

ЖЕЛЕЗО В БЛЕКЛЫХ РУДАХ

Евстигнеева Т.Л.¹, Русаков В.С.², Бортников Н.С.¹, Ди Бенедетто Ф.³, Аникина Е.В.¹,
 Ефимов А.В.¹ (¹ИГЕМ РАН, ²Физ. Факультет МГУ, ³Университет г.Модена, Италия)
 evst@igem.ru факс : (095)230-21-79 тел.: (095)230-82-69

Ключевые слова : тетраэдрит, мессбауэровская спектроскопия, железо, валентность

«Блеклые руды» - наиболее «загадочные» рудные минералы с общей формулой $M(I)_6M(II)_6(X,Y)_4Z_{13}$, где $M(I) = Cu, Fe, Zn, Mn, Cd, Hg$; $M(II) = Cu, Ag$; $X = Sb, As, Bi, Te$; Y и $Z = S, Se$. Несмотря на долгую историю изучения и широкий круг изоморфных примесей особенности изоморфных замещений в структуре блеклых руд до настоящего времени остаются под вопросом. Наиболее распространенными минералами группы блеклых руд являются теннантит ($Cu_{12}As_4S_{13}$) и тетраэдрит ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$). В составе большинства природных теннантитов и тетраэдритов практически всегда присутствует железо (до 2 ф.е.).

Вопрос о валентности и координации железа в структуре блеклых руд неоднократно рассматривался в литературе, однако единого мнения на этот счет нет. Согласно Р.Петерсону и И.Миллеру [1] Fe в тетраэдрите занимает позиции с координацией 3 (треугольник), как и Ag. Н.Джонсон и др.[2], как и Э.Маковицкий и С.Каруп-Мюллер [3], полагали, что атомы Fe занимают в структуре тетраэдрические позиции.

С целью выяснения валентности и координации атомов железа в структуре маложелезистых тетраэдритов нами проведено пилотное изучение тетраэдритов (природных и синтезированных) разного состава (табл.1) методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe [MS1001E; ^{57}Co в Rh; Мессбауэровская спектроскопия (модельная расшифровка и восстановление функций распределения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров - программный комплекс MStools].

Таблица 1

Образец	Формула
t-1611 (синт.)	$Cu_{10.28}Ag_{0.06}Fe_{0.87}Zn_{0.88}Hg_{0.05}Sb_{2.00}As_{1.98}S_{13}$
t-1609 (синт.)	$Cu_{10.07}Ag_{0.08}Fe_{0.68}Zn_{1.07}Hg_{0.07}Sb_{2.29}As_{1.58}S_{13}$
«Тетраэдрит»	$Cu_{6.67}Ag_{3.60}Fe_{1.68}Zn_{0.16}Sb_{4.10}As_{<0.01}S_{13}$
«Б-20»	Содержание Ag и Fe меньше, чем в „тетраэдрите“

Характерной особенностью всех четырех мессбауэровских спектров железа является присутствие двух квадрупольных дублетов (рис.1,2). Первый квадрупольный дублет ярко выражен, отличается большим квадрупольным смещением и относится к ионам Fe^{2+} в тетраэдрической координации из атомов серы. Аналогичный дублет был получен авторами для станнина при изучении изоморфной серии курамит-станнин [4]. Второй слабо разрешенный квадрупольный дублет характеризуется более широкими линиями и может быть отнесен к ионам Fe^{3+} в октаэдрической координации.

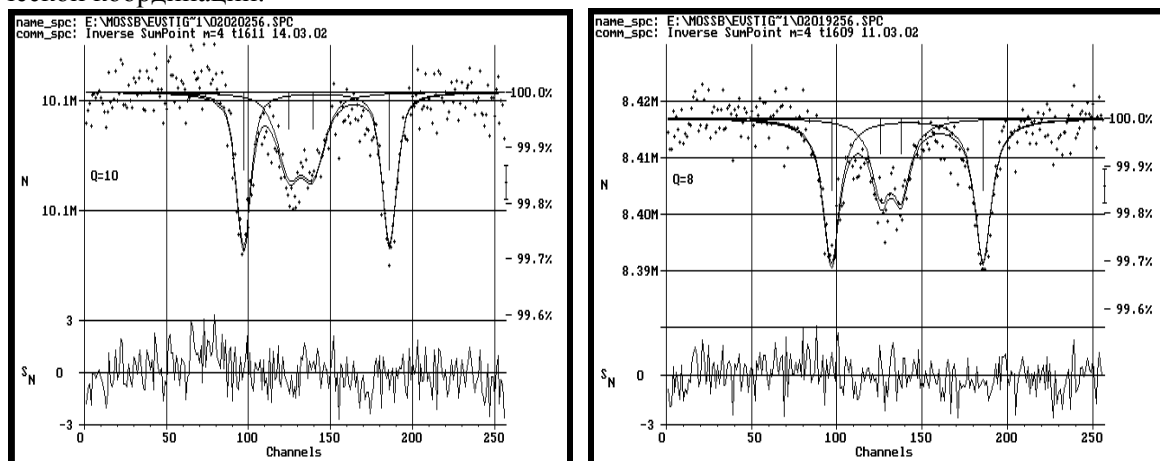


Рис.1. Мессбауэровские спектры синтетических образцов «t-1611» (слева) и «t-1609» (справа)

Несмотря на большое сходство спектры двух синтетических тетраэдритов (рис.1) отличаются от спектров природных минералов (рис.2). В синтетических образцах дублет трехвалентного железа в октаэдрической координации проявлен лучше, чем в природных. Величина квадрупольного смещения синтетических тетраэдритов и образца В-20 четко характеризует положение Fe^{3+} в октаэдрах из атомов серы. В спектре «Тетраэдрита» сдвиг несколько больше, что характернее для Fe^{3+} в кислородном окружении.

