

## MÖSSBAUEROVA SPEKTRA ŽULOVÝCH SKEL OBSAHUJÍCÍCH CÍN

JOZEF SÍTEK\*, MIROSLAV ŠTEMPROK\*\*, JAN VOLDÁN\*\*\*, OLGA ČIČÁKOVÁ\*

\*Katedra jadrovej fyziky a techniky Elektrotechnickej fakulty  
SVŠT, 880 19 Bratislava, Vazovova 5

\*\*Ústřední ústav geologický, 118 21 Praha 1, Malostranské nám. 19

\*\*\*Státní výzkumný ústav sklářský, 501 92 Hradec Králové, Škroupova 957

Došlo 5. 6. 1980

*Byla měřena Mössbauerova spektra cínu čtyř skel syntetické žuly s přísadou  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  a  $\text{SnO}_2$  a jednoho skla přírodní žuly se stejnými přísadami. Spektra se skládají z intenzivnější složky, která odpovídá  $\text{Sn}^{4+}$ , a méně intenzivní patřící  $\text{Sn}^{2+}$ . Rozdílný podíl alkálií neovlivňuje charakter spekter cínu. Cín je patrně vázán ve sklech na křemík a kyslík podobně jako v alkalických křemičitých sklech.*

### ÚVOD

Mössbauerova spektra poskytují údaje o chemické vazbě a struktuře sloučenin a byla využita i pro sledování vnitřní stavby skel. Proto jsme tuto metodu použili pro studium koordinace a oxidačního stavu cínu v silikátových taveninách bohatých  $\text{SiO}_2$ , které svým složením odpovídají žule.

Výsledků tohoto výzkumu lze využít k určení způsobu vazby cínu v různých silikátových prostředích, kde se nahromadění cínu váže na vznik žulových tavenin a s nimi spojených ložisek endogenních rud.

### DOSAVADNÍ VÝZKUMY

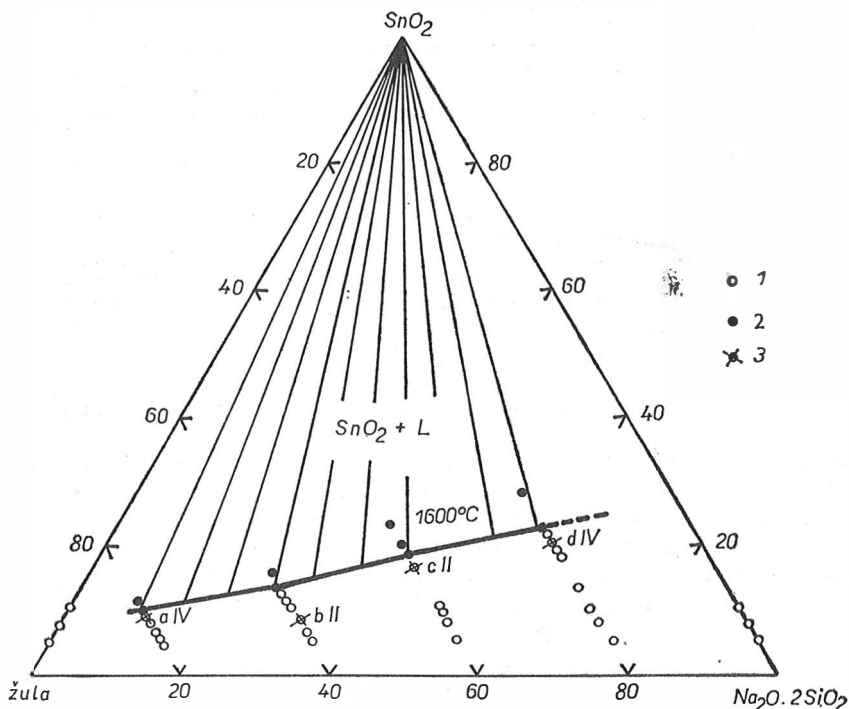
Cín byl studován pomocí Mössbauerových spekter v jednoduchých alkalických křemičitých a boritých sklech. Mitrofanov a Sidorov [1] studovali tříložkové soustavy  $\text{Me}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2$  a  $\text{Me}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ , v nichž  $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}$  a  $\text{K}$ . Obdobně Bartěněv et al. [2] sledovali metodou Mössbauerovy spektroskopie vysoce křemičitá skla, která měla složení 80 %  $\text{SiO}_2$ , 20%  $\text{Me}_2\text{O}$  s přidavkem 5 %  $\text{SnO}_2$  (nad 100 %);  $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ .

