

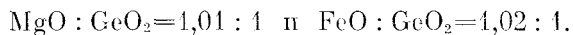
Л. П. НИКИТИНА, С. П. ЕКИМОВ, Л. М. КРИЖАНСКИЙ,
Р. Г. ГРЕБЕНЩИКОВ, В. В. МОЦАРТОВ

МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Mg_{1-x}Fe_xGeO_3$

(Представлено академиком Н. В. Беловым 3 VII 1974)

В настоящей работе предлагается сравнительное я.г.р.-спектроскопическое исследование силикатных пироксенов и их германатных аналогов. В отличие от природных минералов пироксенового силикатного ряда $MgSiO_3-FeSiO_3$, содержащих, как правило, различные примеси, и в котором один из крайних членов ряда — ферросилит — не существует в чистом виде в обычных термодинамических условиях, клинопироксеноподобный германат $FeGeO_3$ (¹, ²), напротив, реализуется в обычных условиях в чистом виде и тем самым модельная система $MgGeO_3-FeGeO_3$ представляет большие возможности структурного исследования координационных многогранников пироксеновой решетки во всем концентрационном интервале составов.

В качестве исходных реактивов при синтезе твердых растворов $MgGeO_3-FeGeO_3$ были использованы окислы высокой степени химической очистки: MgO (х.ч.), GeO_2 (о.ч.) и эквимольная смесь карбонильного железа с окисью ($Fe+Fe_2O_3$), в последнем случае металлическое железо марки о.ч. подвергалось контрольному химическому анализу, подтвердившему содержание основного компонента в количестве 100,11%. Для синтеза железосодержащих германатных пироксенов была отработана методика твердофазового спекания образцов в эвакуированных кварцевых ампулах с целью предохранения двухвалентного железа от возможного окисления. Смеси окислов, взятые в заданных стехиометрических отношениях по всему концентрационному ряду твердых растворов, после тщательного растирания и прессования в таблетки и многократной предварительной откачки при различных температурах подвергались окончательному обжигу в запаянных ампулах при 1000–1500°С в течение 2-х часов. Температура обжига образцов во всех случаях лежала ниже температуры солидуса. Принятый способ синтеза обеспечил практически полное взаимодействие исходных реагентов и получение строго гомогенных составов с высокой степенью окристаллизованности в пределах каждой фазы. Согласно данным химического анализа синтезированные метагерманаты имели молярное отношение:



Фазовые взаимоотношения в системе $MgGeO_3 - FeGeO_3$ изучены методами отжига и закалки, ДТА, рентгеновского и кристаллооптического (в иммерсии) анализов. В субсолидусной части системы обнаружены широкая область твердых растворов на основе ромбической формы $MgGeO_3$ (от чистого до 7 мол. % $MgGeO_3$) и ограниченный твердый раствор $FeGeO_3$ с моноклинной решеткой (от чистого до 5 мол. % $MgGeO_3$).

Таким образом, в системе имеется двухфазная область в интервале составов ~5–7 мол. % $MgGeO_3$, разделяющая поля ромбического и моноклинного твердых растворов. В поле ромбических твердых растворов по предварительным данным также возможен узкий разрыв смешистости, лежащий примерно в области 40 мол. % $FeGeO_3$, однако, не связанный с из-

Таблица 1

Соединения	T _{пл.} , °C	Постоянные решетки *, Å				Плотность эксп., г/см ³	n _g	n _p
		a	b	c	β			
MgGeO ₃ ромбический	1690	18,65	8,93	5,35	—	4,26	1,754	1,737
Fe _{0,9} Mg _{0,1} GeO ₃ ромбический	1170	18,92	9,10	5,40	—	(4,95)	1,890	1,869
FeGeO ₃ моноклинный	1154 **	9,69	9,14	5,26	102°47'	5,02	1,950	1,915

* Погрешности определения постоянных решетки имеют следующие значения: Δa = ±0,03 Å, Δb = ±0,005 Å, Δc = ±0,019 Å, Δβ = ±7' для моноклинного FeGeO₃; Δa = ±0,007 Å, Δb = ±0,003 Å, Δc = ±0,004 Å для серии ромбических германатов.

** Метагерманат железа плавится с разложением.

Таблица 2

Интервал изменения концентрации Fe ²⁺ , ат. ед. (на 4 катиона)	Пределы изменения параметров (мм/сек)					
	M ₁			M ₂		
	к. р.	х. с.	Γ _{эксп}	к. р.	х. с.	Γ _{эксп}

Природные ромбические пироксены

0,40—1,20	3,01—3,05	1,370—1,395	0,27—0,34	2,03—2,15	1,367—1,378	0,31—0,34
1,60—2,00	—	—	—	—	—	—

Германаты ряда MgGeO₃—FeGeO₃

0,40—1,20	3,07—3,16	1,377—1,406	0,26—0,27	2,42—2,46	1,377—1,403	0,29
1,60—2,00	3,18—3,22	1,396—1,412	0,24—0,26	2,36—2,30	1,400—1,413	0,28—0,27

