

А. А. ВАЛЬТЕР, Л. И. ГОРОГОЦКАЯ, Н. Д. ЗВЕРЕВ, В. П. РОМАНОВ

**О ДВУХ ТИПАХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА  
В СТРУКТУРЕ ПИРОКСЕНОВ, БЛИЗКИХ К ГЕДЕНБЕРГИТУ  
(ПО ДАННЫМ МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ)**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 29 V 1969)

При изучении распределения железа между сосуществующими минералами эвлизита (фаялит — эвлит — геденбергит — гранат) Мариупольского железорудного месторождения было установлено (1), что содержание железа в клинопироксене по сравнению с содержанием в ортопироксене значительно выше, чем обычно в метаморфических породах (2, 3). Было высказано предположение, что ионы железа в структуре геденбергита Мариупольского месторождения размещены не в одной, как обычно, а в двух катионных позициях, что косвенно подтверждалось пересчетом результатов химического анализа минерала (4). Для проверки этого в настоящей работе проведено измерение резонансного поглощения  $\gamma$ -квантов ядрами  $Fe^{57}$  в клинопироксене Мариупольского месторождения. С целью однозначной идентификации мёссбауэровского спектра этого минерала были также получены спектры типичного геденбергита из скарна Тетю-

Таблица 1

Параметр	Геденбергит Мариупольского месторождения	Геденбергит из скарна Тетюхе	Эвлит Мариупольского месторождения
$a_0$ , Å	$9,77 \pm 0,02$	$9,81 \pm 0,02$	$18,39 \pm 0,02$
$b_0$ , Å	$8,98 \pm 0,02$	$8,98 \pm 0,02$	$9,04 \pm 0,02$
$c_0$ , Å	$5,24 \pm 0,02$	$5,23 \pm 0,02$	$5,24 \pm 0,02$
$\beta$ , град.	$104,60 \pm 0,15$	$104,75 \pm 0,30$	
$N_g$	$1,750 \pm 0,002$	$1,751 \pm 0,003$	$1,774 \pm 0,002$
$N_m$	$1,731 \pm 0,002$	$1,730 \pm 0,003$	$1,763 \pm 0,002$
$N_p$	$1,724 \pm 0,002$	$1,722 \pm 0,003$	$1,754 \pm 0,002$
$2V$ , град.	$+57 \pm 1$	$+60$	$+89 \pm 1$
$c : N_g$ , град.	$43 \pm 2$	$45 \pm 2$	$0 \pm 8$
Плеохроизм	В зеленых тонах $N_g > N_m > N_p$	В зеленых тонах $N_g > N_m > N_p$	По $N_g$ светло-зеленый; по $N_m$ желтовато-зеленый; по $N_p$ светло-желтый
Измеренная плотность	$3,64 \pm 0,02$	$3,55 \pm 0,02$	$3,93 \pm 0,02$

Число ионов в формуле при пересчете на 4 катиона

Ca 0,85	} 1,0	Ca 0,97	} 1,0	Fe <sup>2+</sup> 1,61	} 2,0
Na 0,03		Mn 0,03		Fe <sup>3+</sup> 0,06	
Fe <sup>2+</sup> 0,12		Mn 0,14		Mg 0,25	
Fe <sup>2+</sup> 0,64	Fe <sup>3+</sup> 0,71	Ca 0,14	} 2,0		
Fe <sup>3+</sup> 0,15	Fe <sup>3+</sup> 0,06	Ti 0,01			
Mg 0,18	} 1,0	Mg 0,09	} 1,0	Al 0,03	
Ti 0,01		Al 0,06		Al 0,03	
Al 0,02		Fe <sup>3+</sup> 0,01		Si 1,97	} 2,0
Al 0,08	Si 1,93				
Si 1,92	} 2,0				

хинского рудного поля и эвзита, примесь которого в геденбергите Мариупольского месторождения, несмотря на тщательную сепарацию, заранее не исключалась.