Barsukov et al. [3] měřili metodou Mössbauerovy spektroskopie složitá sodno-křemičitá skla obsahující rovněž  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{CaO}$  a biotit, obojí s obsahem cínu. Využití Mössbauerovy spektroskopie v amorfních pevných látkách je přehledně zpracováno Coeyem [4] a kriticky zhodnoceno. Vyplyvá z něho především, že v alkalických silikátových taveninách, do nichž byl Sn vnášen jako  $\text{SnO}_2$ , je cín výhradně čtyřvalentní s izomerním posunem a kvadrupólovým rozštěpením, které se poněkud liší od  $\text{SnO}_2$ . V silikátových alkalických sklech, do nichž se cín vnáší jako kov, se vyskytuje jako čtyřmocný a dvojmocný. Koordinační číslo čtyřvalentního Sn je 6, dvojmocného 4.

### EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

K výzkumu bylo použito čtyř skel syntetické žuly s přísadou skla  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  a  $\text{SnO}_2$  a jednoho skla získaného tavením přírodní žuly z lokality Přebuz (ČSSR) s přísadou skla o složení  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  a  $\text{SnO}_2$  v poměrech hmotnosti 2 : 1 : 1. U skel

na bázi syntetické žuly jde o skla, která byla získána ze čtyř řezů v soustavě žulové eutektikum— $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ — $\text{SnO}_2$  (obr. 1) poblíže hranice rozpustnosti  $\text{SnO}_2$  při teplotě  $1600^\circ\text{C}$ , jak uvádějí Štemprok a Voldán [5].



Obr. 1. Izotermální řez soustavou žula —  $\text{SnO}_2$  —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  při  $1600^\circ\text{C}$  podle Štemproka a Voldána [5] s označením studovaných vzorků; 1 — průhledná skla, 2 — bílá průsvitná skla, 3 — skla sledovaná Mössbauerovou spektroskopií.

Při přípravě skel se vycházelo z těchto surovin:

$\text{SiO}_2$  — práškový křemenný písek Dörentrupp (99,89 %  $\text{SiO}_2$ )

$\text{Al}_2\text{O}_3$  — hydroxid hlinitý, ZSNP Žiar nad Hronom, ON 651585

$\text{Na}_2\text{O}$  — uhličitan sodný, technický, Spolek pro chemickou a hutní výrobu, Neštětice

$\text{K}_2\text{O}$  — uhličitan draselný, technický, Spolek pro chemickou a hutní výrobu, Ústí nad Labem, ON 652520

$\text{SnO}_2$  — kysličník cínitý, chemicky čistý

Prášek z tavené žuly, rozdrčeného skelného disilikátu sodného a kysličníku cínitého byl prosát. Ze směsi byly po pečlivém promíchání vylisovány tablety, které byly slinovány při  $850^\circ\text{C}$  po dobu 3 hodin a pak taveny při atmosférickém tlaku za teploty  $1600^\circ\text{C}$ . Směsi řezu a) a d) byly taveny v plochých Pt—Rh mističkách o průměru 6 cm bez míchání 36 hodin a u řezu b) a c) se tavily v Pt—Rh kelímčích za míchání po dobu 90 minut. Po utavení byly skloviny vylity na kovový rošt ve formě plochých destiček a byly chlazeny při teplotě  $650^\circ\text{C}$  po dobu 1 hodiny a poté zvolna ochlazeny na pokojovou teplotu.

Všechna skla byla bezbarvá a bez zákalu, u skel aIV a bII byly u dna malé zbytky SnO<sub>2</sub>. Pro měření však byla použita vždy čirá skla. Chemické složení použitých skel získané výpočtem je uvedeno v tab. I.

Mössbauerova spektra byla měřena na standardním Mössbauerově spektrometru maďarské výroby KFKI absorpční metodou. Zdrojem záření byl BaSnO<sub>3</sub> o aktivitě

Tabulka I.  
Chemické složení syntetických a přírodní žuly s SnO<sub>2</sub>.