менением симметрии гранлчатых твердых растворов. В табл. 1 в качестве примера сведены полученные в работе важнейшие физико-химические характеристики крайних членов изоморфного ряда. В изученном изоморфном ряду в пределах каждого структурного типа отмечается практически линейный характер изменения постоянных решетки и показателей преломления. Мёссебауэровский анализ твердых растворов MgGeO₃—FeGeO₃ был проведен в интервале концентраций железа от 2,00 ат. ед. (Fe₂Ge₂O₆) до 0,40 ат. ед. Исследования показали, что синтезированные соединения в данной области кристаллической фазы переменного состава являются аналогами пироксенов ряда MgSiO₃—FeSiO₃ (³⁻⁵). Анализ параметров я.г.р.-спектров позволяет сделать ряд выводов относительно структурных особенностей германатов (табл. 2).

Я.г.р.-спектры снимались при температуре ~298° К и ~77° К. Спектры представляют собой два достаточно хорошо разрешенных дублета квадрупольного расщепления (к.р.). По аналогии с природными ромбическими пироксенами внешний дублет был соотнесен с Fe²⁺ в позиции M₁, а внутренний — с Fe²⁺ в позиции M₂. Характер зависимости величины к.р. от содержания Fe²⁺ аналогичен известному для природных ромбических пироксенов. Так, с уменьшением доли FeGeO₃ в твердом растворе имеет место уменьшение величины к.р. дублета M₁ (от 3,22 мм/сек до 3,07 мм/сек) и увеличение к.р. дублета M₂ (от 2,30 мм/сек до 2,46 мм/сек). Сравнение приведенных величин, полученных при ~77° К с величинами, измеренными при ~298° К, позволяет сделать вывод о том, что для германатов, как и для пироксенов, имеет место более сильная нарушенность октаэдра M₂ по сравнению с октаэдром M₁. Однако следует отметить, что

относительная разность величин к.р. дублетов M_1 и M_2 существенно меньше у германатов. Так, например, для образцов с содержанием Fe^{2+} около 1,0 ат. ед. величина разности составляет для ромбических пироксенов 0,92 мм/сек, а для германатов — 0,73 мм/сек. При этом абсолютные значения к.р. для позиций M_1 и M_2 у германатов больше: $\Delta E_q M_1 = 3,16$ мм/сек., $\Delta E_q M_2 = 2,45$ мм/сек., чем у силикатов: $\Delta E_q M_1 = 3,03$ мм/сек., $\Delta E_q M_2 = 2,11$ мм/сек. Эти данные по геометрии катион-кислородных полиэдров свидетельствуют, что отклонение симметрии октаэдров M_1 и M_2 от кубической в структуре германатов меньше, чем в структуре пироксенов; кроме того, имеет место сближение локальной симметрии полиэдров M_1 и M_2 в структуре германатов.

Величина химического сдвига (х.с.; определяется относительно нитропруссиды натрия при 289° К) для дублета M_1 одинакова для пироксенов и для германатов при одном и том же содержании Fe^{2+} и имеет в случае 1,0 ат. ед. Fe^{2+} величину +1,395 мм/сек, а при 0,50 ат. ед. Fe^{2+} — +1,37 мм/сек. Снижение величины х.с. для дублета M_1 можно интерпретировать следующим образом: с уменьшением содержания Fe^{2+} возрастает влияние s -орбитали в d^2sp^3 гибридной связи $Me-O$, что и приводит к увеличению s -электронной плотности на ядре ^{57}Fe и соответственно вызывает уменьшение величины х.с. Но поскольку аналогичная зависимость имеет место в природных ромбических пироксенах, для которых установлено при этом уменьшение среднего размера октаэдра M_1 , можно предполагать, что рост доли s -типа ковалентной связи приводит к уменьшению расстояния $Me-O$ в октаэдре M_1 .

Величина х.с. для дублета M_2 в германатах с большей степенью точности равна аналогичной характеристике дублета M_1 . Последнее свидетельствует о близости средних размеров октаэдров M_1 и M_2 . В ромбических

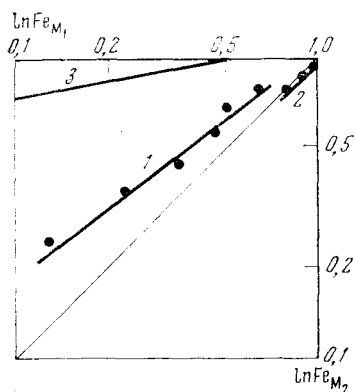


Рис. 1. Распределение Fe^{2+} : 1 — в германатах с содержанием Fe^{2+} от 0,0 до 1,4 ат. ед. ($Fe_{M_2} = 0,90(Fe_{M_1})^{0,79}$); 2 — в германатах с содержанием Fe^{2+} от 1,6 до 2,0 ат. ед. ($Fe_{M_2} = 1,01(Fe_{M_1})^{0,76}$); 3 — в природных ромбических пироксенах ($Fe_{M_2} = 0,48(Fe_{M_1})^{0,19}$)

пироксенах величина х.с. для дублета Fe^{2+} в M_2 заметно меньше, чем для Fe^{2+} в M_1 , что указывает на большую плотность s -электронов на ядре железа в позиции M_2 . Это можно связывать с большей степенью нарушения локальной симметрии M_2 по сравнению с M_1 и большой долей s -типа связи, приходящейся на наиболее короткую $Me-O$ -связь.

