

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

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ СУБПОЗИЦИЙ И ПРОЯВЛЕНИЕ
УПОРЯДОЧЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ
В ГЕРМАНАТАХ $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{Ge}_2\text{O}_6$ ПО ДАННЫМ
МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 26 II 1975)

Настоящее сообщение посвящено исследованию координационных многогранников цепочечных германатов с помощью ядерной гамма-резонансной спектроскопии. Одновременно проводится сравнительный анализ строения германатов и их структурных прототипов — синтетических и природных пироксенов геденбергит — ферросилитового ряда.

Структурные аналоги природных пироксенов — метагерманаты могут быть получены строго заданного состава и поэтому представляются наиболее подходящей «моделью» для изучения специфических особенностей строения пироксеноподобных соединений, в частности для исследования явления упорядочения катионов в пределах позиции одного сорта. Кроме того, использование германатов в качестве объектов исследования позволяет решить и ряд специальных вопросов: оценить соотношение вероятностей эффекта Мёссбауэра на ядрах железа в структурно неэквивалентных позициях и провести соотнесение дублетов квадрупольного расщепления (к.р.) в спектрах я.г.р. цепочечных соединений с катионами Fe^{2+} в позициях M_1 и M_2 .

Пироксеновые германаты были синтезированы из смесей химически чистых окислов Ca, Fe, Ge и карбонильного железа, взятых в стехиометрическом отношении, путем твердофазового спекания в течение 2 час. в откачанных ампулах при температуре $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$. Фазовые отношения в системе $\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_6\text{--CaFeGe}_2\text{O}_6$ были изучены методом отжига и закалки, ДТА, рентгеновского и кристаллооптического анализов. В субсолидусной части системы обнаружены два поля гомогенных твердых растворов, разделенных двухфазной областью несмешиваемости: на основе структуры моноклинного германатного геденбергита в интервале концентраций от чистого соединения ($x=0$) до состава с $x=0,60$ (первая группа) и твердые растворы ромбической структуры с областью гомогенности $x=0,90\text{--}0,98$ (вторая группа).

Спектры я.г.р. германатов этих двух групп были сняты на спектрометре с электродинамическим вибратором в режиме постоянных ускорений, источником служил ^{57}Co в Pd активностью 20 мС. Измерения проводились при температурах 77 и 298°K . Достоверность математического разложения на составляющие лоренцевой формы определялась величиной χ^2 (использовалось 256 точек), а также физической допустимостью параметров спектров. Результаты мёссбауэровского исследования пироксеновых метагерманатов приведены в табл. 1 в сравнении с литературными данными по спектрам я.г.р. синтетических силикатов аналогичного состава.

Спектры германатов второй группы представляют собой два хорошо разрешенных дублета к.р. с нормальной шириной компоненты при обеих температурах, и соотнесение дублетов было сделано аналогично принятому для ромбических пироксенов, исходя из их структурного подобия: с позицией M_1 соотносится внутренний дублет к.р. при 77 и 298°K . Для германатов

первой группы четырехлинейное разложение (два дублета к.р.) достаточно хорошо описывает высокотемпературные спектры, и с позиций M_2 следует соотнести внешний дублет к.р., так как его интенсивность закономерно убывает по мере уменьшения Fe^{2+} в твердом растворе, хотя остается завышенной по сравнению с расчетным значением. В низкотемпературных спектрах закономерное уменьшение интенсивности наблюдается для внутреннего дублета, что позволяет приписать его Fe^{2+} в позиции M_2 . Правомочность такого соотнесения будет подтверждена ниже.

Т а б л и ц а 4

Сопоставление спектров я.г.р. германатов $Ca_{1-x}Fe_{1+x}Ge_2O_6$ и синтетических пироксенов $Ca_{1-x}Fe_{1+x}Si_2O_6$

Позиция	Параметры	T, °K	$Ca_{1-x}Fe_{1+x}Ge_2O_6$	$Ca_{1-x}Fe_{1+x}Si_2O_6^{(*)}$	$Ca_{1-x}Fe_{1+x}Ge_2O_6$	$Ca_{1-x}Fe_{1+x}Si_2O_6^{(*)}$
			$0 < x \leq 0,6$	$0 < x \leq 0,6$	$0,9 < x \leq 0,98$	$0,6 < x \leq 1,0$
M_1	К.р., мм/сек	77	2,67—3,08	3,020—2,760	3,175—3,178	3,060—3,145
	Δ , мм/сек	298	1,98—2,21	2,912—2,917	2,912—2,917	2,912—2,917
	Зависимость к.р. при увеличении содержания Fe^{2+}		Положительная	Отрицательная (при выделении более двух дублетов к.р.)	Положительная	Положительная (77°) Отрицательная (298°)
	Степень разрешения субпозиций	77 298	Сильная Слабая	Слабая Сильная	Не разрешаются Не разрешаются	Не разрешаются Сильная
M_2	К.р., мм/сек	77	2,09—2,27	1,923—1,805	2,280—2,273	1,805—2,010
	Δ , мм/сек	298	2,63—2,78	1,909—1,763	2,210—2,195	1,798—1,906
	Зависимость к.р. при увеличении содержания Fe^{2+}		Положительная	Отрицательная	Положительная	Положительная
	Распределение Ca^{2+} и Fe^{2+}		Частично упорядоченное	Статистическое	Частично упорядоченное	Статистическое

Пр и м е ч а н и е. Величины к.р. и $\Delta = \text{к.р.} 77^\circ \text{ К} - \text{к.р.} 298^\circ \text{ К}$ даны для четырехлинейной аппроксимации.