čísla vzorků oxidy % hmot.	aIV	bII	cII	dIV	B/Sn (žula Přebuz)
SiO <sub>2</sub>	68,69	65,08 (65,1)	59,09 (58,4)	54,67	64,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,74	8,80 (9,4)	5,87 (6,7)	2,93	6,52
Na <sub>2</sub> O	6,41	11,80 (10,9)	15,97 (14,8)	20,95	15,21
K <sub>2</sub> O	3,86	2,89 (2,6)	1,93 (1,7)	0,97	2,38
SnO <sub>2</sub>	9,30	11,43 (10,8)	17,14 (16,5)	20,48	10,08
TiO <sub>2</sub>					0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0,12
FeO					0,64
MnO					0,02
MgO					0,07
CaO					0,29
Li <sub>2</sub> O					0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					0,12
suma	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Poznámka: U výsledků v závorkách (bII a cII) a u vzorku B/Sn jsou uvedeny výsledky chemické analýzy skel. Vzorky bII a cII ukazují větší úbytek zejména u Na<sub>2</sub>O a SnO<sub>2</sub> proti navážce a zvýšení Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (anal. chem. lab. ÚÚG, Praha)

Tabulka II.  
Parametry Mössbauerových spekter.

čísla vzorků	aIV	bII	cII	dIV	B/Sn	
parametry	1	2	3	4	5	
A (%)	94,3	94,8	90,5	94,7	96,8	Sn <sup>4+</sup>
$\Gamma$ (mm . s <sup>-1</sup> )	1,032	1,126	1,644	1,032	1,056	
$\Delta$ (mm . s <sup>-1</sup> )	0,469	0,540	0,728	0,411	0,474	
$\delta$ (mm . s <sup>-1</sup> )	-0,223	-0,235	-0,188	-0,217	-0,217	
B (%)	5,7	5,2	9,5	5,3	3,2	Sn <sup>2+</sup>
$\Gamma$ (mm . s <sup>-1</sup> )	0,798	0,798	0,846	0,798	0,825	
$\Delta$ (mm . s <sup>-1</sup> )	1,832	1,761	1,972	1,878	1,851	
$\delta$ (mm . s <sup>-1</sup> )	+2,829	+2,794	+2,783	+2,853	+2,852	

A — relativně zastoupené složky Sn<sup>4+</sup>, B — Sn<sup>2+</sup> (s přesností 0,5 %)

$\Gamma$  — šířka čáry

$\Delta$  — kvadrupólové rozštěpení

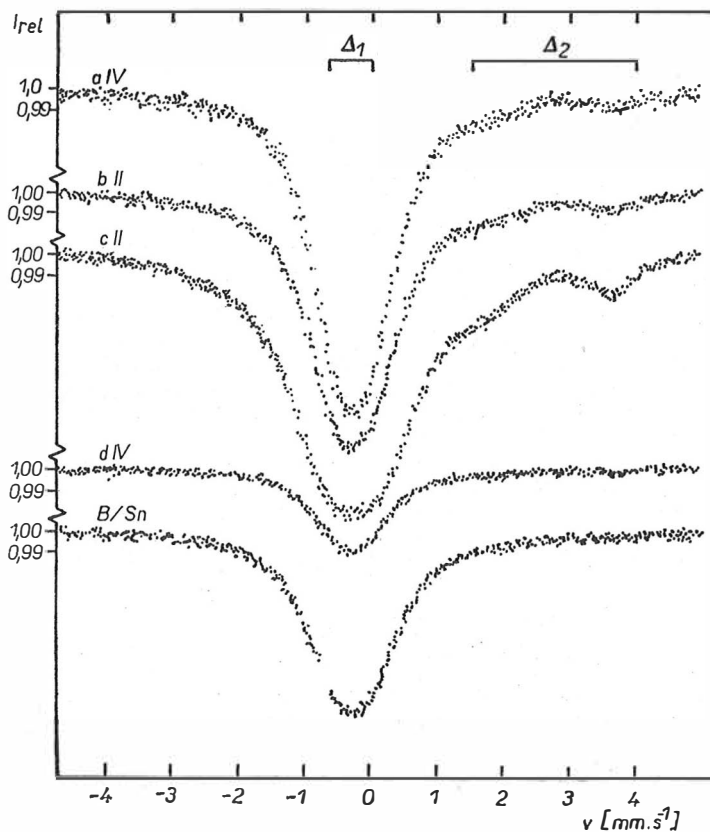
$\delta$  — izomerní posun

$\Gamma$ ,  $\Delta$ ,  $\delta$  jsou udané s přesností  $\pm 0,015$  mm . s<sup>-1</sup>

185 MBq. Jako absorbátor sloužily sledované vzorky. Pro registraci záření byl použit scintilační detektor NaJ (Tl). Spektra se měřila při pokojové teplotě s četností  $0,5 \cdot 10^6$  impulsů. Naměřené výsledky byly zpracovány výpočetní technikou.

### VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Mössbauerova spektra pěti měřených vzorků jsou uvedena na obr. 2 a vypočítané parametry spekter udává tab. II. Spektra se skládají ze dvou složek, z nichž každá představuje kvadrupólový dublet. Intenzivní složka odpovídá nerozlišenému dubletu, méně intenzivní rozlišenému dubletu. Na základě výpočtu plochy bylo určeno relativní zastoupení obou složek.



Obr. 2. Mössbauerova spektra vzorků žulových skel obohacených cínem (aIV, bII, cII, dIV, B/Sn)  $\Delta_1$  — složka  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\Delta_2$  — složka  $\text{Sn}^{2+}$ .

Izomerní posun  $\delta$  intenzivnější složky se pohybuje v rozsahu od  $-0,188$  do  $-0,235 \text{ mm s}^{-1}$ , kvadrupólové rozštěpení  $\Delta$  od  $0,411$  do  $0,728 \text{ mm s}^{-1}$ .

Izomerní posun druhé složky se mění v rozsahu od  $2,783$  do  $2,853 \text{ mm s}^{-1}$  a kvadrupólové rozštěpení od  $1,761$  do  $1,972 \text{ mm s}^{-1}$ .

Na základě těchto parametrů jsme určili, že intenzivnější složka odpovídá čtyřmocnému cínu s koordinačním číslem 6 a méně intenzivní představuje dvojmocný cín s koordinačním číslem 4. Relativní zastoupení obou složek, které se u vzorků aIV, bII, dIV a B/Sn liší v rámci chyby, představuje přibližně 94 % složky  $\text{Sn}^{4+}$  a 6 % složky  $\text{Sn}^{2+}$ . U těchto čtyř vzorků nedochází k podstatným změnám dalších parametrů spektra, jako jsou izomerní posun, kvadrupólové rozštěpení a šířka čáry.

U vzorku cII nastal pokles složky s  $\text{Sn}^{4+}$  na 90,5 % a vzrůst složky  $\text{Sn}^{2+}$  na 9,5 %. Současně se zmenšením izomerního posunu se zvětšilo kvadrupólové rozštěpení a šířka čáry.

### INTEPRETACE VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ

Z naměřených hodnot izomerního posunu  $\delta$ , kvadrupólového rozštěpení  $\Delta$  a šířky čáry  $I'$  vyplývá vzájemná podobnost vzorků aIV, bII a dIV a odlišnost vzorku cII. Žula z Přebuze B/Sn je blízká první skupině skel. Naměřené izomerní posuny spekter  $\text{Sn}^{4+}$  odpovídají hodnotám, které naměřili Mitrofanov a Sidorov [1] v jednoduchých křemičitých sklech a jsou odlišné od spektra krystalického  $\text{SnO}_2$  (tab. III)

Tabulka III.

Výsledky měření Mössbauerových spekter  $\text{Sn}^{4+}$  v různých sklech a pevných fázích.

Soustava	Fázový stav	$\delta$ $\text{mm s}^{-1}$	$I'$ $\text{mm s}^{-1}$	$\Delta$ $\text{mm s}^{-1}$	literární odkaz
Synt. žuly (průměr vzorků aIV, bII, dIV)	sklo	-0,225	1,063	0,473	naše měření
Synt. žula (vz. cII)	sklo	-0,188	1,644	0,728	„
Žula Přebuz + $\text{SnO}_2$ (vz. B/Sn)	sklo	-0,217	1,056	0,474	„
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2$	sklo	-0,25	1,0	—	[1]
$\text{K}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2$	sklo	-0,27	0,95	—	„
$\text{SnO}_2-\text{SiO}_2$	sklo	0,02	1,2	—	„
$\text{SnO}_2$	kryst.	0,0	1,1	0,5	„
$\text{Na}_2\text{SnO}_3$	kryst.	0,0	1,0	—	„

