyura A. V., Iskrina A. V.^{id}, Zakharchenko E. S.^{id}, Viryus A. A.^{id}
D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of RAS, Chernogolovka, spivak@iem.ac.ru

Abstract. The geochemical similarity of silicon to germanium allows germanates to be used as analogues for planetary silicates. In addition, as a rule, germanates undergo similar phase transitions, but at significantly lower pressures than similar silicate minerals. In this context, a test high-pressure synthesis of magnesian germanates has been carried out. Crystals of α -Mg₂GeO₄ olivine up to 100 μ m in size were obtained in the Mg(OH)₂-MgCO₃-GeO₂ system at 5 GPa and 900 °C. Crystals of γ -Mg₂GeO₄ spinel up to 50 μ m in size were synthesised in the MgO-GeO₂-H₂O system at 7 GPa and 900 °C. The phases were identified by electron probe analysis and Raman spectroscopy.

Keywords: HPHT experiment, synthesis, germanium, germanium analogues of minerals, Raman spectroscopy.

Введение

Геохимическое сходство кремния с германием позволяет использовать германаты в качестве аналогов планетарных силикатов (Reid and Ringwood, 1970; Ringwood, 1970; Finger and Hazen, 2000; Stan et al., 2017; Dutta et al., 2018) upon solid solubility relationships of silicates in high pressure germanate phases, and upon shock wave investigations. These show that the Ca-rich component of garnets is likely to transform to the perovskite structure (12 % increase in density). Оливин (Mg,Fe)₂SiO₄ является наиболее распространенным минералом в верхней мантии Земли. Именно фазовые переходы существенно магниевых оливина α -(Mg,Fe)₂SiO₄ в вадслеит β -(Mg,Fe)₂SiO₄ и рингвудит γ -(Mg,Fe)₂SiO₄ являются причиной основных сейсмических границ (410 и 520 км) в верхней мантии и переходной зоне (Ringwood, 1970). Синтетические германиевые аналоги оливина и шпинели α, γ -X₂GeO₄ (X = Mg, Mn, Co...) и их фазовые трансформации изучаются, начиная с 70-х годов прошлого столетия, и не потеряли своей актуальности по сей день (Akimoto, 1970; Ross et al., 1987; Dupas-Bruzek et al., 1998; Shi et al., 2015; Divya et al., 2024). К настоящему времени из самых доступных методов синтеза Ge-аналогов для последующих исследований – твердофазный синтез. Оливин (α -Mg₂GeO₄) синтезируется из оксидов магния и германия при 1473–1770 К (1–5 суток) (Ross et al., 1987; Fiquet et al., 1992; Divya et al., 2024). Шпинель (γ -Mg₂GeO₄) может быть синтезирована гидротермальным методом при 0.07 ГПа и 973–1048 К (5 суток) с использованием предварительно полученного оливина в качестве стартового вещества (Ross et al., 1987). Высокобарный и высокотемпературный эксперимент был применен при изучении фазового состояния Mn₂GeO₄, α -модификация была синтезирована при 2.5–4 ГПа, β - при 4–6 ГПа, а δ - при 6–7 ГПа в диапазоне температур 800–1200 °С

(Akimoto, 1970). Кроме того, кинетические характеристики фазового перехода $\alpha\text{-Mg}_2\text{GeO}_4 \rightarrow \gamma\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$ были оценены при 0–5 ГПа (0–50 кбар) и 25–1100 °С (Lauterjung and Will, 1986). Фазовая диаграмма с обобщенными на тот момент данными по фазовому переходу $\alpha\text{-Mg}_2\text{GeO}_4 \rightarrow \gamma\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$ была представлена Ross с соавторами при давлении до 4 ГПа и температуре до 1900 °С (Ross et al., 1987).

В настоящей работе приводятся результаты по высокобарному (5 и 7 ГПа) и высокотемпературному (900 °С) синтезу двух модификаций: оливина $\alpha\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ и шпинели $\gamma\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$ с целью последующего их использования в экспериментальных исследованиях при высоких давлениях.