Однако, если для германатов второй группы четырехлинейная аппроксимация является единственно приемлемой для обеих температур, то для германатов первой группы она дает существенно завышенное значение χ^2 и большие ширины компонент к.р. Уширение компонент к.р. образцов с $x \leq 0,6$ нельзя, на наш взгляд, объяснить на основе представлений о релаксационных явлениях или их фазовой неоднородностью, так как рентгеновские и кристаллооптические исследования свидетельствуют о гомогенности германатов этого состава. Следовательно, единственным объяснением причины уширения компонент к.р. является предположение о наличии субпозиций.

Появление субпозиций в структурах моноклинных пироксенов рядов $CaMgSi_2O_6$ — $NaAlSi_2O_6$, $Ca(Fe, Mg)Si_2O_6$ — $Fe_2Si_2O_6$, $Ca(Fe, Mg)Si_2O_6$ — $NaFe^{3+}Si_2O_6$ и их связь с составом второй координационной сферы уже обсуждались в литературе (¹⁻⁵). В структурах моноклинных пироксенов полиэдры M_1 , обладающие высокой точечной симметрией, имеют общие ребра с тремя полиэдрами M_2 . Заселение последних двумя катионами, Ca^{2+} и Fe^{2+} , теоретически может давать четыре варианта второй координационной сферы для Fe^{2+} в узле M_1 : $CaCaCa$, $CaCaFe$, $CaFeFe$, $FeFeFe$, если считать, что вторая координационная сфера оказывает одинаковое влияние на кристаллическое поле в узле M_1 и при такой, например, перестановке, как $CaFeCa$. Вторая координационная сфера позиции M_2 имеет постоянный состав для исследуемых германатов, поэтому субпозиции могут давать только M_1 -узлы. Доля различных субпозиций M_1 в предположении статистического распре-

деления в синтетических силикатах Ca^{2+} и Fe^{2+} в позиции M_2 была рассчитана и экспериментально подтверждена в работе (6). Для германатов выделение более двух дублетов к.р. удалось провести только для низкотемпературных спектров образцов с $x \leq 0,6$ в отличие от силикатов, где субпозиции M_1 были выделены для всего ряда твердых растворов и только в спектрах, снятых при комнатной температуре. Соотнесение дублетов к.р. для германатов при шестилинейном разложении было проведено на основании изменения интегральных интенсивностей: внутренний дублет, интенсивность которого закономерно снижалась с уменьшением содержания Fe^{2+} , был соотнесен с позицией M_2 . Анализ интенсивностей остальных дублетов показал,