Sklo cII se všemi parametry liší od vzorku aIV a dIV a též od vzorku bII. Šířka čáry a izomerní posun vzorku cII jsou blízké hodnotám vzorku, které získal Barsuko v et al. [3]  $\delta = -0,18 \pm 0,04 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $I' = 1,60 \pm 0,1 \text{ mm s}^{-1}$  ve skle s 76 %  $\text{SiO}_2$  a 3,2 %  $\text{CaO}$  s obsahem pouze 0,07 %  $\text{Sn}$ , jehož oxidační formu autoři interpretují jako čtyřvalentní.

V soulase s Mitrofanovem a Sidorovem [1] interpretujeme izomerní posun spekter  $\text{Sn}^{4+}$  žulových skel vůči spektru krystalického  $\text{SnO}_2$  existencí vazeb typu  $\text{Sn}-\text{O}-\text{Si}$  v našich silikátových taveninách s obsahem  $\text{SiO}_2$  od cca 55 do 68 % (% hmot.). Tento typ vazby se zachovává i přes měnící se podíl  $\text{Na}_2\text{O}$ , jak o tom svědčí shoda spekter vzorků aIV a dIV. Tyto vzorky ukazují, že čtyřmocný cín se v alkalických silikátových taveninách uspořádává do specifických strukturních skupin. Tedy na blízkou vzdálenost v okolí iontu  $\text{Sn}^{4+}$  existuje uspořádání, které se zachovává i při rozdílných

složených základního skla. Podmínkou krystalizace  $\text{SnO}_2$  z tavenin typu syntetických žul je přerušení vazby  $\text{Sn}-\text{O}-\text{Si}$  a přechod na vazbu  $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ . Podle Coeye [4] je dvojmocný cín vedle čtyřmocného cínu přítomen v alkalických silikátových sklech, pokud se cín vnáší jako kov. Při našich pokusech jsme vnášeli cín jako  $\text{SnO}_2$  a tavby nebyly vedeny redukčně. Přesto jsme zjistili vedle spekter  $\text{Sn}^{4+}$  i spektra  $\text{Sn}^{2+}$  a tím jsme prokázali, že v alkalických křemičitých sklech typu žuly se ustavuje rovnováha  $\text{Sn}^{4+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$ , značně posunutá na stranu  $\text{Sn}^{4+}$ .

Rozdíly v izomerním posunu mezi krystalickým  $\text{SnO}_2$  a silikátovým sklem s obsahem Sn se připisují změně iontové vazby Sn a O [1] směrem k záporným hodnotám  $\delta$ . To tedy ukazuje, že vazba mezi kyslíkem a cíncem v silikátových taveninách, a to jak v jednoduchých, tak i chemicky složitých, má více iontový charakter než vazba v krystalických látkách. Pokles izomerního posunu u vzorku cII lze připisat snížení iontové vazby. Zvýšení šířky čáry a kvadrupólového rozštěpení by mohlo indikovat zvýšení stupně neuspořádanosti struktury skla.

#### Literatura

- [1] Mitrofanov K. P., Sidorov T. A.: Fiz. tv. těla, 9, 890 (1967).  
 [2] Bartěněv G. M., Brechovskich S. V., Varisov A. Z.; Landa L. M., Cyganov A. D.: Fiz. tv. těla, 12, 1249 (1970).  
 [3] Barsukov V. L., Durasova N. A., Malýševa T. V., Bobr-Sergejev A. A.: Geochimija [6] 758 (1970).  
 [4] Coey J. M. D.: Jour. Physique, 35 C 6—89 (1974).  
 [5] Štemprok M., Voldán J.: Výzkumné práce Ústřed. ústavu geol., (22) 5 (1979).

#### СПЕКТРЫ МЕССБАУЭРА ГРАНИТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ОЛОВО

Йозеф Штек\*, Мирослав Штемпрок\*\*, Ян Вольдан\*\*\* Ольга Чичакова\*,

\* *Кафедра ядерной физики и техники электротехнического факультета Словацкого политехнического института, Братислава*

\*\* *Центральный геологический институт, Прага,*

\*\*\* *Государственный научно-исследовательский институт стекла, Градец Кралове*

Исследовались спектры Мессбауэра четырех видов стекла синтетического гранита с добавкой  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  и  $\text{SnO}_2$  и одного вида стекла природного гранита (из местонахождения Пржебуз) с теми же добавками (табл. 1, рис. 1).

