

А. М. ШЕВЯКОВ, И. Ф. АНДРЕЕВ, Т. А. ТУНИК,
Р. М. КАСПАРЯН, Ю. П. ТАРЛАКОВ

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗ В ПСЕВДОБИНАРНЫХ СИСТЕМАХ
 $\text{MeSiO}_3 - \text{Nd}_2\text{SiO}_5$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
И.К. СПЕКТРОСКОПИИ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 19 XI 1970)

В тройных системах $\text{MeO} - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ существует ряд фаз (а. ф.), принадлежащих к минералам группы апатита (¹). В связи с этим представлялось целесообразным исследовать концентрационные пределы областей гомогенности фаз с апатитоподобной структурой в названных системах, включающих стехиометрические составы $\text{MeNd}_4[\text{SiO}_4]_3\text{O}$.

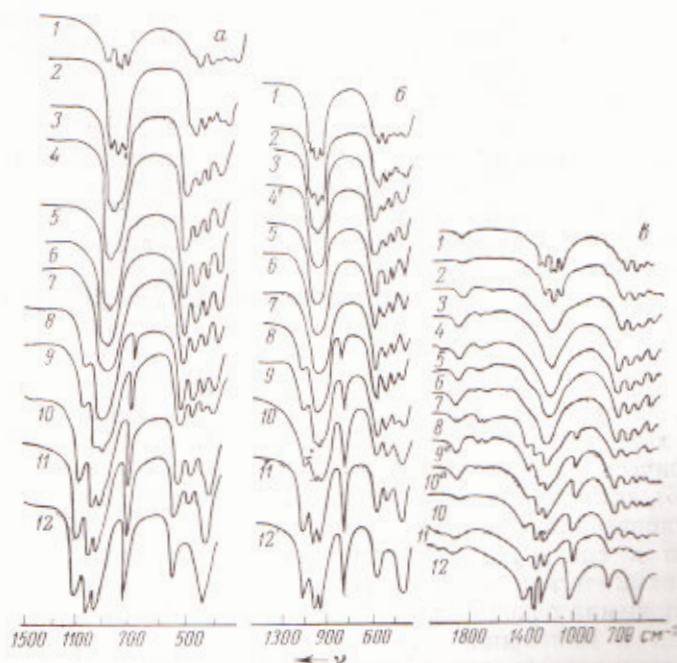


Рис. 1. И.к. спектры образцов системы $\text{CaSiO}_3 - \text{Nd}_2\text{SiO}_5$ (а), $\text{BaSiO}_3 - \text{Nd}_2\text{SiO}_5$ (б), $\text{SrSiO}_3 - \text{Nd}_2\text{SiO}_5$ (е). Содержание Nd_2SiO_5 в исследованных образцах: 1 — 100 мол.%; 2 — 90; 3 — 80; 4 — 75; 4' — 72; 5 — 66,6; 6 — 60; 7 — 50; 8 — 40; 9' — 33,3; 9 — 30; 10' — 25; 10 — 20; 11 — 10; 12 — 0 мол.%

Исходными материалами служили окись неодима с содержанием 99,8% Nd_2O_3 , карбонаты щелочноземельных элементов марки ч.д.а. и двуокись кремния марки о.с.ч. Исходные составы брались через 5—10 мол. % в пределах 0—100 мол. % каждого из компонентов. Синтез образцов производился по методике, описанной в (¹).

Для проведения фазового анализа продуктов обжига был выбран метод и.к. спектроскопии. И.к. спектры снимались на приборе IR-20 в диа-

пазоне частот 1600—400 см^{-1} . Образцы для съемки готовились прессованием тонкоизмельченного порошка совместно с KBr. Параллельно осуществлялось контрольное рентгенографическое и кристаллооптическое исследование.

Анализируя и.к. спектры составов системы $\text{CaSiO}_3 - \text{Nd}_2\text{SiO}_5$ (рис. 1а), мы обнаруживаем, что кривые 1, 4, 12 характеризуют спектры оксиортосиликата неодима стехиометрического состава апатита $\text{CaNd}_4[\text{SiO}_4]_3\text{O}$ и псевдоволластонита соответственно (²⁻⁴).

Закономерное изменение характера спектров и числа полос поглощения в зависимости от соотношения компонентов позволяет констатировать, что составы 2, 3 представляют собой смесь оксиортосиликата неодима и апатитовой фазы; составы 4, 7 соответствуют области гомогенности апатитоподобной фазы и показывают, что она заключена в интервале концентраций 50—78 мол. % Nd_2SiO_5 , составы 8—11 охватывают двухфазную область смеси апатитоподобной фазы и псевдоволластонита. Исходя из сказанного, следует, что данный разрез является псевдобинарным.