Синтез

Эксперименты по синтезу проводились с использованием установки с наковальнями тороидального типа в Институте экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН). Установка с наковальней тороидального типа является модификацией установки с наковальней Бриджмена (Литвин, 1991). В качестве исходного материала использовались оксиды магния (99.9 %), германия (99.9 %), гидроксид магния (99.5 %) и карбонат магния (99.5 %). Стартовые составы в рамках модельных систем $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCO}_3\text{-GeO}_2$ и $\text{MgO-GeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (деионизированная вода) помещались в Au-ампулу. Эксперименты проводились при $P = 5.0$ и 7.0 ГПа и $T = 900$ °С. Давление определялось с использованием стандартного полиморфизма Bi (при 2.55, 2.7 и 7.7 ГПа) с точностью ± 0.25 ГПа. Температура регулировалась и измерялась термопарой (Pt70Rh30/Pt94Rh6) с точностью ± 20 °С. После эксперимента образец охлаждался до 20 °С со скоростью 300 ± 50 °С/с.

СЭМ, ЭЗРСА

Габитус 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. 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. В качестве эталонов для количественного определения основных элементов использовали: для Ge – Ge элементарный, для Ga – GaP.

КР-Спектроскопия

КР-спектры кристаллов снимали на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70 °С детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с непрерывным твердотельным одномодовым лазером с длиной волны излучения 532 нм. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 50× в пятно диаметром ~ 5 μm . Время накопления сигнала составляло 540 сек (3×180 сек). Полученные спектры были обработаны в программе Fityk 1.3.1.

Экспериментальные результаты

Фазовые отношения в системе $(\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCO}_3)_{50}\text{-(GeO}_2)_{50}$ представлены оливином $\alpha\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$, шпинелью $\gamma\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$ и магнезитом MgCO_3 (рис. 1). Химический состав полученных фаз соответствует кристаллохимическим формулам указанных минералов. Ge-оливин образует призматические кристаллы размерами до 100 мкм с включениями Ge-шпинели и магнезита. Мелкие (первые микроны) октаэдрические одиночные кристаллы и двойники Ge-шпинели образуют локальные группы в общей мелкокристаллической массе карбоната магния. По данным КР-спектроскопии, остаточный $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не обнаружен.

Полученный результат по совместному образованию германиевых фаз $\alpha\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$ и $\gamma\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$ при 5 ГПа и 900 °С согласуется с данными по изучению кинетики трансформации $\alpha\text{-Mg}_2\text{GeO}_4 \rightarrow \gamma\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$ при 5 ГПа (50 кбар) и 1100 °С (Lauterjung and Will, 1986).

В случае использования стартовой системы MgO-GeO_2 с избытком H_2O (деионизированная вода) при 7 ГПа и 900 °С был получен белый мелкокристаллический порошок. Кристаллы кубического габитуса, хорошо огранены, имеют форму октаэдра, часто встречаются двойники, размер отдельных индивидов до 20–30 мкм (рис. 2). Химический состав полученной фазы соответствует кристаллохимической формуле Mg_2GeO_4 , по данным КР-спектроскопии определена модификация шпинели $\gamma\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$.