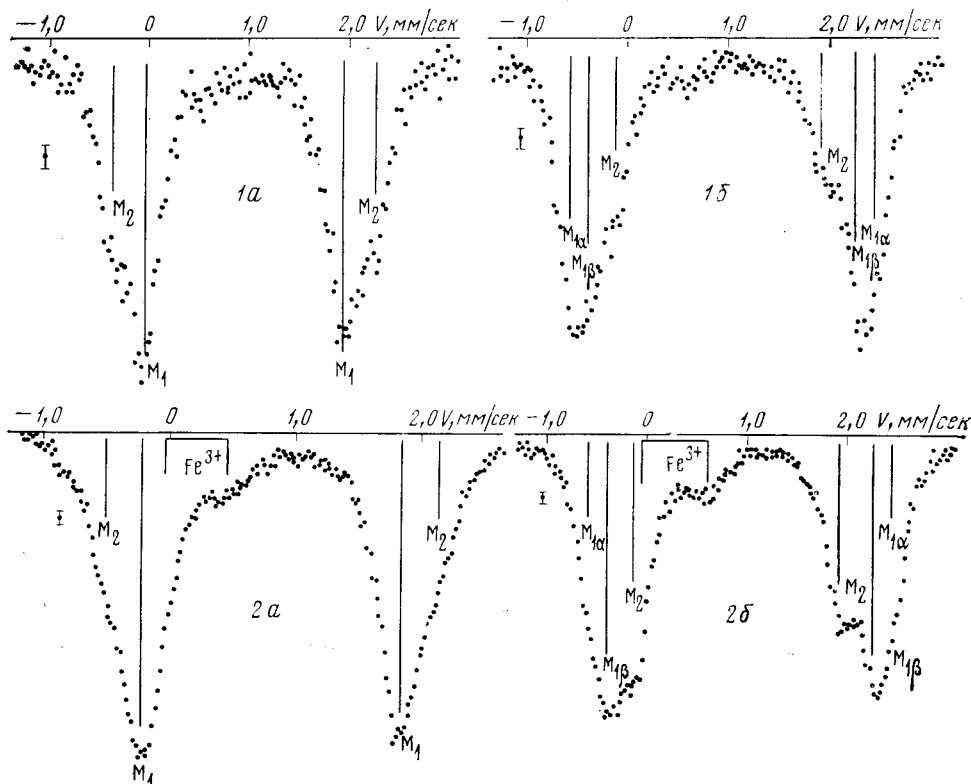


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры германата $\text{Ca}_{0,8}\text{Fe}_{1,2}\text{Ge}_2\text{O}_6$ (1) и природного моноклинного пироксена $\text{Ca}_{0,84}\text{Fe}_{0,48}\text{Mg}_{0,68}\text{Si}_2\text{O}_6$ (2) при 298° К (а) и 77° К (б)

что внешний дублет следует соотносить с преимущественно железной, а средний дублет с преимущественно кальциевой второй координационной сферами.

Восьми- и десятилинейное разложение удалось провести только для образца с $x=0,60$. Для образца эквимольного состава, где следовало бы ожидать наиболее четкого проявления всех субпозиций при статистическом распределении Ca^{2+} и Fe^{2+} в M_2 , удалось провести только шестилинейное разложение. Этот факт, а также анализ интенсивностей дублетов к.р., приписываемых субпозициям во всех остальных образцах, показывают, что распределение Ca^{2+} и Fe^{2+} не подчиняется статистической закономерности, а является частично упорядоченным.

Таким образом, в мёссбауэровских спектрах проявляется различие между двумя группами германатов с $0 \leq x \leq 0,60$ и $0,90 \leq x \leq 0,98$. Первая группа характеризуется отчетливым проявлением субпозиций M_1 , разрешаемых только при низких температурах, и отрицательной температурной зависимостью величины к.р. для дублета M_2 . Подобное поведение к.р. дублета M_2

п «схлопывание» дублетов субпозиций при комнатной температуре нельзя объяснить только характером изменения чисто бoльцмановского рeдукциoнного множителя, как это было сделано в работе ⁽⁶⁾, поскольку необходимо учитывать спин-орбитальное взаимодействие. Мы полагаем, что столь большое различие величин к.р. при 77 и 298° К связано с существенной температурной зависимостью кристаллического поля позиций M_1 и M_2 , на что указывают также и результаты работ ^(7, 8).

На рис. 1 приведены спектры германата и природного моноклинного пироксена. На основании количества позиций M_2 , которые могут быть заняты Fe^{2+} , дублет с меньшей интенсивностью (внешний при 298° К и внутренний при 77° К) в спектре природного пироксена следует соотносить с Fe^{2+} в позиции M_2 . Характер температурной зависимости к.р. для Fe^{2+} в этой позиции такой же, как и для германатов с $x \leq 0,60$. Поэтому соотношение дублетов к.р. с позицией M_2 и субпозициями M_1 в спектрах кристаллов с моноклинной пироксеноподобной структурой удобно проводить на основе различного знака температурной зависимости к.р. дублетов *.

Таким образом, мёсбауэровское исследование моноклинных (CaFe)-метагерманатов с цепочечной структурой показало наличие субпозиций M_1 и упорядочение катионов в позициях M_2 . Частично упорядоченное распределение катионов Ca^{2+} и Fe^{2+} в моноклинных германатах сближает их в большей степени с природными пироксенами, нежели с синтетическими силикатами аналогичного состава, в которых распределение катионов в M_2 позиции — статистическое.

В заключение отметим, что коэффициент пропорциональности между содержанием Fe^{2+} в позиции M_2 и интегральной интенсивностью дублета к.р. M_2 изменяется в зависимости от сингонии германатов и составляет 0,90 для моноклинных и 1,00 для ромбических кристаллов при низких температурах.

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

Поступило
10 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. R. Clark, J. J. Papike, Am. Mineral., v. 53, 840 (1968). ² G. M. Bancroft, P. G. L. Williams, Mineral. Soc. Am. Spec., Pap. 2, 59 (1969). ³ J. Matsui, Y. Maeda, Geochim. J., v. 4, 15 (1970). ⁴ J. Matsui, Y. Syono, Y. Maeda, Mineral. J., v. 7, 88 (1972). ⁵ С. П. Екимов, Л. М. Крижанский и др., Геохимия, № 5 (1973). ⁶ E. Dorvty, D. H. Lindsley, Am. Mineral., v. 58, 850 (1973). ⁷ M. Cameron, S. Sueno et al., Am. Mineral., v. 58, 594 (1973). ⁸ J. R. Smyth, Am. Mineral., v. 58, 638 (1973).

* В связи с вышеуказанным соотношением, проделанное в работе ⁽⁵⁾ для пироксенов с дефицитом (Ca+Na) в M_2 , является ошибочным.