Минералогическая природа исследованных образцов предварительно была установлена в результате их оптического, рентгенографического и химического излучения. Вычисленные из дифрактограммы параметры элементарной ячейки, показатели преломления и другие оптические константы хорошо согласуются с формулами минералов (табл. 1). При рас-

чете формулы геденбергита из скарна Тетюхе, характеризующегося довольно постоянным составом <sup>(4)</sup>, было взято среднее из близких результатов 8 химических анализов, приведенных в работе <sup>(4)</sup>. Формулы пироксенов из эвзита Мариупольского месторождения рассчитаны по результатам химических анализов <sup>(1)</sup> непосредственно тех же образцов, которые затем были изучены методом эффекта Мёссбауэра.

Для проведения эксперимента был использован работающий в режиме постоянных скоростей мёссбауэровский спектрометр с электромеханическим вибратором на постоянных магнитах. Источником  $\gamma$ -излучения служил  $\text{Co}^{57}$  в нержавеющей стали. Изомерный сдвиг линии испускания относительно линии поглощения в эталонном образце нитропруссиде натрия ( $\text{NaFe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) равен  $0,17 \pm 0,02$  мм/сек, а полуширина линии поглощения в том же образце составляет  $0,36 \pm 0,02$  мм/сек. Исследования проводились при комнатной температуре на порошкообразных образцах. Полученные мёссбауэровские спектры приведены на рис. 1.

Из рис. 1а видно, что спектр клинопироксена Мариупольского месторождения содержит четыре линии. Внутренние интенсивные пики спектра вполне однозначно могут быть интерпретированы как дублет, обусловленный электрическим квадрупольным расщеплением ядерных уровней ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в позиции с координационным числом 6 ( $M_1$ ). Значения квадрупольного расщепления ( $\Delta E_{\text{кв}} = 2,19 \pm 0,03$  мм/сек) и изомерного сдвига ( $\delta = 1,27 \pm 0,03$  мм/сек) для этого дублета в

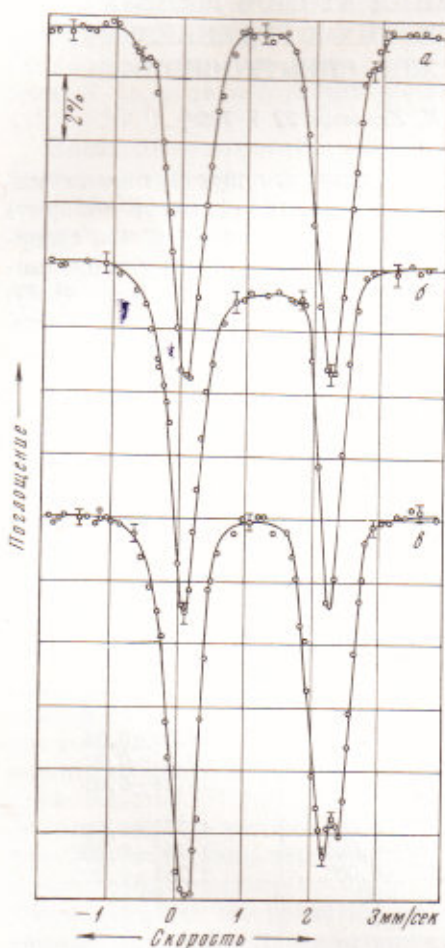


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры железистых пироксенов, а — геденбергит Мариупольского железорудного месторождения, толщина образца по  $\text{Fe}^{57}$   $0,26$  мг/см<sup>2</sup>; б — геденбергит из скарна Тетюхе, толщина образца по  $\text{Fe}^{57}$   $0,32$  мг/см<sup>2</sup>; в — эвзит Мариупольского железорудного месторождения, толщина образца по  $\text{Fe}^{57}$   $0,63$  мг/см<sup>2</sup>