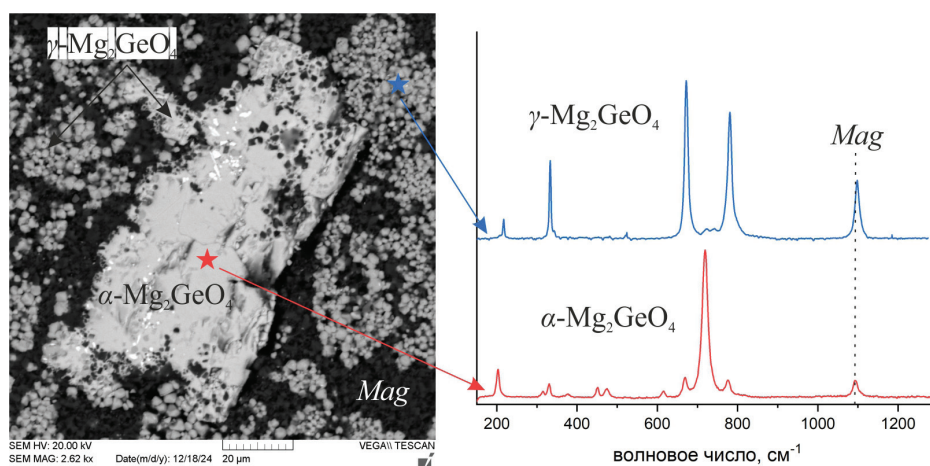


Рис. 1. СЭМ изображение экспериментального образца, полученного в системе $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCO}_3\text{-GeO}_2$ при 5 ГПа и 900 °С, КР-спектры германиевых фаз $\alpha\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$ (красная линия) и $\gamma\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$ (синяя линия). Звездами на СЭМ изображении отмечены точки получения КР-спектров. *Mag* – магнетит

Fig. 1. SEM image of the experimental sample of the $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCO}_3\text{-GeO}_2$ system at 5 GPa and 900 °C, Raman spectra of germanium phases $\alpha\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$ (red line) and $\gamma\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$ (blue line). Stars in the SEM image mark the points where the Raman spectra were obtained. *Mag* – magnetite

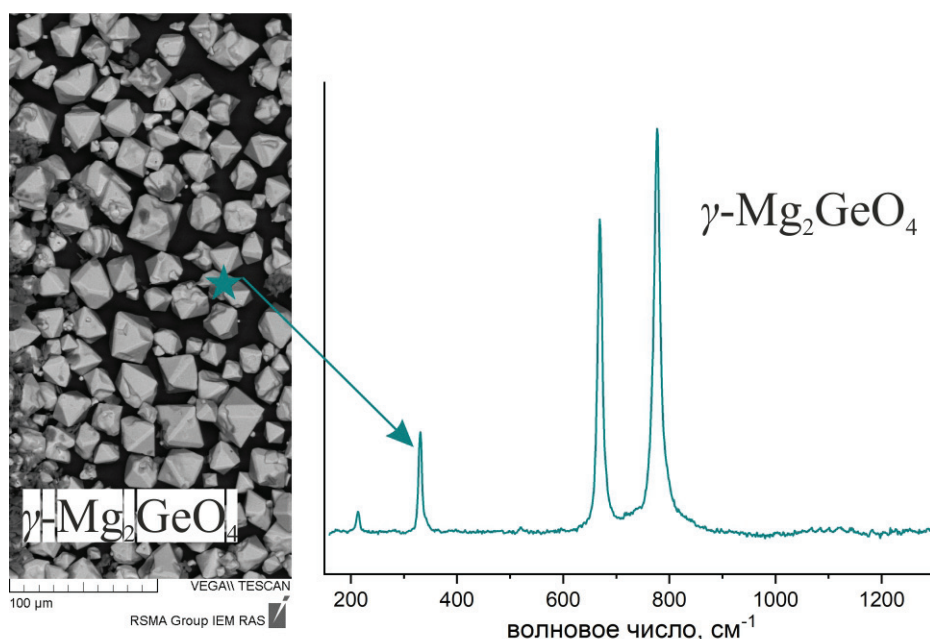


Рис. 2. СЭМ изображение экспериментального образца, полученного в системе $\text{MgO-GeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 7 ГПа и 900 °С, КР-спектр германиевой фазы $\gamma\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$ (зеленая линия). Звездой на СЭМ изображении отмечена точка получения КР-спектра

Fig. 2. SEM image of the experimental sample of the $\text{MgO-GeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at 7 GPa and 900 °C, Raman spectrum of the germanium phase $\gamma\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$ (green line). The point of obtaining the Raman spectrum is marked with a star in the SEM image

Факторный групповой анализ предсказывает, что структура оливина с симметрией $Pnma$ имеет 36 КР активных мод: $11A_g + 11B_{1g} + 7B_{2g} + 7B_{3g}$ (Снопнрас, 1991). КР-спектр Ge-оливина при стандартных условиях характеризуется наличием низкочастотной группы полос, включающих моды колебаний решетки и деформационные моды тетраэдра GeO_4 в диапазоне 150–520 см⁻¹, и высокочастотной группы полос при 680–800 см⁻¹, которые соответствуют модам валентным колебаниям тетраэдра GeO_4 (Reynard et al., 1994). Топология полученного КР-спектра $\alpha\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$ подобна опубликованным ранее (Guyot et al., 1986; Ross et al., 1987; Reynard et al., 1994), при этом определенные положения

КР-полос в данной работе незначительно отличаются от уже ранее опубликованных данных, которые находятся в хорошем соответствии (табл. 1). Кроме того, на КР-спектре Ge-оливина присутствует слабая полоса включения магнетита $\sim 1097\text{ см}^{-1}$ (рис. 1).