Спектры Мессбауэра измеряли с помощью абсорбционного метода посредством спектрометра КФКИ. Источником излучения служил  $\text{BaSnO}_3$  с активностью 185 МВк. Полученные спектры приводятся на рис. 2, рассчитанные параметры — в табл. II.

Спектры состоят из двух компонентов и каждый из них представляет собой квадрупольный дублет. Согласно изомерному смещению и квадрупольному расщеплению более интенсивный компонент соответствует четырехвалентному олову с координационным числом 6 и менее интенсивный компонент принадлежит двухвалентному олову с координационным числом 4. В отличие от ранее приводимых литературных данных нами было установлено, что небольшое содержание  $\text{Sn}^{2+}$  всегда присутствует в стекле и в таком случае олово вносится в виде  $\text{SnO}_2$  т. е. всегда устанавливается равновесие  $\text{Sn}^{4+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$ . Совпадение спектров олова гранитных стекол с различным содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  показывает, что окиси щелочей не оказывают существенного влияния на способ координации олова. Решающим для координации олова в исследуемых видах стекла оказывается существование связей типа  $\text{Sn}-\text{O}-\text{Si}$ .

Рис. 1. Изотермическое сечение системой гранит —  $\text{SnO}_2-\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  при 1600 °С. Обозначение исследуемых видов стекла по Штемпроку и Вольдану [5]; 1 — прозрачные виды стекла, 2 — белые просеивающие виды стекла, 3 — стекла, исследуемые с помощью спектроскопии Мессбауэра.

Рис. 2. Спектры Мессбауэра образцов гранитных стекол, содержащих олово (aIV, bII, c, II dIV, B/Sn),  $A_1$  — компонент  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $A_2$  — компонент  $\text{Sn}^{2+}$ .

MÖSSBAUER SPECTRA OF TIN-CONTAINING  
GRANITE GLASSES

Jozef Sitek\*, Miroslav Štemprok\*\*, Jan Voldán\*\*\*, Olga Čičáková\*

\*Department of Nuclear Physics and Technology, Electrotechnical  
Faculty, Slovak Technical University, Bratislava

\*\*Geological Survey, Prague 1,

\*\*\*State Glass Research Institute, Hradec Králové

Mössbauer spectra of four glasses prepared from synthetic granite with an addition of  $\text{Na}_2\text{O} \times 2 \text{SiO}_2$  and  $\text{SnO}_2$ , and one glass of natural granite (from Přebuz) with the same admixtures (Table I, Fig. 1) were studied.

These spectra were measured by absorption method on the KFKI spectrometer with  $\text{BaSnO}_3$  radiation source of an activity 185 MBq. The spectra are shown in Fig. 2 and the calculated spectral parameters are listed in Table II.

The spectra consist of two components each of which represents a quadrupolar doublet. According to the isometric shift and quadrupolar splitting, the more intensive component corresponds to tetravalent tin with the coordination number 6, and the less intensive one to bivalent tin of the coordination number 4. In contrast to earlier literature data our measurements confirm that a small amount of  $\text{Sn}^{2+}$  is always present in the glass even if Sn was introduced in the form of  $\text{SnO}_2$ . Thus the equilibrium  $\text{Sn}^{4+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$  has always been established. The coincidence of Mössbauer spectra of tin in granite glasses with variable  $\text{Na}_2\text{O}$  contents shows that alkali oxides have no substantial effect on tin coordination. The existence of  $\text{Sn}-\text{O}-\text{Si}$  bonds is obviously decisive for its coordination in the glasses studied.

*Fig. 1. Isothermal section through the system granite —  $\text{SnO}_2$ — $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$  at 1600 °C after Štemprok and Voldán [5] with designation of the samples studied; 1 — transparent glasses, 2 — white translucent glasses, 3 — glasses studied by Mössbauer spectroscopy.*

*Fig. 2. Mössbauer spectra of granite glass specimens enriched in tin (aIV, bII, cII, dIV, B/Sn)  $\Delta_1$  — component  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\Delta_2$  — component  $\text{Sn}^{2+}$ .*