пределах точности измерения удовлетворительно согласуются с данными <sup>(5, 6)</sup> и практически совпадают с параметрами спектра геденбергита из скарна (рис. 1б):  $\Delta E_{\text{кв}} = 2,17 \pm 0,02$  мм/сек;  $\delta = 1,26 \pm 0,02$  мм/сек. Внешние, сравнительно малые по интенсивности, но достаточно разрешенные пики спектра ( $\Delta E_{\text{кв}} = 3,51 \pm 0,06$  мм/сек;  $\delta = 1,26 \pm 0,06$  мм/сек), очевидно, следует приписать ядрам  $\text{Fe}^{57}$  ионов двухва-

лентного железа в восьмикординационной позиции ( $M_2$ ) клинопироксена. Однако не исключалась возможность того, что наличие малоинтенсивного дублета может быть обусловлено примесью железистого ортопироксена (эвлита). В связи с этим нами было проведено измерение резонансного поглощения  $\gamma$ -квантов в эвлите, взятом из того же штуфа, что и геденбергит Мариупольского месторождения. Как видно из рис. 1а, спектр эвлита состоит из двух дублетов, соответствующих, согласно известной структуре, ионам  $Fe^{2+}$  в двух кристаллографически различных положениях с одинаковым координационным числом 6 — с более симметричным окружением ( $M_1$ ) и с менее симметричным ( $M_2$ ). Для ионов железа в положении  $M_1$   $\Delta E_{\text{кв}} = 2,30 \pm 0,04$  мм/сек,  $\delta = 1,32 \pm 0,04$  мм/сек, а для ионов железа в положении  $M_2$   $\Delta E_{\text{кв}} = 2,04 \pm 0,04$  мм/сек,  $\delta = 1,24 \pm 0,04$  мм/сек, что хорошо согласуется с данными работ (5, 7, 8). Некоторая асимметрия дублетов спектра эвлита свидетельствует о большей концентрации ионов  $Fe^{2+}$  в позиции  $M_2$ . Сравнение спектров геденбергита Мариупольского месторождения и эвлита позволяет однозначно заключить, что малоинтенсивный дублет в спектре геденбергита Мариупольского месторождения не может быть обусловлен примесью эвлита.

Ранее мёсбауэровский спектр геденбергита с разрешенными пиками двух дублетов не наблюдался, хотя в работе (5) наличие внешних весьма малоинтенсивных пиков (5% от интенсивности внутренних пиков) было обнаружено в результате обработки данных эксперимента на ЭВМ. Внешний дублет был приписан авторами (5) ионам  $Fe^{2+}$  в положении  $M_2$ .

Сравнение значений параметров расщепления для двух дублетов спектра геденбергита Мариупольского месторождения (рис. 1а) указывает на более высокую симметрию градиента электрического поля на ядре  $Fe^{57}$  в позиции  $M_2$  по сравнению с градиентом на ядре железа в позиции  $M_1$ .

Таким образом, результаты  $\gamma$ -резонансной спектроскопии геденбергита из эвлита Мариупольского месторождения указывают на размещение ионов двухвалентного железа по двум катионным позициям, что является прямым подтверждением предположения, высказанного в работе (4) на основании пересчета данных химического анализа.

Присутствие ионов  $Fe^{2+}$  в позиции  $M_2$  типичного геденбергита из скарна не обнаружено. Некоторое уширение пика, соответствующего переходу  $\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$  (рис. 1б) вызывается, вероятно, неразрешенными линиями поглощения  $\gamma$ -квантов ядрами  $Fe^{57}$  трехвалентных ионов. В связи с этим следует отметить, что в образцах пироксенов Мариупольского месторождения ионы  $Fe^{3+}$  методом мёсбауэровской спектроскопии не обнаружены. Следовательно, подтверждается предположение (4) о появлении определяемого химическим путем окисного железа в результате окисления при тщательном растирании небольших порций образцов и в процессе анализа.