Таблица 1. Сравнение позиций полос КР-спектров $\alpha\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$, определенных в данной работе, с литературными данными, при стандартных условиях, (см^{-1})

Table 1. Comparison of the positions of the Raman spectra bands of $\alpha\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$ determined in this work with literature data, under standard conditions, (см^{-1})

Позиции полос (см^{-1}) КР-спектра $\alpha\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$			
Данная работа	(Ross et al., 1987)	(Guyot et al., 1986)	(Reynard et al., 1994)
	152		151
	164		163
179			171
203			229
	278		274
315	298		295
330	337		335
342	354		351
378	398		394
	415		412
451	452		450
475	499		496
512	518		515
669	680	681	678
702	688	688	684
719	710	710	706
736	732	731	729
755	762	763	760
775			776
801	802	801	798

Ge-шпинель $\gamma\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$ принадлежит к пространственной группе $Fd\bar{3}m$. Фактор-групповой анализ предполагает наличие в шпинелях 42 колебательных мод: 3 акустических и 39 оптических. Но для оксидных шпинелей допустимы только пять КР-активных колебательных мод со следующими симметриями $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$ (Setkova et al., 2022). Положения КР-полос синтетической германиевой шпинели, определенные в данной работе, приведены в табл. 2 и находятся в соответствии с ранее опубликованными работами.

Таблица 2. Сравнение позиций полос КР-спектров $\gamma\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$, определенных в данной работе, с литературными данными, при стандартных условиях, (см^{-1})

Table 2. Comparison of the positions of the Raman spectra bands of $\gamma\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$ determined in this work with literature data, under standard conditions, (см^{-1})

Позиции полос (см^{-1}) КР-спектра $\gamma\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$					Ссылка
F_{2g}	E_g	F_{2g}	F_{2g}	A_{1g}	
212	330	552	667	776	Данная работа (рис. 1)
213	331	520	667	777	Данная работа (рис. 2)
213	342	521	671	779	(Thomas et al., 2008)
213	341	520	669	777	(Ross et al., 1987)

Заключение

В результате проведенных тестовых экспериментов в системе $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCO}_3\text{-GeO}_2$ при 5 ГПа и 900 °С были синтезированы кристаллы $\alpha\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$ оливина размером до 100 мкм, а в системе $\text{MgO-GeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 7 ГПа и 900 °С – кристаллы $\gamma\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$ шпинели размером до 50 мкм. Идентификация фаз осуществлена методами электронно-зондового анализа и КР-спектроскопии. Термобарические параметры кристаллизации полученных в экспериментах минеральных фаз находятся в соответствии с фазовыми диаграммами системы MgO-GeO_2 . При этом спектроскопические характеристики являются надежным инструментом для точной идентификации структурных модификаций ($\alpha\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$ и $\gamma\text{-Mg}_2\text{GeO}_4$), полученных при различных *PT*-условиях эксперимента.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24-27-00078, а также в рамках тем НИР ИЭМ РАН FMUF-2022-0001 и FMUF-2022-0002.