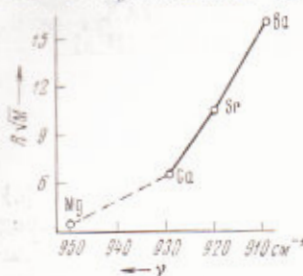


Рис. 2. Зависимость положения основной полосы поглощения в спектрах $\text{MeNd}_4 \cdot (\text{SiO}_4)_3\text{O}$ от R/\bar{M}

Исследуя и.к. спектры системы $\text{SrSiO}_3 - \text{Nd}_2\text{SiO}_5$, отмечаем, что спектр 12 на рис. 1в является спектром метасиликата стронция. Как и в предыдущей системе, можно выделить участки составов, отвечающих следующему соотношению фаз: в пределах 78—50 мол. % Nd_2SiO_5 заключена область гомогенности фазы переменного состава, кристаллизующаяся в структурном типе апатита (рис. 1в, 4—7); интервал концентраций 100—78 мол. % Nd_2SiO_5 соответствует смеси оксиортосиликата неодима и апатитоподобной фазы (рис. 1в, 2, 3); интервал концентрации 50—0 мол. % Nd_2SiO_5 отвечает смеси апатитоподобной фазы и метасиликата стронция (рис. 1в, 8—12).

Что касается спектров ряда составов апатитоподобной фазы системы $\text{SrSiO}_3 - \text{Nd}_2\text{SiO}_5$, то вид их аналогичен спектрам подобных составов системы $\text{CaSiO}_3 - \text{Nd}_2\text{SiO}_5$. Отмечается только некоторое различие в положении основной полосы поглощения (920 и 932 см^{-1} соответственно).

На рис. 1б представлены спектры составов системы $\text{BaSiO}_3 - \text{Nd}_2\text{SiO}_5$. Кривая 12 характеризует спектр BaSiO_3 (⁴). Спектр состава, отвечающего стехиометрическому апатиту $\text{BaNd}_4[\text{SiO}_4]_3\text{O}$ (66,6 мол. % Nd_2SiO_5) (рис. 1б, 5), отличен от соответствующих спектров кальциевого и стронциевого силикатапатитов, но весьма близок по характеру и числу полос поглощения к спектру природного апатита. Причина этого заключена в кристаллохимических особенностях ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . Основная полоса поглощения находится при 910 см^{-1} .

Переходя к выявлению фазовых соотношений в системе $\text{BaSiO}_3 - \text{Nd}_2\text{SiO}_5$, устанавливаем, что область гомогенности апатитоподобной фазы заключена в пределах 72—56 мол. % Nd_2SiO_5 (рис. 1б, 4—6). В интервале концентраций 100—72 мол. % Nd_2SiO_5 находится двухфазная область, соответствующая смеси оксиортосиликата неодима и апатитоподобной фазы (рис. 1б, 2, 3), и область, отвечающая смеси апатитоподобной фазы и метасиликата бария от 56—0 мол. % Nd_2SiO_5 .

Принимая во внимание положение основных полос поглощения для спектров $\text{MeNd}_4[\text{SiO}_4]_3\text{O}$, представляется целесообразным выявить закономерность изменения положения основной полосы поглощения в зависимости от кристаллохимических особенностей изучаемых ионов, так как в данном случае комплекс $[\text{Nd}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}]^{2-}$ является одним и тем же. Такая зависимость была выявлена для ортосиликатов группы оливина (³). На рис. 2 представлена графическая зависимость положения основной по-

лосы поглощения для спектров минералов группы апатита $\text{MeNd}_4[\text{SiO}_4]_3\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) от $R\sqrt{M}$ (R — ионный радиус катиона по Аренсу, M — атомный вес элемента). Положение расматриваемой полосы находится в прямолинейной зависимости от кристаллохимических характеристик ионов $\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$. Для магния, в силу малого ионного радиуса и сильной поляризующей способности его, эта зависимость не укладывается на одну прямую с названными ионами. Этот факт еще раз подчеркивает, что часто встречающиеся аномалии в поведении ионов магния в структурах действительно следует объяснять кристаллохимическими особенностями.

Обобщая результаты проведенного исследования, можно утверждать, что в системах $\text{MeSiO}_3 - \text{Nd}_2\text{SiO}_5$ происходит образование однородных фаз переменного состава, кристаллизующихся в структурном типе апатита. Наиболее широкие пределы областей гомогенности апатитоподобной фазы 50—78 мол. % Nd_2SiO_5 отмечаются для систем $\text{CaSiO}_3 - \text{Nd}_2\text{SiO}_5$ и $\text{SrSiO}_3 - \text{Nd}_2\text{SiO}_5$ ввиду близости величин ионных радиусов взаимозамещающих ионов ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,99$; $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,12$; $r_{\text{Nd}^{3+}} = 0,99$). С возрастанием разности в величинах ионных радиусов Nd^{3+} и Ba^{2+} ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,37$) область гомогенности становится значительно уже для системы $\text{BaSiO}_3 - \text{Nd}_2\text{SiO}_5$ и соответствует концентрационному интервалу 56—72 мол. % Nd_2SiO_5 . Изменение соотношения величин ионных радиусов взаимозамещающихся ионов приводит к изменению характера и числа полос поглощения и.к. спектров силикатапатитов состава $\text{MeNd}_4[\text{SiO}_4]_3\text{O}$.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
16 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. М. Шевяков, И. Ф. Андреев и др., ДАН, 193, № 1, 87 (1970). ² Н. А. Торопов, М. В. Коугия, ДАН, 182, № 3, 6, 14 (1968). ³ А. И. Соколов, Диссертация, Ленингр. Технол. инст. им. Ленсовета, 1969. ⁴ А. Н. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, «Наука», 1968. ⁵ А. М. Шевяков, Докторская диссертация, Л., 1968.