Следует ожидать распределения ионов  $Fe^{2+}$  по двум катионным позициям и в структурах других природных феррогеденбергитов, обычно содержащих небольшое количество магния. Повышение растворимости  $FeSiO_3$  в  $CaFeSi_2O_6$  в минералах связывается, в соответствии с экспериментальными данными (9), с повышением температуры кристаллизации и с природной закалкой. Большинство опубликованных по этому поводу работ относится к феррогеденбергитам Скергаардской интрузии в Восточной Гренландии (10). В клинопироксенах метаморфических пород плато Абукума (Япония) отношение  $(Mg + Fe) / Ca$  растет с увеличением степени метаморфизма (10). Геденбергит с формулой типа  $(Ca, Fe)(Fe, Mg)(Si_2O_6)$  описан из эвлита района оз. Чудзьявр на Кольском полуострове (11).

Исходя из общей тенденции к повышению координационного числа катионов с ростом давления, следует предположить, что давление благо-

приятствует размещению  $Fe^{2+}$  в позиции  $M_2$  клинопироксена. Вследствие неполноты термодинамических данных по соответствующим твердым растворам надежно оценить влияние давления на растворимость  $FeSiO_3$  в Mg-содержащем геденбергите не представляется возможным.

Указанные зависимости характера распределения катионов железа в структуре геденбергита от температуры и давления подтверждаются результатами настоящей работы. Оценка условий образования геденбергита Мариупольского месторождения, для которого установлено размещение катионов железа в двух позициях, приводит, согласно (12), к значениям  $930^\circ$  и 13,5 кбар (1), что отвечает гранулитовой фации метаморфизма. Минеральные ассоциации других пород этого месторождения также отвечают гранулитовой фации метаморфизма. Геденбергит из скарна Тетюхе, в структуре которого ионы  $Fe^{2+}$  обнаружены только в одной позиции, образовался при гораздо более низких РТ-параметрах: кристаллизация его происходила, согласно (4), из надкритических водных растворов при температуре около  $600^\circ$  на глубине всего нескольких сот метров.

Несмотря на высокое содержание железа в эвлите Мариупольского месторождения ( $Fe / (Fe + Mg) = 0,87$ ), по данным мёссбауэровской спектроскопии выявляется большая (очевидно, близкая к стопроцентной) заселенность ионами  $Fe^{2+}$  позиции  $M_2$  по сравнению с позицией  $M_1$ . Это соответствует результатам исследования гиперстенов других метаморфических пород (7, 8). Для ортопироксенов вулканических пород характерна меньшая упорядоченность в размещении ионов  $Fe^{2+}$  (7).

Авторы благодарны чл.-корр. АН УССР А. С. Бережному, Б. И. Веркину и проф. В. В. Еременко за внимание к работе и обсуждение результатов, а доц. В. Г. Космачеву — за образец геденбергита из скарна Тетюхе.

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
15 IV 1969

Институт геологических наук  
Академии наук УССР  
Киев

Физико-технический институт низких температур  
Академии наук УССР  
Харьков

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. А. Вальтер, ДАН, 187, № 2 (1969). 2 R. Kretz, J. Geol., 71, 6, 773 (1963).  
3 А. А. Маракушев, В сборн. Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии, «Наука», 1968, стр. 31. 4 Е. А. Радкевич, Г. М. Лобанова и др., Тр. Инст. геологии руд, месторожд., петрографии, минералогии и геохимии, 34, 66 (1960). 5 G. M. Bancroft, A. C. Maddock, R. M. Burns, Geochim. et cosmochim. acta, 31, 1, 2219 (1967). 6 А. С. Марфуни, Р. М. Манеева и др., Изв. АН СССР, сер. геол., 10, 86 (1967). 7 S. Chose, S. Hafner, Zs. Kristallogr., 125, 157 (1967). 8 G. M. Bancroft, R. M. Burns, R. A. Howie, Nature, 213, 5082, 1221 (1967). 9 N. L. Bowen, J. F. Shairer, E. Posnjak, Am. J. Sci., 26, 153, 193 (1933). 10 У. Дир, Р. Хауи, Дж. Зусман. Породообразующие минералы, 2, 1965, стр. 77. 11 Л. П. Бондаренко, В. Б. Дагелайский, Зап. Всесоюз. минералогич. общ., 90, 4, 408 (1961). 12 Л. Л. Парчук, Изв. АН СССР, сер. геол., 11, 41 (1967).