

В.В. КОРОВУШКИН, А.П. ХОМЯКОВ, О.В. АНИКЕЕВА

МЁССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВАЛЕНТНЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА В Fe-ШАФРАНОВСКИТЕ $H_6(Na, K)_6(Fe, Mn)_3Si_9O_{27} \cdot 3H_2O$

При изучении находок нового щелочного Mn, Fe-силиката шафрановскита в ультраагпаитовых пегматитах Хибинского массива [3] в различных образцах этого минерала химическим анализом определено совместное присутствие двух- и трехвалентного железа с варьирующим от образца к образцу отношением Fe^{2+}/Fe^{3+} ($0,68 \div 3,3$) и содержанием $Fe_{\text{общ}}$ ($7,95 \div 11,53\%$) (см. таблицу). Минерал неустойчив в атмосферных условиях. Будучи в свежем виде представлен плотным тонкозернистым агрегатом темно-зеленого цвета, на воздухе быстро светлеет, приобретает желтую окраску, покрывается налетом соды. Легко взаимодействует с водой при комнатной температуре, в результате чего из минерала выщелачивается половина атомов натрия и калия; при этом монокристаллические агрегаты зерен шафрановскита постепенно дезинтегрируются, превращаясь в тонкочешуйчатое вещество желтого цвета, дающее индивидуальную рентгенограмму порошка. Химические анализы обработанного водой шафрановскита выявили наличие в его составе практически только одной трехвалентной формы железа, содержание которой возросло на соответствующую долю за счет окисления Fe^{2+} исходного образца.

На основании изложенного, а также исходя из того, что ультраагпаитовые пегматиты, в которых встречен шафрановскит, формируются в резко восстановительной обстановке [1], можно было предполагать, что трехвалентное железо минерала имеет вторичную, эпигенетическую природу. В этом случае при рассмотрении взаимосвязи состав—структура—свойства и выводе химической формулы неизмененного шафрановскита все железо следовало учитывать как первоначально двухвалентное. Не исключалась также возможность того, что частичный переход $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ мог произойти при растирании минерала в процессе подготовки к анализу.

Химический состав шафрановскита [1] и Fe-шафрановскита [3] (в мас.%)

Окислы	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	47,52	49,70	49,30	49,10	49,97	49,73
TiO ₂	0,12	0,17	0,15	0,20	0,34	0,43
Al ₂ O ₃	0,39	0,34	0,29	0,34	—	—
Fe ₂ O ₃	1,85	5,96	4,37	6,74	11,04	11,95
FeO	6,10	5,57	6,20	4,56	0,28	0,00
MnO	14,50	9,76	9,89	9,52	9,15	8,86
MnO ₂	—	—	—	0,00	0,63	1,50
MgO	0,34	0,31	0,28	0,33	0,32	0,32
CaO	0,61	1,66	1,91	1,80	1,86	2,14
K ₂ O	7,82	7,56	7,73	7,75	4,00	3,50
Na ₂ O	10,24	10,50	10,54	10,83	5,74	5,41
H ₂ O	9,78	8,12	8,44	8,22	15,10	15,17
CO ₂	—	0,30	0,50	0,55	0,20	0,00
Сумма	99,27	99,25	99,60	99,94	—	—

Примечание. 1 — шафрановскит (частным анализом в этом же образце минерала М.Е. Казаковой определено Fe_2O_3 1,70, Fe 06,00 и MnO 14,17%); 2–4 — аналоги шафрановскита с отношением $Fe/Mn \geq 1$; 5 и 6 — обр. 4 после обработки дистиллированной водой в течение 15 сут при температуре 20 и 100 °С соответственно.

Рассматриваемый вопрос имел значение в одном важном аспекте, касающемся выделения нового минерала данного семейства, отличающегося от шафрановскита ($Mn > Fe$) обратным соотношением железа и марганца. Дело в том, что Fe^{2+} и Fe^{3+} часто рассматриваются не совместно, как один элемент, а как два совершенно разных элемента, каждый из которых занимает индивидуальное положение в кристаллических структурах. При таком подходе, согласно мнению японского представителя в КНМ ММА д-ра А. Като (устное сообщение), для принятия железистого аналога шафрановскита в качестве нового минерала необходимо, чтобы в его составе, кроме условия $Fe_{общ} > Mn^{2+}$, выполнялось условие $Fe^{2+} > Mn^{2+}$. Соответствие результатов химического анализа минерала (№ 2—4 в таблице) только первому условию послужило мотивом для отклонения КНМ ММА нашей заявки на выделение Fe-шафрановскита в качестве нового минерала. Если бы каким-либо путем удалось показать, что в период образования Fe-шафрановскита все железо, обнаруженное в нем химическим анализом, было двухвалентным, это могло явиться основанием для повторного рассмотрения данного вопроса в КНМ ММА.

Для решения вопроса о валентном состоянии железа в шафрановските и продуктах его взаимодействия с атмосферным воздухом и водой проведено исследование минерала методом мёссбауэровской спектроскопии. Материалом для исследования послужил один из образцов Fe-шафрановскита (№ 4 в таблице), часть которого в течение двух недель обрабатывалась дистиллированной водой при комнатной температуре (обр. 5) и при температуре $100^{\circ}C$ (обр. 6). Обработка проводилась в открытых сосудах, при свободном доступе атмосферного воздуха и периодической замене водной вытяжки на свежую дистиллированную воду.