Точных относительных измерений вероятности эффекта Мёссбауэра не проводилось, однако, даже весьма грубые приближения свидетельствуют о существенно меньшей величине эффекта в железо-магнезиальных германатах по сравнению с природными ромбическими пироксенами. Температурная зависимость величины эффекта выражена сильнее для германатов, поэтому локальные колебания атома железа относительно положения равновесия в структуре германатов в большей степени связаны с акустическими ветвями колебательного спектра кристалла по сравнению со структурой пироксенов. Уменьшение вероятности эффекта Мёссбауэра можно интерпретировать и с точки зрения силовых констант связей $Me-O$

в октаэдрах, которые как известно, в структуре германатов больше, чем в силикатах.

При расчете я.г.р.-спектров с наложением вполне правомерного условия равенства полуширин компонент к.р. в дублете оказалось, что компонента дублета M_2 всегда шире линии дублета M_1 на 0,02 мм/сек., причем ширина линии дублета M_1 составляет 0,26 мм/сек., т. е. близка к естественной. В спектрах ромбических пироксенов полуширина линии дублета M_2 еще существенно превышает полуширину линии дублета M_1 . Это различие, возможно, связано с дефектами структуры, которые ассоциированы в основном с M_2 . В связи с указанным выше приравнивание полуширин компонент к.р. между дублетами следует производить с осторожностью.

О характере распределения катионов по неэквивалентным позициям можно с уверенностью судить, если известен коэффициент пропорциональности между долей железа в позиции и площадью в мёссбауэровском спектре $Fe^{2+}M_2/Fe^{2+}M_1 = CS_{2-2}/S_{1-1}$, где C (отношение вероятностей эффекта Мёссбауэра в каждой позиции) не может быть в общем случае определено из мёссбауэровского спектра. Однако для крайнего члена $FeGeO_3$ мёссбауэровский анализ позволяет определить этот коэффициент, который при $\sim 77^\circ K$ оказался равным 0,90. Результаты исследования показывают, что распределение катионов по неэквивалентным позициям в твердых растворах $MgGeO_3-FeGeO_3$ отличается от статистического и имеет неидеальный характер (рис. 1). Распределение описывается степенной функцией $Fe_{M_2} = k(Fe_{M_1})^n$, где n есть функция коэффициентов активности Fe^{2+} в позициях M_1 и M_2 , отражающая степень отклонения распределения от идеального. Рис. 1 показывает, что катионы в структуре германатов более разупорядочены и их распределение в меньшей степени отклоняется от идеального, нежели в природных ромбических пироксенах. Это объясняется большей близостью геометрических размеров полиэдров M_1 и M_2 и меньшей разницей в степени искажения этих позиций в структурах германатов. Если предположить, что определенный нами коэффициент C постоянен для всей серии твердых растворов, то логарифмическая функция распределения имеет разрыв в области 1,40–1,60 ат. ед. Fe^{2+} , причем для области концентраций 1,60–2,00 ат. ед. Fe^{2+} последнее заселяет преимущественно позицию M_1 . Не исключено, что такое поведение распределения является результатом полиморфизма и моноклиальная фаза имеет обратный характер распределения катионов по отношению к ромбической фазе. Полученные результаты ставят под сомнение правомерность принимавшейся ранее для природных ромбических пироксенов величины $C=1$. Отмеченная в случае германатных пироксенов относительно большая степень разупорядоченности в катионной подрешетке по сравнению с их силикатными прототипами открывает путь регулируемого изменения степени упорядоченности на основе германосиликатных изоморфных рядов. Это положение имеет общее значение и для других кристаллохимических групп с неэквивалентными позициями в катионных подрешетках.

Институт геологии и геохронологии докембрия
Академии наук СССР
Радиовый институт им. В. Г. Хлопина

Поступило
18 VI 1974

Институт химии силикатов им. П. В. Гребенщикова
Академии наук СССР
Ленинград

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Royen, W. Forwag, Naturwiss., v. 49, 85 (1962). ² P. Royen, W. Forwag, Naturwiss., v. 50, 41 (1963). ³ G. H. Bancroft, A. G. Maddock, R. G. Burns, Geochem. et cosmochem., v. 31, 2242 (1967). ⁴ D. Virgo, S. S. Hafner, Am. Mineral., v. 55, № 1–2, 201 (1970). ⁵ Л. М. Крижанский и др., Геохимия, № 1 (1974).