Литература

1. Литвин Ю. А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли // М. Изд-во: Наука. 1991. 312 с.
2. Akimoto S. High-pressure synthesis of a «modified» spinel and some geophysical implications // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 1970. V. 3. P. 189–195. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(70\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0031-9201(70)90054-3).
3. Chopras A. Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite // *American Mineralogist*. 1991. V. 76. [Abe_Anode_SEI.pdf](#) [Aurbach_Carbon_solgel.pdf](#) Aurbach.
4. Divya R. V., Kumar G., Cohen R. E., Tracy S. J., Meng Y., Chariton S., Prakapenka V. B., Dutta R. High-pressure Phase Transition of Olivine-type Mg_2GeO_4 to a Metastable Forsterite-III type Structure and their Equation of States // *American Mineralogist*. 2024. V. 109. P. 2052–2059. <https://doi.org/10.2138/am-2023-9208>.
5. Dupas-Bruzek C., Tingle T. N., Green H. W., Doukhan N., Doukhan J. C. The rheology of olivine and spinel magnesium germanate (Mg_2GeO_4): TEM study of the defect microstructures // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1998. V. 25. P. 501–514. <https://doi.org/10.1007/s002690050142>.
6. Dutta R., Tracy S. J., Stan C. V., Prakapenka V. B., Cava R. J., Duffy T. S. Phase stability of iron germanate, FeGeO_3 , to 127 GPa // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2018. V. 45. P. 367–379. <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0927-9>.
7. Finger L. W., Hazen R. M. Systematics of High-Pressure Silicate Structures // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2000. V. 41. P. 123–155. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.41.5>.
8. Fiquet G., Gillet P., Richet P. Anharmonicity and high-temperature heat capacity of crystals: the examples of Ca_2GeO_4 , Mg_2GeO_4 and CaMgGeO_4 olivines // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1992. V. 18. P. 469–479. <https://doi.org/10.1007/BF00200970>.
9. Guyot F., Boyer H., Madon M., Velde B., Poirier J. P. Comparison of the raman microprobe spectra of $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ and Mg_2GeO_4 with olivine and spinel structures // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1986. V. 13. P. 91–95. <https://doi.org/10.1007/BF00311898>.
10. Lauterjung J., Will G. The kinetics of the olivine-spinel transformation in Mg_2GeO_4 under high pressure and temperature // *Physica B+C*. 1986. V. 139–140. P. 343–346. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(86\)90594-2](https://doi.org/10.1016/0378-4363(86)90594-2).
11. Reid A. F., Ringwood A. E. The crystal chemistry of dense M_3O_4 polymorphs: High pressure Ca_2GeO_4 of K_2NiF_4 structure type // *Journal of Solid State Chemistry*. 1970. V. 1. P. 557–565. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90142-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90142-8).
12. Reynard B., Petit P.-E., Guyot F., Gillet P. Pressure-induced structural modifications in Mg_2GeO_4 -olivine: A Raman spectroscopic study // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1994. V. 20. P. 556–562. <https://doi.org/10.1007/BF00211851>.
13. Ringwood A. E. Phase transformations and the constitution of the mantle // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 1970. V. 3. P. 109–155. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(70\)90047-6](https://doi.org/10.1016/0031-9201(70)90047-6).
14. Ross N. L., Navrotsky A. The Mg_2GeO_4 Olivine-Spinel Phase Transition // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1987. V. 14. P. 473–481.
15. Setkova T. V., Spivak A. V., Borovikova E. Y., Voronin M. V., Zakharchenko E. S., Balitsky V. S., Kuzmin A. V., Sipavina L. V., Iskrina A. V., Khasanov S. S. Synthetic brunogeierite Fe_2GeO_4 : XRD, Mössbauer and Raman high-pressure study // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2022. V. 267. 120597. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120597>.

16. Shi F., Zhang J., Xia G., Jin Z., Green H. W. Rheology of Mg_2GeO_4 olivine and spinel harzburgite: Implications for Earth's mantle transition zone // *Geophysical Research Letters*. 2015. V. 42. P. 2212–2218. <https://doi.org/10.1002/2015GL063316>.
17. Stan C. V., Dutta R., Cava R. J., Prakapenka V. B., Duffy T. S. High-Pressure Study of Perovskites and Postperovskites in the (Mg,Fe)GeO₃ System // *Inorganic Chemistry*. 2017. V. 56. P. 8026–8035. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00774>.
18. Thomas S. M., Koch-Müller M., Kahlenberg V., Thomas R., Rhede D., Wirth R., Wunder B. Protonation in germanium equivalents of ringwoodite, anhydrous phase B, and superhydrous phase B // *American Mineralogist*. 2008. V. 93. P. 1282–1294. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2739>.