Как показывают результаты химических анализов, продукты обработки Fe-шафрановскита водой при той и другой температурах имеют очень близкий состав, соответствующий примерной формуле $H_6(Na, K)_3(Fe^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{4+})_3Si_9O_{27} \cdot nH_2O$. От формулы исходного шафрановскита она отличается вдвое меньшим содержанием щелочных металлов, дефицит которых компенсируется переходом железа из двухвалентного состояния в трехвалентное¹.

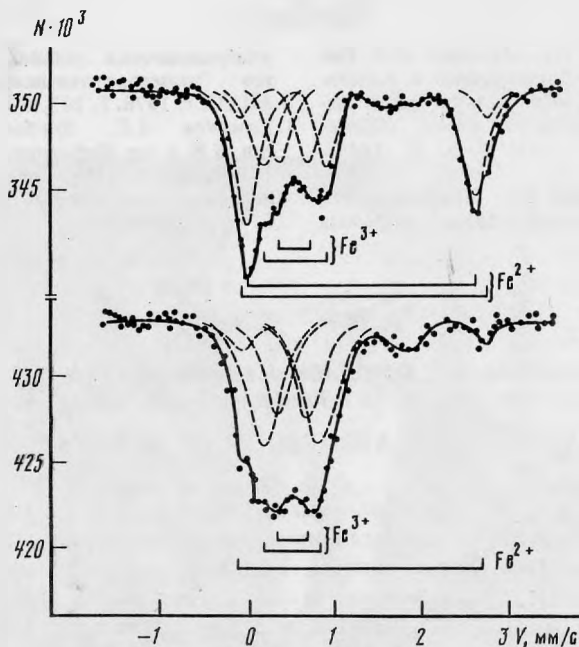
Мёссбауэровские спектры исходного и обработанного водой Fe-шафрановскита снимались на спектрометре ЯГРС-4. Источником служил ^{57}Co в матрице хрома. Изомерный сдвиг рассчитывался относительно нержавеющей стали. Использовались порошковые пробы с плотностью по природному железу не более 15 мг/см^2 .

На рисунке, а показан мёссбауэровский спектр исходного образца Fe-шафрановскита. Его оказалось возможным разложить на два дублета от Fe^{3+} и два дублета от Fe^{2+} . Внутренний и внешний дублеты от Fe^{3+} имеют соответственно изомерный сдвиг $\delta = 0,5$ и $0,45 \text{ мм/с}$ относительно нержавеющей стали и квадрупольное расщепление $\Delta = 0,35$ и $0,65 \text{ мм/с}$. Внутренний и внешний дублеты от Fe^{2+} имеют изомерный сдвиг $1,3 \text{ мм/с}$ и квадрупольное расщепление $2,6$ и $2,8 \text{ мм/с}$ соответственно.

Наличие двух дублетов от Fe^{2+} и двух дублетов от Fe^{3+} указывает на две позиции, занимаемые ионами железа в структуре минерала, или на два неэквивалентных положения ионов железа в пределах одной структурной позиции. Из анализа площадей, описываемых дублетами, следует, что ионы Fe^{2+} локализуются преимущественно в одной из позиций, в то время как ионы Fe^{3+} почти поровну распределены по двум позициям. Асимметричный характер дублета от Fe^{2+} указывает на элементы слоистого или цепочечного характера распределения этих ионов. Отношение $Fe^{3+}/Fe_{общ}$, оцененное по суммарным площадям от Fe^{3+} , составляет $0,52$.

Мёссбауэровский спектр Fe-шафрановскита после обработки минерала дистиллированной водой и выщелачивания Na и K (№ 5 в таблице) показан на рисунке, б. Как

¹ При этом суммарный положительный заряд катионов групп А и В, как и отрицательный заряд кремнекислородного радикала, остается неизменным, а удаленные из структуры ионы щелочных металлов взаимодействуют с водой и углекислотой атмосферного воздуха, образуя минералы группы соды [2].



Мёссбауэровские спектры исходного Fe-шафрановскита (а) и после обработки дистиллированной водой и выщелачивания Na и K (б)

видно из спектра, двухвалентного железа в минерале почти не осталось. Спектр в основном описывается двумя дублетами от Fe^{3+} разной интенсивности. Увеличение интенсивности внешнего дублета от Fe^{3+} и исчезновение более интенсивного внутреннего дублета от Fe^{2+} свидетельствуют о том, что эти дублеты принадлежат ионам Fe одной позиции. Слабые пики, наблюдаемые в обоих спектрах в диапазоне скоростей 1,7–1,9 мм/с, свидетельствуют о незначительной примеси посторонней фазы с Fe^{2+} , возможно карбонатной. Детально эти пики не расшифровывались и при анализе не учитывались.

Еще один образец железистого шафрановскита (№ 3 в таблице) исследован с целью наблюдения процесса окисления Fe^{2+} в динамике. Анализ полученных мёссбауэровских спектров показал, что отношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ в исходном образце крупностью 0,1 мм составляет 0,42. После его истирания в агатовой ступке и двухмесячной выдержки в атмосфере сухого комнатного воздуха оно повысилось до 0,48, а десятидневное пребывание растертого порошка во влажной атмосфере эксикатора увеличило это отношение до 0,57.

В результате проведенных исследований получены новые доказательства способности железосодержащего шафрановскита самопроизвольно окисляться на воздухе с переходом ионов двухвалентного железа в трехвалентную форму, что, в свою очередь, может рассматриваться как критерий вторичной природы трехвалентного состояния железа в данном минерале и как критерий правомерности представления идеализированной химической формулы Fe-шафрановскита в виде $\text{H}_6(\text{Na}, \text{K})_3(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_3 \times \text{X Si}_9 \text{O}_{27} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, в изоморфном ряду Mn-шафрановскит–Fe-шафрановскит четко различаются члены, находящиеся по разную сторону от условно разделяющей их 50%-ной границы. Это в соответствии с правилами, принятыми в КНМ ММА, является основанием для разделения ряда на два минеральных вида. Поскольку название "шафрановскит" закреплено за Mn-членами ряда, для обозначения железистого аналога шафрановскита необходимо введение другого названия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гафт М.Л., Горобец Б.С., Хомяков А.П. Люминесцентные кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные индикаторы в минералах ультраапатитовых пород // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263, № 6. С. 1445–1450.
2. Хомяков А.П., Капцов В.В., Щепочкина Н.И. и др. Явление сверхбыстрого гидролиза ультращелочных титано- и цирконосиликатов: Экспериментальная проверка // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243, № 4. С. 1028–1031.
3. Хомяков А.П., Врублевская З.В., Звягин Б.Б. и др. Шафраковскит $(\text{Na}, \text{K})_6(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1982. Ч. 111, вып. 4. С. 475–480.

УДК 549.35

С.Н. НЕНАШЕВА, Ю.С. БОРОДАЕВ, Н.Н. МОЗГОВА, А.В. СИВЦОВ,
Е.Г. РЯБЕВА

ПЕРВАЯ НАХОДКА БЕЗМЕДИСТОГО БЕНЖАМИНИТА

При исследовании обр. 47755 из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Фермана АН СССР, числившегося в каталоге ширмеритом из Колорадо, США, оказалось, что он является безмедистым бенжаминитом. Как известно, бенжаминит, открытый в 1924 г., до сих пор считался сульфовисмутитом серебра, меди и свинца. Минерал имеет сложную историю. Одно время он считался дискредитированным, затем был признан в качестве самостоятельного минерального вида вновь. История его исследования подробно описана в работе Н.Н. Мозговой [1]. Там же сведены все имеющиеся анализы этого минерала и на основе кристаллохимических данных [3] выведена общая формула минерала, отражающая его переменный состав $[(\text{Ag}_{3-y}\text{Cu}_y)_3(\text{Pb}_{ny}\text{Bi}_{7-ny})_7]_{10}\text{S}_{12}$, где y меняется от 0,34 до 1,64. Насколько известно авторам, безмедистая разновидность бенжаминита встречена в природе впервые. Диагностика проведена по данным микрозондового анализа, параметрам элементарной ячейки и порошкограммам.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Микрозондовое изучение выполнено с помощью рентгеновского микроанализатора JXA-5 при условиях: ускоряющее напряжение 25 кВ, ток зонда 5–20 нА, аналитические линии – $\text{SK}_\alpha(\text{PbS})$, $\text{AgL}_{\alpha_1}(\text{Ag})$, $\text{SbL}_{\alpha_1}(\text{Sb})$, $\text{PbM}_\alpha(\text{PbS})$, $\text{BiM}_\alpha(\text{Bi})$. В скобках указаны использованные эталоны.

На проанализированных зернах проводилось количественное определение коэффициента отражения (R) и микротвердости (H). Спектры отражения измерены на микроскоп-спектрометре МСФ-10 (420–700 нм) на участках диаметром 15 мкм. Эталон Si, объектив X 21, чувствительность порядка 18–25, ошибка – 2% относительных. Микротвердость определялась на микротвердомере ПМТ-3, тарированном по NaCl, при нагрузке 20 Г и экспозиции 15 с.

Далее из тех же зерен под микроскопом экстрагировались пробы для рентгеновского и микродифракционного изучения. Рентгеновский анализ проведен методом порошка в камере РКУ-114,6 мм с эталоном Si, Fe-излучение без фильтра. Изучение методом микродифракции электронов осуществлялось на электронном микроскопе JEM-100C с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Kevex-5100.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованный минерал был представлен тонкими прожилками и скоплениями в карбонатной породе. Под микроскопом в отраженном свете он белый со слабым двуотражением без цветного эффекта. Анизотропия сильная с изменением цвета от блекло-голубых до серых тонов. В некоторых зернах отмечаются полисинтетические пластинчатые двойники. По границам зерен и по трещинкам замещается вторичным минералом.