Анализ полученных спектров позволяет не только определить основные сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров железа - изомерный сдвиг (δ), квадрупольное смещение (ϵ), и др., но и рассчитать интенсивности линий Fe^{2+} и Fe^{3+} , характеризующие относительные количества этих ионов в соединениях (табл.2). При этом прямая зависимость между общим содержанием железа и $I_{\text{Fe}^{3+}}$ наблюдается только для синтетических образцов. Но состав природных тетраэдритов гораздо сложнее. Необходимо также учитывать, что изученные синтетические образцы являются промежуточными членами ряда тетраэдрит-теннантит с $\text{Sb}:\text{As} \sim 1:1$, а природные не содержат мышьяка.

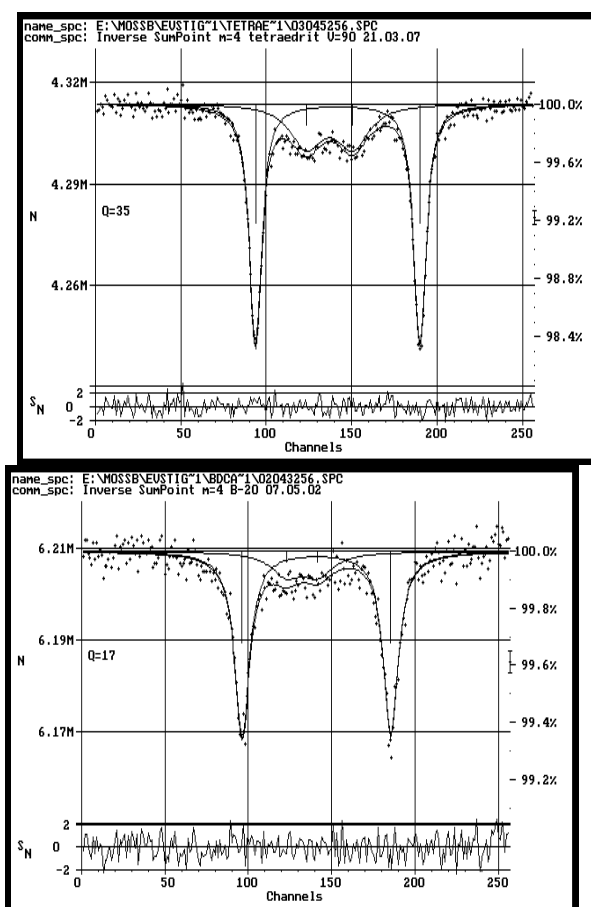


Рис.2. Мессбауэровские спектры природных минералов: « тетраэдрит » (слева) и В-20 (справа).

Полученные результаты хорошо согласуются с результатами мессбауэровского изучения соединений семейства станнина (кестеритах и курамитах), в низкожелезистых разновидностях которых установлено присутствие Fe^{3+} в октаэдрических позициях [4,5]. Возможно, изоморфизм Cu-Fe в блеклых рудах также осуществляется по сложной схеме со сменой валентности железа в зависимости от состава.

Таблица 2

sample			δ , mm/s	ϵ , mm/s	Γ , mm/s	I, %
t-1611	Fe ³⁺	O _h	0.34±0.03	0.22±0.03	0.49±0.06	43±5
	Fe ²⁺	T _d	0.62±0.01	1.30±0.01	0.31±0.02	57±4
t-1609	Fe ³⁺	O _h	0.33±0.02	0.18±0.02	0.38±0.05	35±4
	Fe ²⁺	T _d	0.61±0.01	1.30±0.01	0.34±0.03	65±5
B-20	Fe ³⁺	O _h	0.35±0.05	0.28±0.04	0.65±0.20	20±5
	Fe ²⁺	T _d	0.60±0.01	1.30±0.01	0.32±0.02	80±3
« Тетраэдрит »	Fe ³⁺	O _h	0.47±0.02	0.40±0.02	0.66±0.05	31±2
	Fe ²⁺	T _d	0.61±0.01	1.41±0.01	0.26±0.02	69±2

Финансовая поддержка Министерства науки, промышленности и технологий РФ
(Госконтракт 43.016.11.1607).

Литература

1. Petreson R.C., Miller I. (1986). Mineral.Magazine. 50(4), pp.717-721
2. Jonson N.E., Craig J.R., Rimstidt J.D. (1988). Amer.Mineral. 73(3-4), pp.389-397
3. Makovicky E., Karup-Møller S. (1994). N.Jb.Mineral.Abh. 167(1), pp.89-123
4. Евстигнеева Т.Л., Русаков В.С., Кабалов Ю.К. (2002). Труды ЕСЭМПГ 2002. М. Вестник ОГГГД РАН. №1(20).
5. (2001). Proceedings of the 6th SGA-SEG Meeting "Mineral deposits at the beginning of the 21st century" (A.Piestrzynski et al. eds.), Balkema Publishers, pp.1075-1078.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/mineral-13.pdf

Опубликовано 15 июля 2003 г.

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала,
ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна